



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico Nacional de México
Campus Tuxtla Gutiérrez

TRABAJO PROFESIONAL

“DESARROLLO DE UNA MATRIZ
ENCAPSULANTE A BASE DE ALMIDÓN, CERA
DE CANDELILLA Y NANOPLETELETAS DE
ÓXIDO DE GRAFENO.”

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERÍA EN QUÍMICA

PRESENTA

GRISEL ALEJANDRA FIGUEROA NATAREN

Asesores

DOC. SAMUEL ENCISO SÁENZ
MC. LAYZA ALEJANDRINA ARIZMENDI GALAVIZ

ENERO 2020

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta tesis.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado para realizar mi tesis de licenciatura.
- Se agradece el apoyo parcial del proyecto CONACYT , departamento de Materiales Avanzados, para llevar a cabo éste trabajo.
- Al Dr. Carlos José Espinoza González por su apoyo incondicional, conocimientos transmitidos y buenos consejos que me ayudaron a realizar un buen proyecto de tesis.
- A la MTP. Layza Alejandrina Arizmendi Galaviz por su gran apoyo, conocimientos transmitidos y esmerada paciencia, lo cual en conjunto me ayudaron a realizar un buen trabajo de tesis.
- Al MTP. Noé Benjamín Navarro Guajardo por su gran apoyo dentro y fuera del laboratorio, sus conocimientos, que en verdad fueron de mucha ayuda.
- A la Dra. Raquel Ledezma por permitirme trabajar en las instalaciones y utilizar los equipos del Laboratorio 3 en el CIQA.
- Al Dr. Samuel Enciso Sáenz por el apoyo interno del proyecto, sus consejos y su gran conocimiento que ayudaron a la realización de mi tesis.

- Al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva por la buena ayuda en el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos adjunto al CIQA
- M.C Janett Anaid Valdez Garza por facilitar diversos materiales en el laboratorio.
- Además, se agradece enormemente el apoyo y comprensión de mi familia, en especial a mi madre y abuelos, quien, con su paciencia, consejo y persistencia, me ha motivado en creer que, con un pequeño esfuerzo, se puede sustancialmente hacer la diferencia.

Acrónimos utilizados

OGr: Óxido de grafito

GO: Óxido de grafeno

BNC's: Bio-nanocompuestos

TGA: Análisis termogravimétrico

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

NCPs: Nanocompuestos

1.- Resumen

Los nanocompuestos a base de biopolímeros están adquiriendo un gran auge tanto en la comunidad científica como tecnológica ya que, debido a su biodegradabilidad, bajo costo y renovabilidad³⁷, representan una alternativa para disminuir el uso de polímeros sintéticos y con ello un impacto favorable al medio ambiente. El uso de nanomateriales de carbono para reforzar polímeros sintéticos ha sido estudiado extensivamente y se ha demostrado que tiene propiedades novedosas a los diversos polímeros. Aunque en menor medida también se han utilizado para reforzar polímeros naturales obteniendo una mejora en las propiedades de estos biopolímeros. Con este proyecto se busca el desarrollo de matrices encapsulantes de sistemas híbridos basadas en la adición del óxido de grafeno a diferentes concentraciones, a la matriz de un polisacárido (almidón) y cera de candelilla, por medio de la tecnología de secado por atomización. El proceso empleado para la obtención de los BNCs contó de los siguientes pasos: a) pre-exfoliación del GO en agua, se prepararon suspensiones de GO/agua a las concentraciones de 3 y 1% en peso, b) adición de suspensión de GO/agua en almidón: cera y mezclado magnéticamente, con la finalidad de que las láminas de GO permanecieron exfoliadas sobre la mezcla. El objetivo del mezclado se realizó con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y finalmente se dejó gelatinizar.

La relación de estos tres compuestos otorga a la matriz una morfología esférica y hueca, esto debido a la incorporación de las nanopartículas de cera de candelilla a la matriz; así también se presentó una mayor hidrofobicidad con respecto a la matriz, esto por parte de la cera, el GO otorga buena conductividad térmica, actuando como barrera hacia la matriz.

Índice

Agradecimientos	1
Acrónimos utilizados	3
1.- Resumen	4
2.- Introducción	8
3.- Descripción de la empresa	9
4.- Planteamiento del problema	10
5.- Objetivos	11
6.- Justificación	12
7.- Hipótesis	12
8.- Marco teórico	13
8.1.- Aspectos sobre el Encapsulamiento de Compuestos.	13
8.1.1- Morfología de las microcápsulas.	13
8.1.2.- Procesos Para Preparar Microcápsulas.	14
8.1.3- Métodos de Encapsulamiento.	15
8.1.4- Encapsulamiento por Spray Drying.	18
8.1.4.1.- Etapas del proceso de secado por Atomización.	19
8.1.4.1 Principales variables del proceso de secado por atomización.	21
8.2.- Materiales de pared más utilizados en Microencapsulación por Secado por Aspersión.	22
8.2.1- Almidón.	22
8.2.1.1.- Molécula de Almidón.	22
8.2.2.- Cera de Candelilla	26
8.2.3.- Oxido de Grafeno	29
9.- Procedimiento	33
9.1.- Materiales	33
9.2.- Equipos de caracterización	33
9.2.1.- Secado por atomización o Spray Dryer	33

9.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)-----	33
9.2.3.- Poder de hinchamiento-----	34
9.2.4.- Análisis termogravimétrico (TGA)-----	34
9.3.- Preparación de muestras-----	34
9.3.1.- Preparación de las emulsiones de cera de candelilla-----	34
9.3.2.- Preparación de la mezcla almidón/cera de candelilla/GO-----	34
a) Preparación de soluciones acuosas de almidón-----	35
b) Preparación de la mezcla almidón/cera de candelilla-----	35
c) Dispersión de nanoplateletas de óxido de grafeno-----	36
d) Incorporación del GO a la mezcla almidón/nanopartículas de cera de candelilla-----	36
9.3.3.- Preparación de micropartícula sólidas con el sistema de secado por atomización (Spray Dryer)-----	37
9.4.- Caracterización de Micropartícula-----	38
9.4.1.- Morfología-----	38
9.4.2.- Poder de hinchamiento-----	38
9.4.3.- Propiedades térmicas-----	39
10.- Discusión y resultados-----	40
10.1.-Morfología de las micropartículas mediante microscopia electrónica de barrido-----	40
10.1.1.- Sistema almidón/emulsión-----	40
10.1.2.- Sistema almidón/emulsión con 3% de óxido de grafeno-----	41
10.1.3.- Sistema almidón/emulsión con 1% de óxido de grafeno-----	43
11.- Conclusiones del proyecto-----	45
12.- Fuentes de información-----	46

13.- Anexos	50
13.1.- Índice de figuras	50
13.2.- Índice de tablas	52
13.3.- Índice de ecuaciones	52

2.- Introducción

Con el paso de los años el hombre ha tratado de satisfacer cada una de sus necesidades; se ha preocupado por la mejora de productos sin tener preocupación alguna; el tiempo de vida útil (o en uso) que presentan los productos hechos a base de polímeros sintéticos, es tan corto, y el proceso de degradación tan largo, que se ha convertido en un problema ambiental global, razón por la cual los materiales poliméricos biodegradables están siendo estudiados intensivamente. Se ha generado interés por desarrollar nuevos sistemas microencapsulantes, con el objetivo de proteger productos por medio de propiedades multifuncionales mejoradas. Entre ellos se encuentran las matrices de biopolímeros que son ampliamente utilizado para desarrollar materiales amigables con el medio ambiente, y es considerado como uno de los recursos renovables que ha recibido mayor atención debido a su bajo costo, abundancia, pero su principal ventaja es que se caracterizan por ser sistemas altamente hidrofílicos. Con la necesidad de seguir mejorando y encontrando nuevos procesos que ayuden a tener tiempos de almacenamientos más duraderos, se opta por el uso de ceras poliméricas, que para sobrevivir a las duras condiciones ambientales del desierto, produce una gruesa capa de cera como protección, cuyos contiene múltiples usos en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica; además que tiene buena compatibilidad con el ambiente, siendo este uno de los requerimientos principales que debe tener una matriz de liberación lenta³⁸.

En la actualidad existe en la industria un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales que permitan el máximo desempeño con una reducción significativa en sus características, tales como volumen, peso y costo. Es por ello que suma a esto los nanocompuestos poliméricos que han cobrado una gran relevancia en diversos campos de aplicación, tales como en automóviles más ligeros y eficientes, telas y recubrimientos antimicrobianos, materiales médicos biocompatibles, y muchas otras más.

3.- Descripción de la empresa



Tiene como misión realizar actividades de investigación, docencia y servicios tecnológicos en el área de química, polímeros y disciplinas afines para contribuir al progreso del sector industrial, educativo y social, mediante la creación y transferencia de conocimiento científico y tecnológico, y la formación de capital humano especializado.

A lo largo de sus 30 años de existencia, el CIQA ha desarrollado el capital humano y estructural requerido para ofertar la cartera de servicios tecnológicos más integrada del País en el área de química, polímeros y disciplinas afines. El CIQA apoya las necesidades de innovación tecnológica y mejora continua de las empresas que integran sus mercados meta y la cadena de valor de diversos materiales poliméricos.

El CIQA cuenta con moderna infraestructura que le permite ofrecer servicios a la industria nacional, dentro del marco de avanzada tecnología. La vinculación con las empresas del sector químico y de plásticos se establece con el fin de lograr la identificación de necesidades tecnológicas para la prestación de servicios y el desarrollo y transferencia de tecnología.

- Descripción del área de trabajo del estudiante

Realizar el proyecto que tiene como nombre “Desarrollo de una matriz encapsulante a base de almidón, cera de candelilla y nanoplateletas de óxido de grafeno” en el departamento de materiales avanzados en CIQA. Manejo de equipos avanzados que requiere mi proyecto para su realización. Preparación de soluciones en el laboratorio 3 del CIQA.

4.- Planteamiento del problema

El aumento de la población a nivel mundial está provocando una serie de problemáticas que acosan constantemente el medio ambiente, dejándonos con consecuencias muy negativas, al borde de una crisis irreversible. Los materiales hechos a base de polímeros sintéticos presentan tiempos de vida útil muy cortos en sus diversas aplicaciones; pero tienen periodos de degradación tan largos que impactan negativamente al medio ambiente. De continuar así, estamos contribuyendo al deterioro eminente del planeta, por este motivo la respuesta inmediata de investigadores ha incurrido en el uso de sustancias extraídas de fuentes naturales para sustituir dichos polímeros sintéticos, en búsqueda de una solución más saludable para la humanidad. El presente estudio buscara desarrollar nuevos sistemas microencapsulantes, con el objetivo de encontrar una matriz con propiedades multifuncionales mejoradas. Entre los sistemas encapsulantes reportados, se encuentran los biopolímeros, los cuales son materiales que están siendo estudiados y aplicados áreas de importancia como la medicina, empaques, alimentos, agricultura, entre otros. Ahora bien ¿tendrá la matriz las debidas propiedades para proteger el material activo?

5.- Objetivos

- Objetivo general

Desarrollar matrices encapsulantes de biopolímeros con potencial aplicación en el microencapsulamiento de diferentes activos, mediante la tecnología de secado por atomización.

- Objetivos específicos
 - ❖ Obtener micropartículas de sistemas híbridos de almidón, nanopartículas de cera de candelilla y óxido de grafeno mediante Spray Drying.
 - ❖ Caracterizar las materias primas, mediante microscopía electrónica, poder de hinchamiento y análisis termogravimétrico.
 - ❖ Estudiar el cambio de hidrofobicidad del sistema.

6.- Justificación

Los materiales hechos a base de polímeros sintéticos presentan tiempos de vida útil muy cortos en sus diversas aplicaciones; pero tienen periodos de degradación tan largos que impactan negativamente al medio ambiente. Actualmente, la búsqueda desesperada de encontrar materiales capaces de igualar, e incluso mejorar las propiedades de los polímeros derivados del petróleo, se han incrementado notablemente, surgiendo nuevas alternativas en donde dichos materiales sean biodegradables, con lo cual se observaría una disminución de la contaminación hacia el medio ambiente. Es por ello que se está desarrollando el uso de sistemas encapsulantes con polímeros naturales que permitan liberar, conservar y proteger estos agentes activos; tales como el almidón, el cual es un material renovable, abundante, accesible y económico; y para una mayor hidrofobicidad se incorpora las nanopartículas de cera de candelilla; pero lo novedoso es el uso de materiales grafénicos como agentes de refuerzo en la matriz, ya que es un buen conductor térmico. Es por ello que se busca con este sistema que tenga las propiedades necesarias para encapsular cualquier activo, incluso, aplicarse en áreas como medicina, cosméticos, alimentos y empaque.

7.- Hipótesis

La adición de diferentes concentraciones de óxido de grafeno en matriz de almidón y nanopartículas de cera de candelilla y su posterior procesamiento mediante la tecnología de secado por atomización, permitirá obtener micropartículas con propiedades multifuncionales mejoradas como hidrofobicidad y térmicas útiles para su aplicación como matrices novedosas en el encapsulamiento de agentes activos.

8.- Marco teórico

La demanda de alimentos y productos agrícolas está sufriendo cambios sin precedentes. El proceso general de industrialización, con su consecuente urbanización, impulsa y retroalimenta el crecimiento de la agroindustria, cosmética, farmacéutica, biomédica entre otras. Sin embargo, debido a las grandes alteraciones de determinados compuestos no se hace el buen aprovechamiento de los mismos. En busca de que los productos tengan una vida más larga, se han encontrado diversas tecnologías para incorporar aditivos, estos proporcionan grandes ventajas como, protección a la intemperie, bajo costo, rendimiento etc.

8.1.- Aspectos sobre el Encapsulamiento de Compuestos.

El Microencapsulamiento es un proceso en donde pequeñas partículas que contienen un agente activo, son rodeadas por un recubrimiento a base de un material diferente al agente activo, éste, forma una cápsula, y ayuda a una disminución en la tasa de liberación de estos agentes². Una gran variedad de partículas han sido objeto de estudio en el campo del Microencapsulamiento, donde entre lo más comunes tenemos a los adhesivos, agroquímicos, sabores, enzimas activas, fármacos, fragancias, etc. La mayoría de los materiales encapsulantes son polímeros orgánicos, de igual manera se han utilizado lípidos y sus derivados.³²

8.1.1- Morfología de las microcápsulas.

La morfología de las Microcápsulas depende principalmente del agente activo y del proceso de deposición de la capa. Algunas de las siguientes morfologías que se pueden obtener suelen ser las más importantes⁸ (figura 1).

- a) *Mononuclear*: las microcápsulas se encuentran envueltas por una fina película del material de recubrimiento (agente activo).
- b) *Polinuclear*: las Microcápsulas contienen muchos núcleos rodeados de una misma capa.
- c) *Encapsulamiento en una matriz*: El material activo se encuentra altamente disperso en la matriz polimérica.

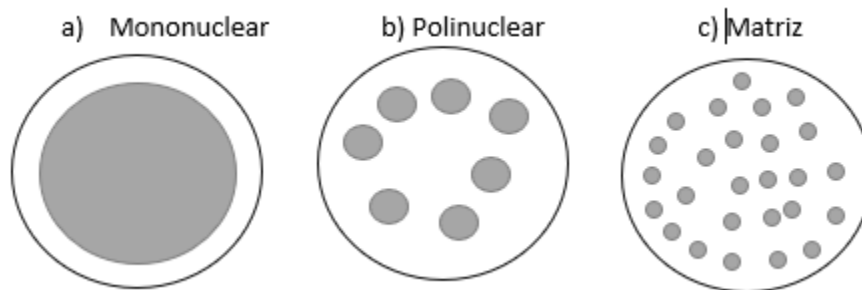


Figura 1. Tipos de Microencapsulados

La aplicación del Microencapsulado esta usualmente definido por la permeabilidad, donde las paredes son permeables y permiten la liberación prolongada de los agentes activos al ambiente.

8.1.2.- Procesos Para Preparar Microcápsulas.

Como visión general de la microencapsulación, existen algunos tipos de procesos que están basados en fenómenos físicos, otros usan reacciones químicas de polimerización para producir la pared de la cápsula, y por otra parte están los que relacionan los métodos físicos y químicos. Existen muchos tipos de Microencapsulación y se van a clasificar de acuerdo con la bibliografía consultada en dos grupos;³³ de *Tipo A*, basados en procesos químicos: *coacervación compleja*, *polímero-polímero incompatible*, y *proceso de inyección sumergido* y de *Tipo B*, basado en procesos físicos: *Secado por atomización (spray drying)*, *enfriamiento tras atomización (spray chilling)*, *recubrimiento en lecho fluidizado*, *disco giratorio con orificios múltiples entre otros*.

8.1.3- Métodos de Encapsulamiento.

Una de las alternativas más viables para aprovechar recursos y a su vez aumentar la protección de productos ha sido por la tecnología de Microencapsulamiento, hablándose de escalabilidad y aplicabilidad. Es posible bajo diferentes metodologías, el obtener microcápsulas de morfología esférica o irregulares, utilizando diferentes matrices encapsulantes, ya sean de origen inorgánico u orgánico. Entre los polímeros más utilizados están el poli (etilenglicol), poli-metacrilatos, poliestirenos, celulosa, poli-láctidas, poli(láctida-co-glicolicos, gelatinas, polisacáridos variados, gomas y ceras.

Las técnicas más populares usadas en el desarrollo de Microencapsulados son: *coacervación, evaporación de solventes, liposomas, spray chilling*²⁰ *y spray drying* siendo esta ultima la utilizada en este proyecto. (figura 2).

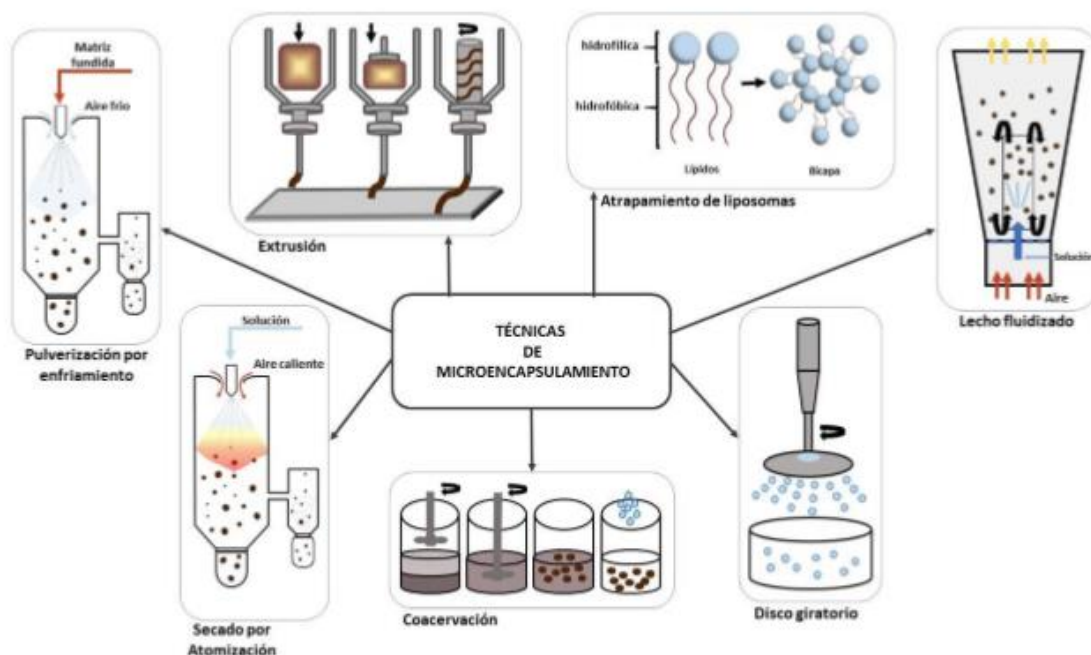


Figura 2. Tecnologías para el Microencapsulamiento de agentes activos.

Generalmente el método depende de la naturaleza del material a encapsular y del material encapsulante. A continuación, se describen algunos de los métodos más utilizados en la microencapsulación.

Tipo A Basados En Procesos Químicos.

A) Coacervación/separación de fases: En esta técnica, el Microencapsulamiento se lleva a cabo preparando una solución polimérica en la cual el agente a encapsular es dispersado, y donde se requiere el uso de un estabilizador adecuado. El polímero de recubrimiento es inducido a la separación mediante la adición de Polímeros, este hace cambios disminuyendo la temperatura, cambiando el pH, entre otros. Es esencial que estos cambios ocasionen que el polímero salga de la solución y forme agregados alrededor del agente a encapsular para formar una pared continua encapsulante. La coacervación del polímero puede ser reconocida mediante la aparición de turbidez, gotas, o la separación de la solución en dos capas, que contienen una alta y baja concentración de polímero¹. Esta técnica se usa principalmente para encapsular aceites de sabor.

Tipo B Basados En Procesos Físicos

B) Entrecruzamiento en suspensión: la formación de las microcápsulas ocurre a través de la dispersión de una solución polimérica acuosa que contiene al agente a encapsular en un solvente orgánico inmiscible en forma de pequeñas gotas. El medio de suspensión contiene un estabilizador adecuado para mantener la individualidad de las gotas. En seguida, las gotas son entrecruzadas covalentemente y son convertidas en las correspondientes microcápsulas. El proceso de entrecruzamiento es realizado térmicamente a una temperatura mayor a 500°C o mediante el uso de un agente entrecruzante²⁵.

C) Recubrimiento en cama de lecho fluidizado: En esta técnica, partículas sólidas son suspendidas en un chorro de aire y cubiertas mediante el espiado de un material líquido. Las cápsulas son transportadas a un área donde el recubrimiento solidifica mediante enfriado o por vaporización de solvente. El proceso (suspensión, espiado y enfriado) es repetido hasta que se logra el espesor requerido en las paredes de la microcápsula. Este método está restringido a agentes a encapsular sólidos³. La tecnología de lecho fluidizado es una forma muy eficiente de aplicar una capa uniforme de material de cubierta sobre partículas sólidas. Curiosamente, esta tecnología de lecho fluidizado es una de las pocas tecnologías avanzadas capaces

de recubrir partículas con cualquier tipo de material de cubierta. Por lo tanto, las posibilidades de liberación controlada son considerablemente más versátiles con la tecnología de lecho fluidizado que con cualquier otra tecnología.

D) Encapsulamiento por Spray Chilling: Consiste en la atomización de una suspensión, solución o emulsión de un agente activo o aditivo ya sea en estado líquido o sólido en una matriz fundida, su temperatura debe estar por debajo del punto de solidificación de la matriz²². Produce microesferas tipo matriz, las cuales tienen una apariencia densa y de geometría esférica, permite que se formen gotas pequeñas, que se solidifican y forman la micropartícula en forma de polvos con tamaño que oscilan entre 1 a 500 micras, conteniendo los aditivos encapsulados. Entre las variables más importantes para la obtención de las características adecuadas en el encapsulamiento están la baja viscosidad del material encapsulante y la alta velocidad de atomización. El desempeño del Spray Chilling depende estrictamente de la eficiencia de la atomización de la mezcla fundida²⁰.

La figura 3. presenta un esquema típico de la configuración de un equipo utilizado en Spray Chilling.

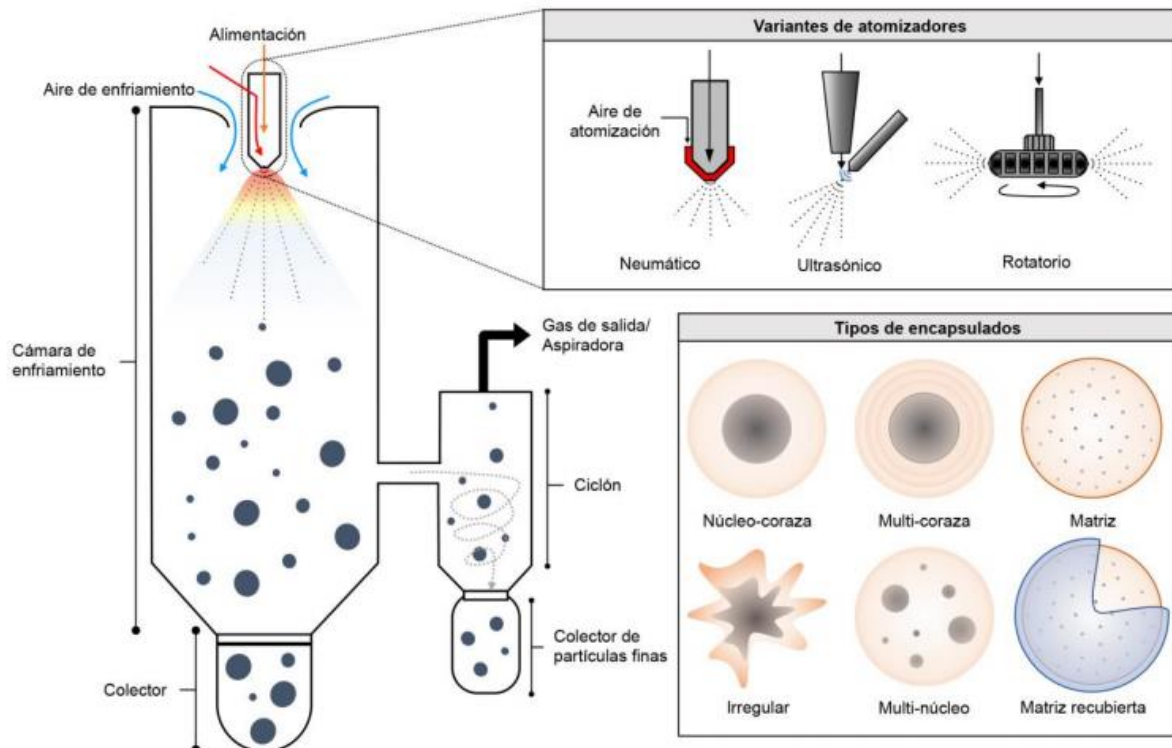


Figura 3. Esquema de una configuración típica de un equipo de Spray Chilling con distintas variantes de atomizadores y distintos tipos de encapsulados⁴

Con el paso de los años, esta técnica se ha ido perfeccionando y se han llegado a fabricar microcápsulas a base de lípidos, logrando una gran eficiencia en la microencapsulación y un alto nivel de retención de vitaminas y antioxidantes², esto en cuanto a aplicaciones alimenticias. La tecnología de Spray Chilling tiene la ventaja de no requerir el uso de solventes, además de no requerir la aplicación de altas temperaturas²⁰.

8.1.4- Encapsulamiento por Spray Drying.

Aunque la mayoría de las veces se considera como un proceso de deshidratación, el secado por pulverización se puede utilizar para encapsular material activo dentro de una matriz protectora formada a partir de un polímero o material fundido¹⁶. La técnica tiene muchas ventajas ya que, tiene un proceso rápido, reproducible y escalable para la producción de polvos secos a partir de un material fluido, el cual a través de una boquilla es atomizado hacia un medio de aire de secado a alta temperatura³⁰. El esquema de la configuración y procesos principales de la técnica de Spray Drying se presenta en la figura 4.

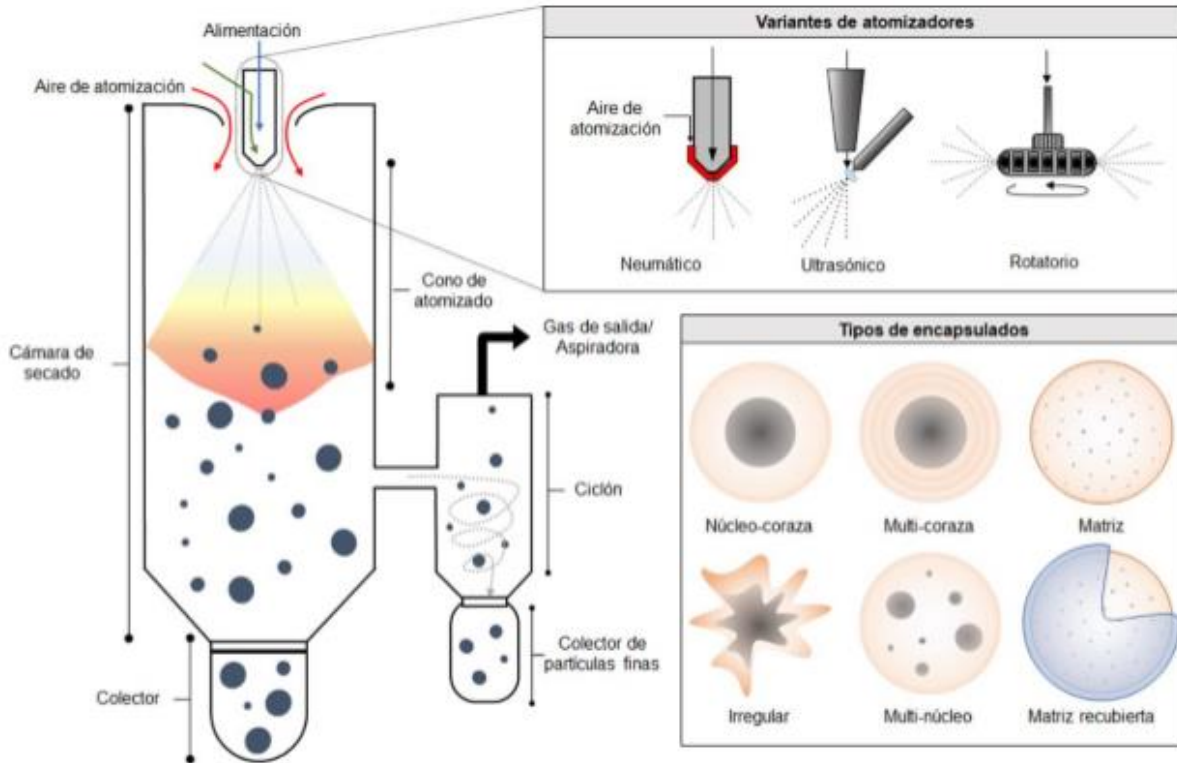


Figura 4. Esquema de una configuración típica de equipo para el proceso de Spray Drying⁴

Los tipos de morfologías que se pueden presentar tras la formación de la partícula, son desde esféricas hasta partículas cóncavas del tipo colapsada, dependiendo de la viscosidad de la solución, la velocidad de alimentación, temperatura, concentración, presión del gas de atomizado y flujo de gas.

8.1.4.1.- Etapas del proceso de secado por Atomización.

a) *Atomización*: operación más importante del proceso de secado, pudiendo emplearse diferentes formas de energía para dispersar un líquido en partículas finas. Lo más importante de este proceso es crear una superficie de transferencia de calor entre el aire seco y el líquido, para optimizar las transferencias de calor y masa. La selección del tipo de atomizador depende de la naturaleza, de la cantidad de alimentación y de las características deseadas del producto secado. Cuanto más alta es la energía para la dispersión, más pequeñas son las gotitas generadas¹⁸.

b) *Mezcla del aerosol-aire y evaporación de la humedad del producto*: Los equipos comúnmente utilizados en la industria para el secado presentan un compartimento normalmente con forma de cilindro, encargado de llevar a cabo el secado del

producto eliminando el disolvente, el paso de la corriente de aire y partículas finas al siguiente compartimento para la separación de las partículas secas. La forma del cilindro depende del tipo de atomizador empleado ya que tiene una importante relación con el ángulo del aerosol, donde éste determina la trayectoria de las gotitas y por lo tanto el diámetro y la altura del compartimento de secado.

Podemos distinguir tres posibilidades en el secado por atomización (figura 5)

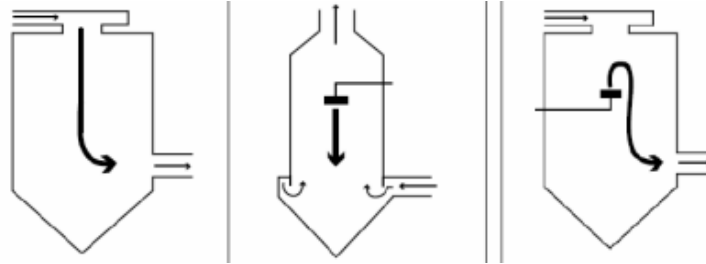


Figura 5. Tipos de flujo por orden; flujo Co-corriente, Contracorriente, y Combinado¹².

Flujo co-corriente: El material se atomiza en la misma dirección con la que el flujo de aire caliente pasa por el aparato. Al entrar con aire caliente, las gotas tienen el mayor contenido en humedad. La temperatura de entrada del aire caliente puede variar dependiendo el sistema, el producto se trata con cuidado debido a la rápida vaporización.

Flujo contracorriente: El material se atomiza en dirección opuesta al flujo de aire caliente. En este caso el aire caliente va hacia arriba y el producto cae aumentando mucho su temperatura y eliminando la humedad residual.

Flujo combinado: Aquí se unen ambos métodos de atomización. El producto se atomiza hacia arriba y solo permanece en la zona de aire caliente por un tiempo corto para eliminar la humedad residual. Entonces la gravedad lleva al producto a la zona más fría.

c) Separación del producto seco del aire de la salida: En esta fase por medio de un Ciclón, se produce el paso de las partículas y el aire que las acompaña (figura 6). Dentro del mismo la fuerza centrífuga se emplea para mover las partículas hacia la pared y las separa del aire alrededor del eje. El aire y las partículas avanzan formando un espiral hacia abajo del Ciclón, de acuerdo con las fuerzas de inercia,

las partículas se separan del aire al chocar con la pared del Ciclón. Estos Ciclones tienen un vaso colector en su parte inferior que recibe dichas partículas, y por la parte superior del ciclón sale el flujo de aire limpio.

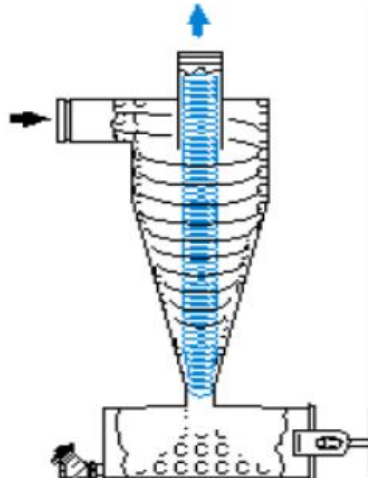


Figura 6. Esquema de un ciclón utilizado para la separación de partículas¹²

8.1.4.1 Principales variables del proceso de secado por atomización.

a) Caudal del líquido de entrada: El caudal de entrada del líquido a atomizar se regula por medio de una bomba peristáltica. Este caudal afecta a la atomización.

b) Caudal de aire de atomización: Este aire es suministrado por un compresor, y el caudal se regula atendiendo a la lectura de un rotámetro que nos indicará el caudal de aire utilizado para el atomizado. Afecta a la atomización.

c) Temperatura y humedad del aire de entrada al cilindro de atomización: Esta temperatura se puede controlar mediante la resistencia eléctrica del equipo.

d) Caudal de aire de secado: El caudal de aire de secado indica el aire que entra en el cilindro de pulverización para realizar el secado.

Las condiciones utilizadas para el secado por atomización acabadas de mencionar, van a influenciar sin lugar a dudas las características del producto en polvo obtenido: *Humedad final del producto, Rendimiento de producción, Temperatura de salida, Tamaño de partícula.*

8.2.- Materiales de pared más utilizados en Microencapsulación por Secado por Aspersión.

Los encapsulantes o materiales formadores de pared más utilizados cuando se seca una emulsión sencilla por secado por aspersión comúnmente han sido: Polisacáridos (almidón y derivados, maltodextrinas, jarabes de maíz, ciclodextrinas, carboximetilcelulosa y derivados); gomas (arábica, mezquite y alginato de sodio); lípidos (ceras, parafinas, grasas) y proteínas (gelatina, proteína de soya, caseinatos, suero de leche, zeína). Desde luego que el tipo de material encapsulante tendrá influencia en la estabilidad de la emulsión antes de secar, en el tamaño de partícula, en las propiedades de flujo, en las mecánicas y en la vida útil del material deshidratado.

8.2.1- Almidón.

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por plantas superiores sustituyendo una fuente de energía esencial para muchos organismos¹⁰. El almidón ha sido ampliamente utilizado en alimentos, químicos, textiles, fabricación de papel, medicina y muchas otras industrias porque es biodegradable, proviene de fuentes renovables y es comparado con otros productos orgánicos muy barato

El almidón puede ser aislado de diferentes plantas, como los granos de cereales, tubérculos, frutas y semillas, contiene propiedades únicas, de adhesión, gelatinización, retrogradación, sin mencionar algunas; debido a estas propiedades, productos derivados del almidón son altamente utilizados en las industrias de alimentos las cuales es utilizado como ingrediente importante para proporcionar volumen y cuerpo, así como mejorar la textura.

Entre los materiales de pared de uso frecuente para la microencapsulación, el almidón presenta algunas ventajas, ya que es económico, disponible en grandes cantidades, renovable, completamente biodegradable, de calidad alimentaria y se puede modificar fácilmente¹³ entre otros.

8.2.1.1.- Molécula de Almidón.

Los gránulos de almidón natural, contienen dos tipos principales de polisacáridos, la amilosa considerada como amorfa y la amilopectina que es cristalina; donde la

mayoría de almidones contienen un 25 % de amilosa (compuesta de cadena largas) y 75 % de amilopectina (compuesta de un gran número de cadenas más cortas que están unidas en su parte final de un enlace (1-6)³⁵. Ambos son polímeros formados por α -D-glucosa unidas por enlaces (1-4) en las cadenas más largas (figura 7.). En la amilopectina, unidades de cadenas cortas están agrupadas, y las unidades de los grupos se encuentran interconectadas por cadenas más largas que serían la amilosa.

Los Granulo de almidón al producirse presentan diversos tamaños y formas como esferas, elipsoides, polígonos, etc. La mayoría de los gránulos de almidón están formados por la alternancia de estructuras amorfas y cristalinas, donde estas estructuras reciben el nombre de "anillos de crecimiento."²³

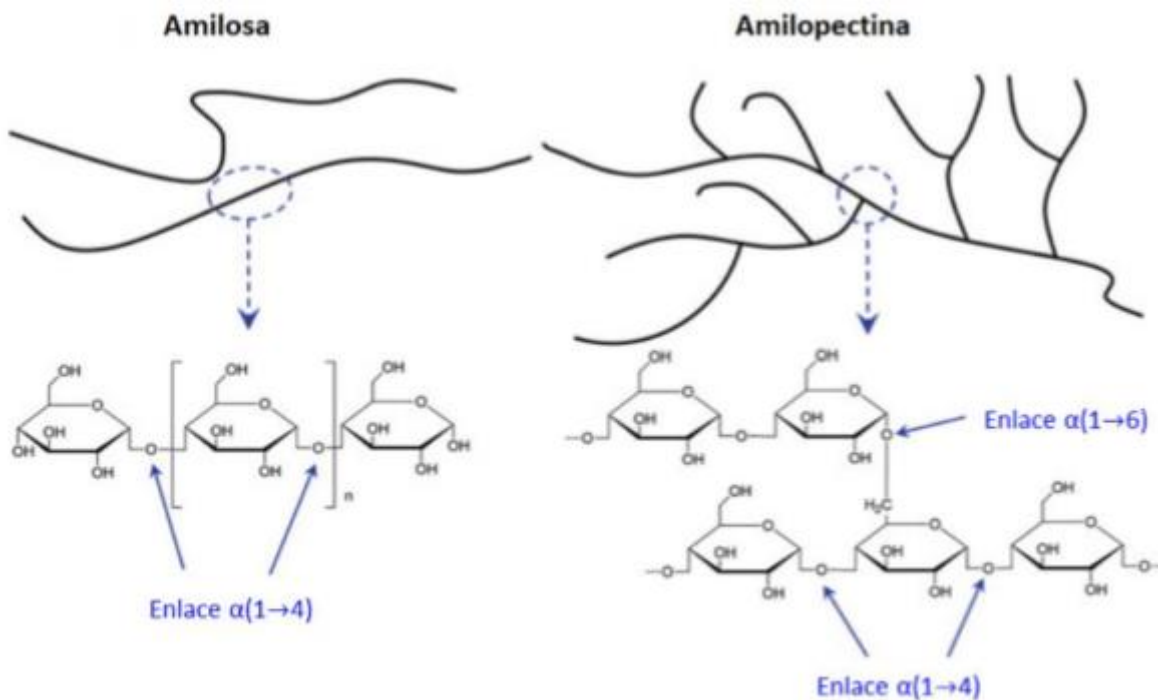


Figura 7. Estructura del almidón³⁵

La columna vertebral de almidón presenta numerosos grupos 'OH' (hidroxilo) que se proyecta en el espacio circundante; estos grupos tienen una afinidad particular por otros grupos hidroxilo y sirven como una fuerza impulsora; esto ayuda a distribuir de una manera ordenada cadenas de almidón a través de enlaces de

hidrógeno. Las regiones cristalinas se depositan en los gránulos donde se produce dicho orden, las cuales le dan al gránulo su estructura. En el caso de las regiones amorfas se ubican en el resto de las regiones desordenadas del almidón. Bajo el microscopio, los gránulos de almidón iluminado con luz polarizada, muestran un patrón característico denominado "Cruz de Malta". Este fenómeno también se conoce como birrefringencia²¹.

El almidón presenta tres comportamientos característicos; la gelatinización, gelación y la retrogradación esto en presencia de agua. Estos fenómenos se ven directamente correlacionados con la concentración, configuración y conformación de las moléculas de amilosa y amilopectina presentes. (figura 8).

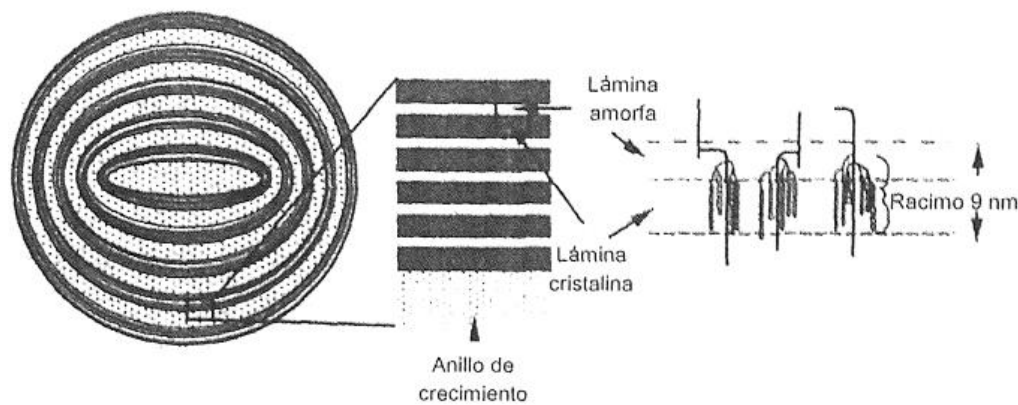


Figura 8. Representación esquemática del gránulo de almidón

En la *gelatinización*, es una transición de un estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe calor. Es decir, en esta parte se transforman los gránulos de almidón insolubles en una solución de las moléculas constituyentes en forma individual. Posteriormente estos gránulos se rompen, la viscosidad se reduce hasta alcanzar un valor estable en el que se genera un gel, este proceso se conoce como *gelación* y puede ser caracterizado como un desarrollo por el cual se dispersaron las moléculas de almidón en un medio acuoso y comienzan a asociarse formando así estructuras de redes tridimensionales. En la *retrogradación* se define como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de

amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan de forma paralela y reaccionan entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus múltiples grupos hidroxilo; esto se puede efectuar por diversas rutas, de acuerdo con la concentración y la temperatura del sistema.

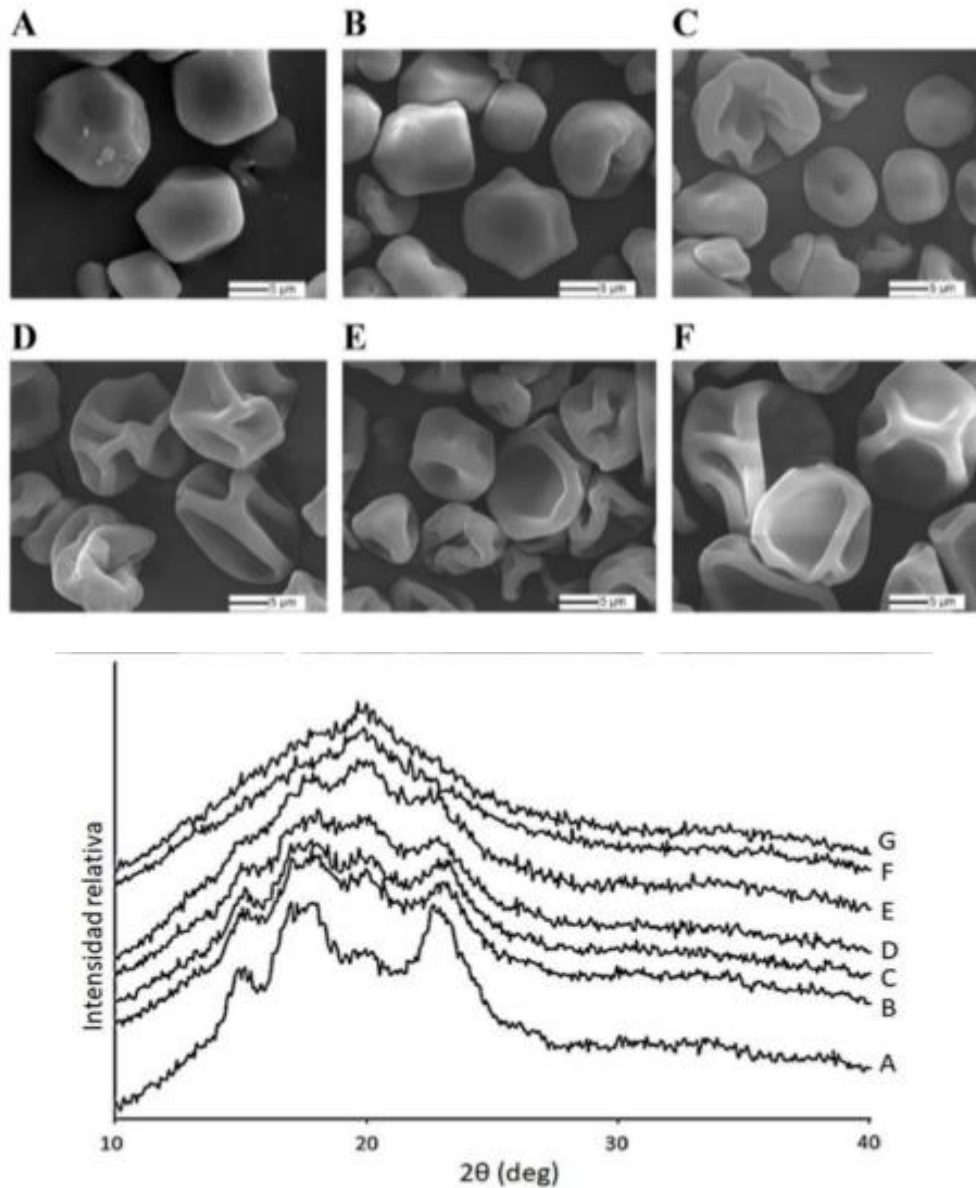


Figura 9. Comportamiento morfológico y cristalino del almidón al ser solubilizado a diferentes temperaturas con un posterior atomizado a) almidón nativo, temperatura de solubilización de b) 64, c) 66, d) 68, e) 69, f) 70 y g) 72 °C⁷ (adaptada).

Fu y colaboradores estudiaron los cambios morfológicos y cristalinos en partículas obtenidas por la tecnología de Spray Drying, variando un tratamiento de gelatinización previa al atomizado. Con ello, se observa un cambio en la

cristalización del almidón, perdiéndose los picos de difracción de rayos de 15, 17, 18 y 23° en 2θ

Así también, identificaron que la gelatinización en el almidón por medio del poder de hinchamiento ayuda a la capacidad de absorción de agua de las micropartículas, lo cual se correlaciona con la pérdida de la fase cristalina⁷.

8.2.2.- Cera de Candelilla

En la actualidad después de tantos estudios, se han llegado a identificar biopolímeros con propiedades diferentes a las de los polisacáridos, de igual manera tienen una importante hidrofobicidad, un rango de fusión bien establecido, así como una considerable cristalinidad que facilita su aplicación en el área alimenticia, farmacéutica, cosméticos, entre otras^{22, 14}.

La cera de candelilla se extrae tradicionalmente de la planta *Euphorbia antisiphilitica*, comúnmente conocida como Candelilla. La planta presenta tallos alargados y erectos de color verde (figura 10.), y para la protección contra el clima seco del desierto principalmente de Coahuila y Chihuahua²² en su parte externa produce un material ceroso, reduciendo la pérdida excesiva de agua. Los procesos para cosechar y extraer la cera de Candelilla hoy en día siguen siendo rústicos, ya que aproximadamente 3500 hogares rurales en el noreste de México cortan las plantas no cultivadas de las tierras silvestres y luego preparan un aislado crudo llamado "cerote" hirviéndolos en agua caliente con ácido cítrico. Tiene un punto de fusión en el rango de 69–73 ° C, con una composición química formada principalmente por n-alcanos impares (C29 a C33), ésteres de cera, ésteres ácidos, alcoholes secundarios en cadenas de carbono pares (C28 a C34), ácidos libres, alcoholes libres, esteroides, resinas y minerales. Por todas estas extracciones se deben realizarse varios esfuerzos hacia la reforestación de las plantas, las mejoras en el rendimiento de cera y el desarrollo de materiales avanzados para nuevas aplicaciones.



Figura 10. Planta de candelilla (*Euphorbia antisyphilitica*).¹⁹

La cera se obtiene de la parte aérea de la planta; primero la hierba es secada, posteriormente es hervida en agua y la cera es desnatada mediante decantación. La cera cruda de color café es refinada¹⁹, así como el agua, presenta alta insolubilidad en medios acuosos, baja permeabilidad selectiva al oxígeno y al dióxido de carbono. Su punto de fusión oscila entre 68 y 72°C, dependiendo de la edad de la planta, estas propiedades varían.

La estructura cristalina de las ceras de las plantas determina la morfología de las ceras epicuticulares, la forma de ciertos tipos de ceras indica cierto orden regular cristalino¹⁶. Normalmente, las moléculas de cadena larga de las ceras se arreglan paralelamente y forman una estructura de capas, con un espesor de cada capa igual a la longitud de las moléculas como de demuestra en la figura 11.

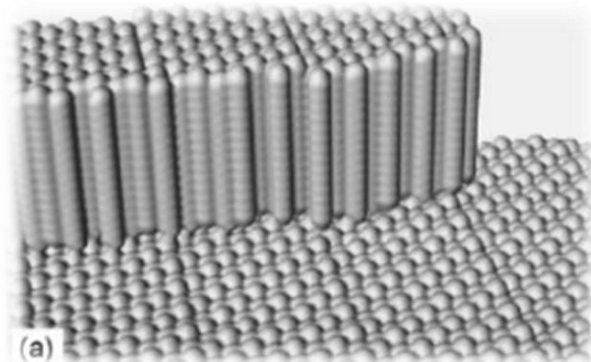


Figura 11. a) Modelo de una capa sencilla de moléculas de cera, el espesor de la capa es igual a la longitud de cada molécula.

Diversos estudios en ceras de plantas han llevado a un modelo que describe la constitución de las ceras por una parte amorfa y una cristalina. Pueden existir distintos tipos de desórdenes, dependiendo de la distribución de longitud de cadenas, grupos funcionales, condiciones de cristalización y concentración de los principales componentes de la cera¹⁹.

En cuanto a las aplicaciones de esta Cera, La revista Nature Magazine publicó en 1941 un artículo de John Whitaker, donde esta planta era probablemente el material con el mayor número de aplicaciones comerciales, actualmente utilizada en más de 20 industrias distintas en todo el mundo, principalmente en los Estados Unidos, la Unión Europea y Japón. La cera de Candelilla es reconocida por la Administración de GRAS, (Generally Recognized As Safe) para su aplicación en la industria alimenticia, por lo cual es ampliamente utilizada en diversos sectores del ramo. En la industria de los cosméticos, dadas sus propiedades protectoras, la cera de Candelilla es indispensable para una gama importante de formulaciones utilizadas en la fabricación de lápices labiales, cremas corporales y preparaciones para el cabello.

Se suma otra aplicación más pero ahora en el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en donde investigadores del grupo Sonomimetikos del Departamento de Materiales Avanzados se ha reportado a la cera de Candelilla como matriz de encapsulamiento de fertilizantes base fósforo. La tecnología utilizada fue pulverización en frío (Spray Chilling) donde obtuvieron micropartículas tipo matriz con una eficiencia de encapsulamiento cercana al 100%¹⁹ (figura 11). Por lo pronto este único reporte realizado, se ha tenido como evidencia de la cera de Candelilla como matriz de encapsulamiento mediante un proceso de atomización.

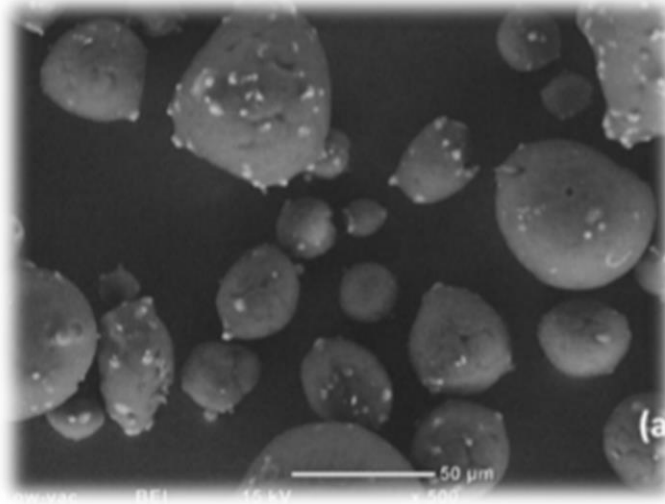


Figura 12. Sistemas Microencapsulados de fosfato monoamónico (MAP) con cera de candelilla utilizando la tecnología de Spray Chilling a) micrografía con un tamaño promedio de 45 µm (fracción cámara)¹⁹.

Es por ello que se requiere estudiar nuevas estrategias de uso de la cera de Candelilla como matriz de encapsulamiento por medio de las tecnológicas de atomizado.

8.2.3.- Oxido de Grafeno

En la actualidad existe en la industria un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales que permitan el máximo desempeño con una reducción significativa en sus características, entre ellas volumen, peso y costo. La preparación de los nanocompuestos poliméricos posee gran importancia en el desempeño para las diferentes aplicaciones, una de ellas la Microencapsulación. Los materiales con estructuras de carbono son candidatos importantes a cubrir esta necesidad, poseen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. La preparación involucra aspectos importantes tales como la funcionalidad de la nanopartícula, las interacciones polímero-nanopartícula, y la dispersión de esta última en la matriz polimérica.

El término grafeno apareció por primera vez en 1987 con la finalidad de describir las hojas individuales de grafito. Químicamente, el óxido de grafeno es muy similar al óxido de grafito, pero estructuralmente es diferente, tiene una estructura nanométrica bidimensional ligeramente plana, de un átomo de espesor, compuesta

principalmente por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 , densamente empaquetados en un arreglo hexagonal²⁴ (figura 13).El óxido de grafeno en lugar de conservar una estructura de capas apiladas como el óxido de grafito, el material se exfolia en monocapa o se apila pocas capas.³⁶

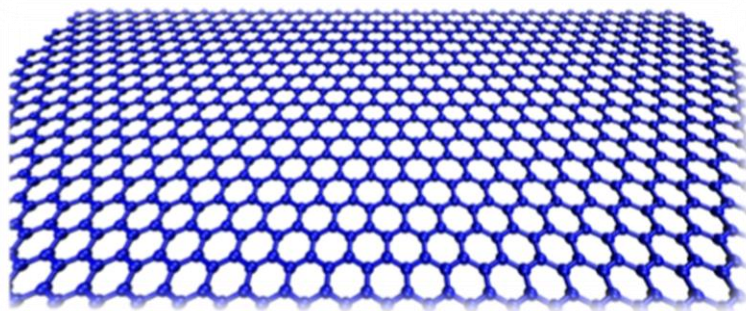


Figura 13. Representación de la estructura bidimensional del grafeno.

Básicamente hay dos métodos para la preparación de grafeno: Bottomup y el Top-down. En el Bottom-up se crece una monocapa de grafeno directamente sobre la superficie de un sustrato ya sea por el crecimiento epitaxial o mediante la deposición química en fase vapor, en cambio en Top-down se pueden separar capas individuales de un cristal de grafito ya sea por exfoliación: micromecánica, tratamiento por ultrasonido en solventes orgánicos y por compuestos intercalados de grafito (GIC), o por oxidación-reducción química.

El OGF es un material hidrófilo debido a la alta afinidad que poseen los grupos funcionales con las moléculas de agua, por lo que puede ser suspendido y fácilmente manejable en este estado. Existen diferentes métodos para la obtención de óxido de grafeno. Brodie, Staudenmaier y Hummers-Offeman desarrollaron el proceso de oxidación permite la introducción de grupos funcionales, como grupos epóxidos e hidroxilos, en el plano basal de las láminas de grafito, y grupos carboxilos en las orillas de las láminas. La oxidación del grafito genera un cambio en la estructura electrónica de los átomos de carbono de la red, donde la configuración de hibridación sp^2 , pasa a una sp^3 , modificando el carácter hidrofóbico a hidrofílico. Este cambio facilita la dispersión de las láminas del GO en medios acuosos manteniendo dispersiones estables por largos tiempos.

En los últimos años ha existido un intenso debate acerca de la estructura química del OGf (figura 14) y aún hasta la fecha no hay un consenso sobre su estructura precisa. Las principales razones se atribuyen a la complejidad que presenta el material, a la variabilidad de la muestra debido a su carácter amorfo, y a su composición atómica no estequiométrica.

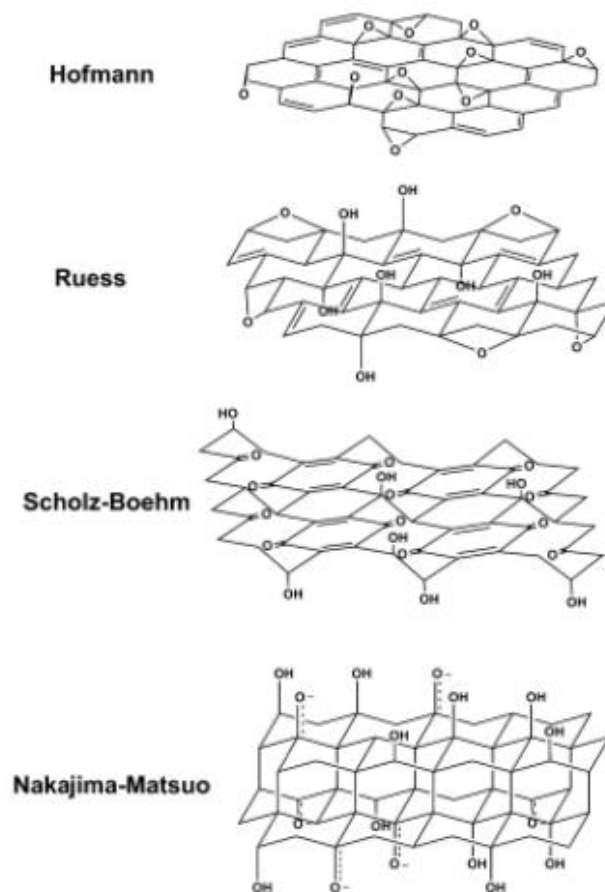


Figura 14. Modelos estructurales propuestos del OGf.²⁶

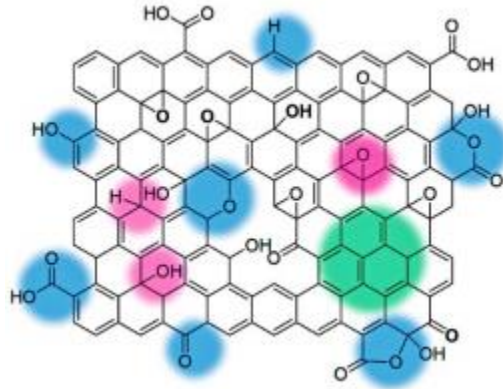


Figura 15. Estructura propuesta de GO basada en el modelo de Lerf-Klinowski. Grupos hidroxilo y epóxido en rosado, funcionalidades de oxígeno en azul y dominios aromáticos en verde³¹.

Debido a esto último, es que actualmente no existe un modelo estructural del GO que tenga apoyo unánime. A pesar de lo anterior, el modelo de Lerf-Klinowski (figura 15) es el más aceptado y señala que este material posee dos regiones: una con átomos de carbono altamente oxigenados en que predomina la hibridación Sp^3 y otra con átomos de carbono levemente funcionando con hibridación Sp^2 .

Una de la mejora en sus propiedades puede visualizarse en el área biológica donde por medio de muchos estudios han demostrado que las nanopartículas de tamaño inferior a una micra tienen más ventajas en cuanto a la administración de fármacos. Se ha propuesto el uso del grafeno como sustrato ideal para la dispersión de nanopartículas debido a su gran relación área - superficie por unidad de masa y a su estabilidad a altas temperaturas¹⁵. Otras formas de grafeno como el oxidado también exhiben estas ventajas para la deposición de nanopartículas. También se ha estudiado la decoración de nanopartículas de óxido de grafeno para desarrollar³⁵ nuevos sistemas catalíticos y foto catalíticos, sensores de gas, baterías, electrodos conductores transparentes, eliminación de metales pesados en medios acuosos, entre otros.

A fin de aprovechar todas las ventajas de todos los materiales es muy importante un adecuado control tanto de su síntesis, funcionalización y en algunos casos su manera dispersión.

9.- Procedimiento

En este capítulo se describen los materiales utilizados, la metodología seguida para los experimentos y los equipos de caracterización empleados en el presente proyecto.

9.1.- Materiales

- Cera de Candelilla refinada en forma de pastillas (7833– Candelilla Real® refinada) provista por Multiceras S.A. de C.V. (México).
- Surfacta
- nte Tween 60® (9005-67-8) proporcionado por Sigma–Aldrich (USA).
- Almidón de maíz en polvo modificado por hidrólisis con ácidos fuertes (8950– lot#S1619204) proporcionado por Grain Processing Corp. (USA).
- Nanoplateletas de Óxido de grafeno adquirido por xGnP® Graphene Nanoplatelets – Grade R Shanghai City, China.

9.2.- Equipos de caracterización

A continuación, se describen los equipos de caracterización utilizados, los cuales se encuentran en el Departamento de Materiales Avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

9.2.1.- Secado por atomización o Spray Dryer

El secado por atomización tiene la capacidad de convertir un producto líquido, en un polvo seco en una única etapa³⁰. El equipo manejado en este proyecto es marca Büchi modelo B-290.

9.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes de alta resolución para conocer la morfología, el tamaño y la superficie de una muestra. El SEM utilizado es marca JEOL modelo JCM – 6000.

9.2.3.- Poder de hinchamiento

Para conocer la hidrofobicidad de las micropartículas se utiliza un agitador planetario, una centrifuga y un liofilizador (equipo Labconco Freeze Dry System/Freezone 4.5) para retirar toda la fracción de agua de la muestra.

9.2.4.- Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realiza elevando gradualmente la temperatura de una muestra a medida que su peso se mide en una balanza analítica (Estabilidad térmica). Se cuenta con el equipo marca TA Instruments, modelo TGA Q – 500.

9.3.- Preparación de muestras

9.3.1.- Preparación de las emulsiones de cera de candelilla

Para la obtención de nanopartículas de cera de candelilla, primeramente, se pesan la cera de candelilla y el Tween 60 (surfactante) en una proporción de 6.3 gr cada uno, se colocan en un vaso enchaquetado conectado a un baño de recirculación fijado a una temperatura de 93°C y se agita magnéticamente. Una vez fundida la cera, se agregan 197.4 gr de agua desionizada a 92°C con una bomba peristáltica a una velocidad de 2 mL/min, manteniendo la agitación magnética para promover la emulsificación. Después de terminar la adición de agua y obtener la emulsión, ésta se transfiere mediante una bomba peristáltica (~10 mL/min) a un vaso colocado en un baño de hielos (10°C) y bajo agitación magnética, para enfriar súbitamente, solidificar la cera y así obtener las nanopartículas de cera. Al término de la transferencia, se afora a 210 mL con agua desionizada y se obtiene una emulsión de nanopartículas de cera de candelilla en un medio acuoso con una concentración de 3% en peso.

9.3.2.- Preparación de la mezcla almidón/cera de candelilla/GO

Se prepararon sistemas en los que se mezclaron almidón/cera/GO con cantidades que se representan en la Tabla 1 con dos concentraciones de nanoplateletas de óxido de grafito, a 1 y 3% en peso sólido.

Tabla 1. Proporciones utilizadas para el sistema almidón/cera/GO

Sistemas	Descripción		Almidón (gr)	Emulsión (mL)	H ₂ O Dz (mL)	GO (gr)
	% en peso sólido almidón/cera 80:20	% en peso sólido GO				
AC:99-GO:1	97	3	12.6	105	252.4	0.16
AC:97-GO:3	99	1	12.6	105	252.4	0.49

A continuación, se describen detalladamente los procedimientos utilizados para cada una de las soluciones y mezclas preparadas para obtener los sistemas propuestos.

a) Preparación de soluciones acuosas de almidón

Inicialmente, para la preparación de la solución de almidón se miden 252.4 mL de agua desionizada, en seguida se vierten 12.6 gr de almidón y se mantienen con agitación magnética durante 10 min para dispersar el almidón. Las cantidades correspondientes de agua desionizada y almidón fueron calculadas para que la concentración de almidón en el sistema final a atomizar (es decir, después de agregar otros componentes) sea de 3% en peso. Transcurrido ese tiempo, se coloca en un vaso enchaquetado conectado a un baño de recirculación, fijado a una temperatura de 90°C y se somete agitación mecánica a 450 RPM. La solución que resulta, se vierte en un recipiente donde se deja enfriar a temperatura ambiente hasta alcanzar los 40°C.

b) Preparación de la mezcla almidón/cera de candelilla

En la preparación de la mezcla almidón/cera de candelilla, se hacen cálculos para tener una relación 80:20 en peso de sólidos respectivamente. El procedimiento es

el siguiente: la solución de almidón preparada anteriormente, se mantiene a la temperatura de 40°C, se somete a agitación mecánica a 450 RPM y se le añaden 105 mL de la emulsión de nanopartículas de cera de candelilla mediante una bomba peristáltica a una velocidad de 10 mL/min.

c) Dispersión de nanoplateletas de óxido de grafeno

El procedimiento para la dispersión de las nanoplateletas de óxido de grafeno, comienza por pesar la cantidad necesaria según las muestras a preparar (Tabla 1). En 50 mL en agua desionizada, enseguida la solución se lleva al equipo ultrasónico marca QSONICA SONICATORS, donde se le aplica ultrasonido con las siguientes condiciones: lanza estándar de ½ " de diámetro con punta reemplazable, una energía entre 4300- 4800 (J), amplitud de 50 durante 5 minutos y se detiene por 3 minutos, este proceso se repite hasta alcanzar los 30 minutos totales de sonicación. En el transcurso del proceso el GO se mantiene sumergido en un baño de hielo y al brazo de ultrasonido se le coloca una chaqueta con recirculación de agua helada.

En el proceso se produce un fenómeno llamado cavitación, dicho proceso hace pasar temperaturas y presiones muy altas dentro del líquido, con la finalidad de romper aglomerados de partículas dispersándolos en partes individuales.¹

d) Incorporación del GO a la mezcla almidón/nanopartículas de cera de candelilla

Para la preparación de dichos sistemas, a la mezcla preparada de almidón/cera 80:20, se le añade la dispersión de nanoplateletas de GO según el porcentaje deseado, (Tabla 1), esto mediante una pipeta (gota a gota) y manteniendo el GO con una temperatura de 40°C y en agitación magnética de 350 rpm. La dispersión obtenida se somete a un proceso de retrogradación a una temperatura aproximada de 25°C por más 24 horas y menos de 48 horas con agitación lenta.

9.3.3.- Preparación de micropartícula sólidas con el sistema de secado por atomización (Spray Dryer)

Transcurrido el tiempo de retrogradación, se inicia con el proceso de secado por atomización para la obtención de micropartículas mediante el equipo de Spray Dryer (Figura 16). Se atomizaron los dos sistemas descritos en Tabla 1 con las siguientes condiciones:



Figura 16. Sistema de secado por atomización Spray Dryer marca Büchi modelo B-290

Temperatura de secado de 140°C, una velocidad de alimentación de 5 mL/min, presión del aire de atomizado de 5 bares, flujo del aire a 473 L/h y aspirado al 90% y temperatura de salida no mayor a 60°C. Las partículas obtenidas se recolectaron, se separaron entre el colector y cámara, se pesaron, y finalmente se almacenaron en un desecador para su posterior análisis.

9.4.- Caracterización de Micropartícula

Para poder conocer los cambios morfológico y tamaño que se obtuvieron tras añadir porcentajes diferentes de GO en las matrices de Almidón/Emulsión, se caracterizó empleando el equipo *SEM*, así también se utilizó el equipo *TGA* y finalmente se determinó el poder de hinchamiento.

9.4.1.- Morfología

La morfología de los encapsulados se analizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (*SEM*) JEOL USA JCM-6000, bajo condiciones de alto vacío. Las muestras se colocaron sobre una cinta de cobre, las muestras fueron previamente recubiertas con Au-Pd y se analizaron con un voltaje acelerado de 10 y 15 kV a diferentes magnificaciones (100x, 300x, 500x, 800x,1500x,3000x) posteriormente se tomaron fotos para su discusión.

9.4.2.- Poder de hinchamiento

Para conocer la capacidad de absorción de agua se agregó cuidadosamente 0.4 g del sistema en un recipiente para centrifuga. Posteriormente, se adicionan 19.6 g de agua desionizada a 30°C y se mantuvo en agitación utilizando un agitador planetario a 100 RPM y 30°C durante 30 minutos. Posteriormente se deja enfriar en agua a temperatura ambiente durante un minuto y se centrifugó a 3000 RPM por 15 min. El agua que queda en el recipiente para centrifuga se decanta cuidadosamente, se pesa el material sólido centrifugado y se somete a un proceso de secado mediante liofilización para retirar toda el de agua sobrante, después se registra el peso en seco. Se puede conocer el valor de poder de hinchamiento con la siguiente ecuación.

Ecuación 1. Valor de poder de hinchamiento.

$$SP = W1/W2$$

Donde: *SP* es poder de hinchamiento

W1 es el peso del material hinchado

W2 es el peso del material seco

9.4.3.- Propiedades térmicas

El comportamiento de degradación térmica de los materiales se determinó mediante análisis termogravimétrico (*TGA*) utilizando un equipo de TA Instruments modelo TGA Q500 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera inerte (N₂) y en seguida se introdujo oxígeno hasta los 800 °C para la favorecer la oxidación del material.

10.- Discusión y resultados

10.1.-Morfología de las micropartículas mediante microscopía electrónica de barrido

Por medio de SEM se observó la morfología del sistema a bajas y altas magnificaciones con diferentes concentraciones de óxido de grafeno.

10.1.1.- Sistema almidón/emulsión

El análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestra en la micrografía de la Figura 17 obtenidas de la fracción cicló (partículas pequeñas). De acuerdo con lo reportado es de esperarse que cuente con una geometría esférica, definida y dando una apariencia como “pegadas” debido a el 20% contenido en peso de nanopartículas de candelilla. De acuerdo con Vicente y col., este hecho, favorece un aumento en la velocidad de secado y modificar las características elásticas del polímero al secarse, las cuales son condiciones que favorecen la formación de partículas con morfología lisa y esférica.

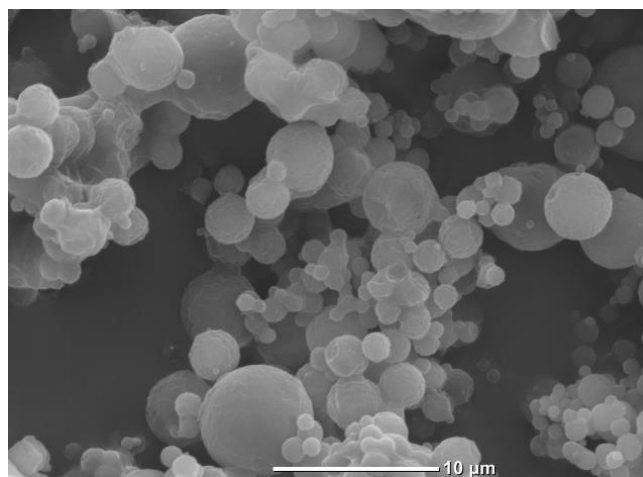


Figura 17. Micrografía de la fracción ciclón del sistema almidón: cera (80:20)

Gracias a los estudios anteriores del grupo en el Centro de Investigación de Química aplicada (CIQA) se tiene una matriz almidón sin nanopartículas de cera, como método de comparación donde se observa una morfología muy diferente presentando un tamaño promedio de 3.68 μm un poco más grande que el tamaño de la micropartícula con nanopartículas de cera de candelilla en la fracción ciclón.

Este sistema es uno de los más estudiados y todos coinciden en que su forma es de una micropartícula colapsadas (figura 18)^{39 40} dejando muchas partes huecas e irregulares debido a un alto peso molecular⁷. Estos resultados aportan evidencia que la relación entre nanopartículas de cera de Candelilla/surfactante (tween 60) son las causantes del cambio morfológico en los sistemas con matriz de almidón; dando una apariencia esférica.

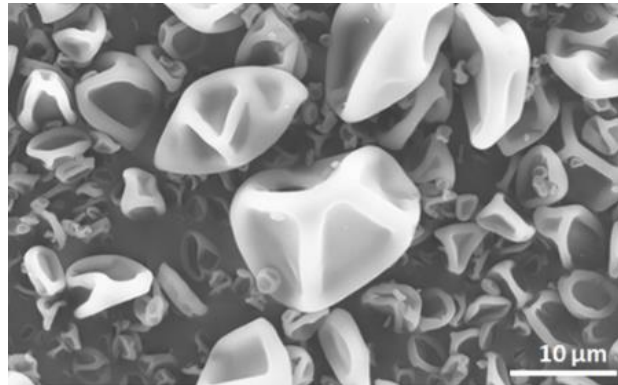


Figura 18. Micrografía de matriz almidón

10.1.2.- Sistema almidón/emulsión con 3% de óxido de grafeno

Respectivamente conteniendo un 3% de GO se logra observar en la figura 19 micropartículas adquiridas por la parte ciclón y parte de la cámara (partículas grandes) donde en particular en esta fracción, la geometría de estas partículas presenta una distribución irregular con algunas formas esféricas. Tiene un tamaño de partícula promedio de 10.78 µm, resultados similares al tamaño de partícula para este sistema fueron encontrados por Mcarron y col. (2008). Se llega a percibir poca transparencia de láminas de GO, incluso en la parte de la cámara se alcanza a observar que los bordes de dichas partículas presentan porosidad, característica del óxido de grafeno que contienen algunas micropartículas. En cambio, en la figura a) y c) se observa que predomina una morfología lisa, esférica y con poca rugosidad⁴¹ presentan un tamaño de partícula promedio de 1.87 µm. Se descarta también la formación de aglomerados gracias a los componentes hidrofílicos de la cera de candelilla que facilitan dicha descomposición.

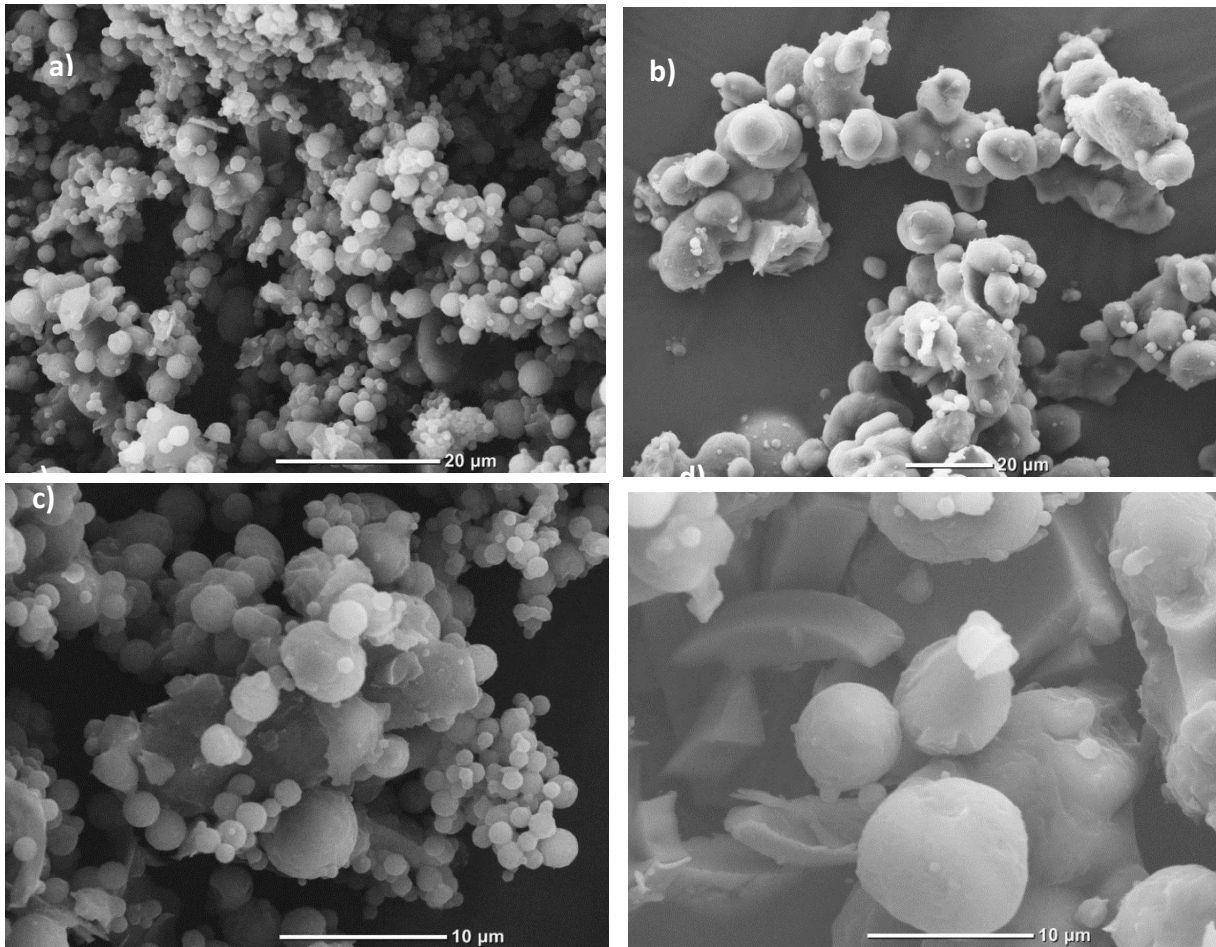


Figura 19. Micrografías de la fracción ciclón a), c) y fracción cámara b), d) del sistema almidón: cera (80:20) GO:3

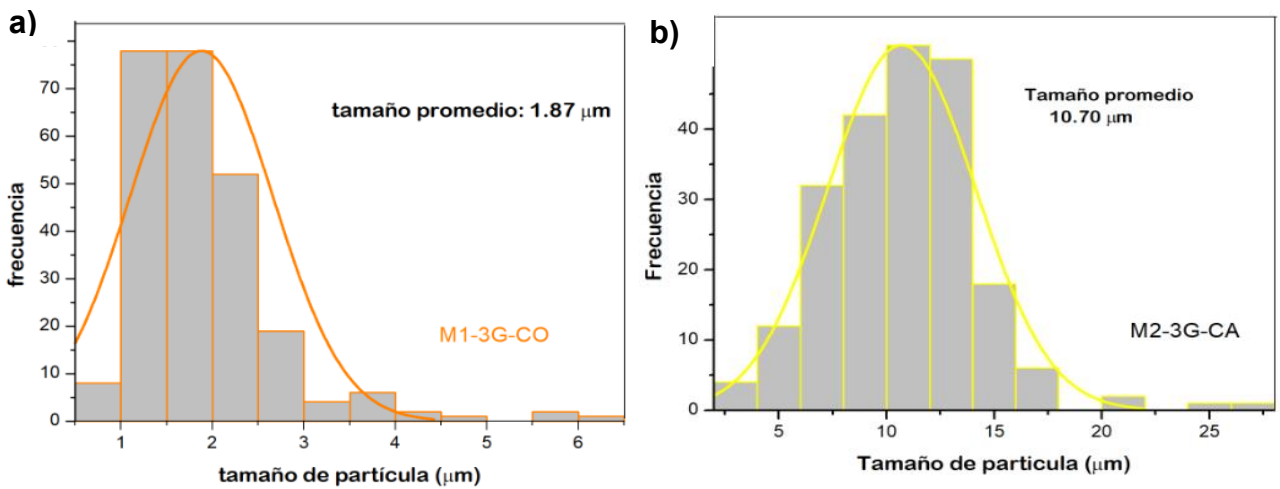


Figura 20. Análisis de tamaño de partícula de los sistemas almidón: cera- 3% GO
a)fracción ciclón b) fracción cámara.

10.1.3.- Sistema almidón/emulsión con 1% de óxido de grafeno

En estas imágenes se puede observar que las láminas de GO se encuentran depositadas sobre la superficie de la mezcla almidón/cera, tiene una forma como corrugada característica del GO. La fracción ciclón tiene un tamaño de partícula promedio de $2.32\ \mu\text{m}$ y la fracción cámara $8.47\ \mu\text{m}$ como se demuestra en la figura 22. Se logra a percibir a las láminas de GO que se encuentran adheridas a los gránulos debido a que los grupos OH de la amilosa y amilopectina presentan interacciones con los grupos funcionales del GO. La adherencia que presentan las láminas sobre los gránulos es posible debido a que anteriormente el GO pasa por el proceso de exfoliación previamente en una solución acuosa y al momento de agregar esta solución a la mezcla de almidón/cera las láminas permanecen exfoliadas y depositadas en la solución.

La estructura cristalina que se observa en la superficie generada por el GO, demuestra que el agua de la solución es absorbida solo por la mezcla de almidón/cera y durante este proceso las láminas de GO se quedan “pegadas” a la superficie, dicha mezcla hace como un efecto barrera que inhibe el proceso de apilado de las láminas de GO.

Se observa en la figura 21 a) que hay presencia de micropartículas de forma esféricas, pero poco definidas a comparación de la b) que tienen una estructura como hueca en el centro de la micropartícula y un aumento de porosidad. Las micropartículas de mayor tamaño desarrollan una estructura de mayor porosidad.³⁸

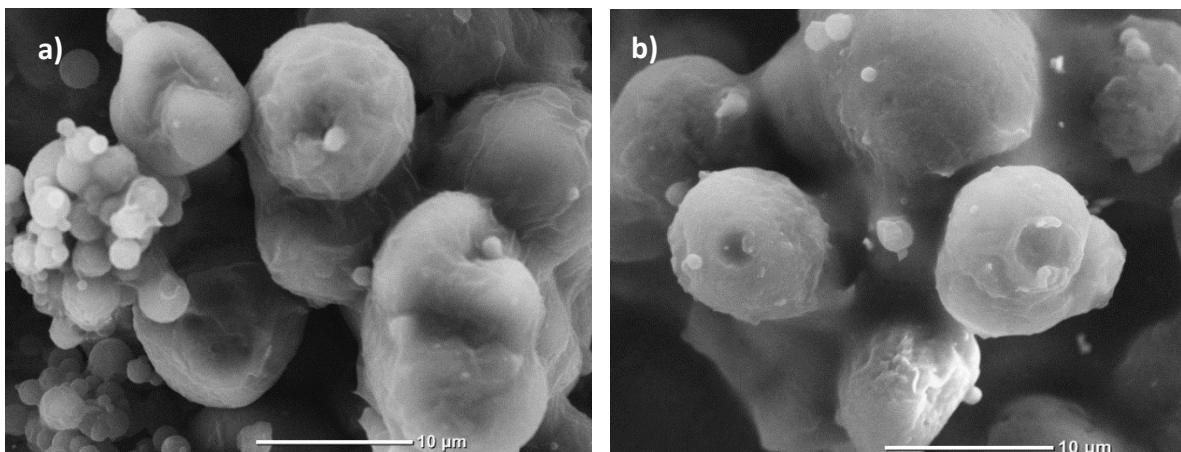


Figura 21. Micrografías de la fracción ciclón a) y fracción cámara b) del sistema
almidón: cera (80:20) 1%GO.

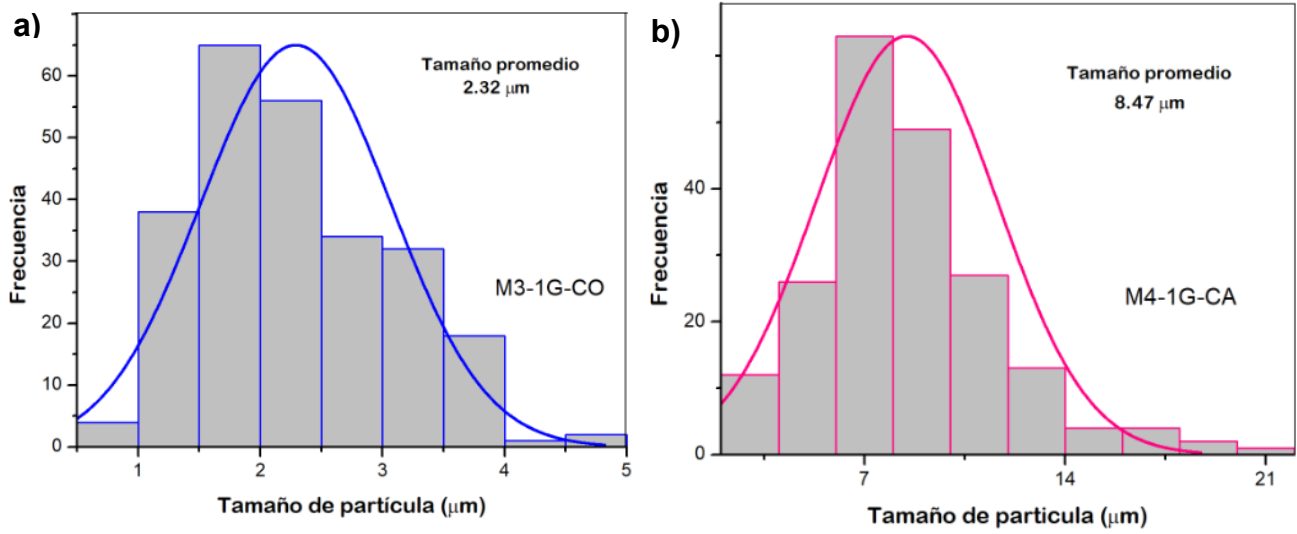


Figura 22. Análisis de tamaño de partícula de los sistemas almidón: cera- 1% GO
a) fracción ciclón b) fracción cámara.

11.- Conclusiones del proyecto

Se obtuvieron nanocompuestos con óxido de grafeno exitosamente mediante la metodología planteada. Se demostró que en la adición de la suspensión de GO/agua, las láminas de GO permanecen delaminadas y sobre la superficie de los gránulos almidón. Se encontró para la muestra que contiene GO al 3% en peso, presentó el mejor desempeño en sus propiedades de tensión-deformación en comparación con la muestra al 1% en peso. La incorporación del óxido de grafeno a las nanopartículas de cera de Candelilla/Almidón presentan una morfología esféricas y huecas, aunque con el 1 % de GO se observó mayor porosidad en las microcápsulas y un tamaño de partícula mayor. Las formulaciones para obtener los sistemas híbridos por Spray Drying presentan potencial aplicación en el microencapsulamiento de agroquímicos naturales para eficientar su uso. A su vez, estos sistemas pueden llegar a ser aplicados en área de alimentos, medicina, farmacología entre otras.

12.- Fuentes de información

- 1.-Benita, Simon. 2006. "Microencapsulation. Methods and Industrial Applications Second Edition." *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*. <https://doi.org/10.1002/anie.197505391>.
- 2.- Diaz-Gamboa O., G. L. (2011). Microencapsulation of tocopherols in lipid matrix by. 1732-1739.
- 3.-Dubey, R., Shami, T. C., & Bhasker Rao, K. U. (2009). Microencapsulation Technology and Applications. 82–95. n.d. "Dubey, R."
- 4.-Espinoza-Gonzalez. 2017. "Tesis de Maestría En Tecnología de Polímeros 2017." 14-17.
- 5.- Fernández, Victoria, Paula Guzmán-Delgado, José Graça, Sara Santos, and Luis Gil. 2016. "Cuticle Structure in Relation to Chemical Composition: Re-Assessing the Prevailing Model." *Frontiers in Plant Science* 7 (MAR2016): 1–14. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00427>.
- 6.- Flores, F. y. (2017). n.d. "Cinética de Liberación in Vitro de Materiales Microencapsulados y El Efecto de La Matriz Alimentaria. ". 237-259.
- 7.-Fu, Z., Wang, L., Li, D., & Adhikari, B. (2012). n.d. "Efecto de La Gelatinización Parcial Sobre La Estructura y Las Propiedades Térmicas Del Almidón de Maíz Después Del Secado Por Pulverización - RMIT Research Repository." 1319–1325.
- 8.- Ghosh, Swapan Kumar. 2006. "Functional Coatings and Microencapsulation : A General Perspective."1-28.
- 9.- Gómez, N., and M. Jiménez. 2014. "Metodos de Secado de Emulsiones En Alimentarias." *Temas Selectos de Ingeniería En Alimentos* 8: 23–33.
- 10.- Gouin, Sébastien. 2004. "Microencapsulation: Industrial Appraisal of Existing Technologies and Trends." *Trends in Food Science and Technology* 15 (7–8): 330–47. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.10.005>.
- 11.- H.J., K. K. (2008). n.d. "Developmental and Environmental Regulation of

- Cuticular Wax Biosynthesis in Fleshy Fruits.” 759-772.
- 12.- Hellman, J. (2000). *Farmacotécnica Teórica y Práctica*. Mexico: Continental. n.d. “238.Pdf.”
 - 13.- In: H. a. (2000). The stability of ascorbic acid. 169-176. n.d. “(PDF) The Stability of Ascorbic Acid Microencapsulated in Granules of Starch and in Gum Arabic.”
 - 14.- Koch, K., & Ensikat, H. J. n.d. “Springer Handbook of Nanotechnology - Google Libros.” *The Hydrophobic Coatings of Plant Surfaces: Epicuticular Wax Crystals and Their Morphologies, Crystallinity and Molecular Self-Assembly*. 759–772.
 - 15.- M. Quinn, C. D. (2005). n.d. “Leading Edge Nanotechnology Research Developments - Donald M.” 6146-6147.
 - 16.- “Microencapsulación Usando Dispersión Acuosa de Matriz de Lípidos Por Técnica de Procesamiento de Lecho Fluidizado Para La Estabilización de La Sal de Colina.” n.d.
 - 17.- Molina, Rojas, Saucedo Pompa, De León Zapata, A Miguel, Jasso Cantú, and N Cristóbal. 2011. “PASADO , PRESENTE Y FUTURO DE LA CANDELILLA ESSAY PAST , PRESENT AND FUTURE OF CANDELILLA.” 702-705.
 - 18.- Mujumdar, A. n.d. “Handbook of Food Processing Equipment - George D.”
 - 19.- Navarro-Guajardo, Noé, Edgar Miguel García-Carrillo, Carlos Espinoza-González, Rubén Téllez-Zablah, Fátima Dávila-Hernández, Jorge Romero-García, Antonio Ledezma-Pérez, Jesús Alfonso Mercado-Silva, Claudia Anahí Pérez Torres, and Nicolaza Pariona. 2018. “Candelilla Wax as Natural Slow-Release Matrix for Fertilizers Encapsulated by Spray Chilling.” *Journal of Renewable Materials* 6 (3): 226–36. <https://doi.org/10.7569/JRM.2017.634164>.
 - 20.- Okuro P.K., D. M.-T. (2013). Technological Challenges for Spray Chilling. 171-182. n.d. “Novel Approaches of Nanotechnology in Food - Google Libros.”
 - 21.- P., M. n.d. “Handbook of Hydrocolloids - 2nd Edition.” 41-65.
 - 22.- Peleikis, K. N. n.d. “Seminar on Materials Science and Technology - Google Libros.”

- 23.- Pérez S, P. M. (2009). Structural Features of. USA: Macmillan Publishing. n.d.
“Microscopía de Fuerza Atómica Como Herramienta Para La Manipulación de Átomos _ Naturaleza Nanotecnología.”
- 24.- Rodríguez González, Claramaría, and Oxana Vasilievna Kharissova. 2008.
“Propiedades y Aplicaciones Del Grafeno.” *Ingenierías* 11 (38): 2.
- 25.- Ruiz, J. y. (2017). New Polymers for Encapsulation of Nutraceutical Compounds. 2016. “New Polymers for Encapsulation of Nutraceutical Compounds.” *New Polymers for Encapsulation of Nutraceutical Compounds*.
<https://doi.org/10.1002/9781119227625>.
- 26.- S, dreyer. d. Ruoff, C., & Rodney, S. (2010). The chemistry of graphene oxide. 228-240. n.d. “B917103g.”
- 27.- S, Jyothi S R I, A Seethadevi, K Suria Prabha, and P Muthuprasanna. 2012.
“International Journal of Pharma and Bio Sciences MICROENCAPSULATION : A REVIEW INVOLVED” 3 (1): 509–31.
- 28.- “Síntesis de Grafeno Por Exfoliación a Baja Temperatura y Reducción de Óxido de Grafito En Atmósfera Ambiente - Journal of Materials Chemistry C (RSC Publishing).” n.d.
- 29.- Soldano, C. A., & Dujardin, E. n.d. “Production, Properties and Potential of Graphene - ScienceDirect.” 2127-2150.
- 30.- Sosnik, A. n.d. “Advantages and Challenges of the Spray-Drying Technology for the Production of Pure Drug Particles and Drug-Loaded Polymeric Carriers.” 40-54.
- 31.- Su, C. n.d. “Carbocatalizadores_ Óxido de Grafeno y Sus Derivados _ Cuentas de Investigación Química.” 2275–2285.
- 32.- Thies. (2002). survey of Microencapsulation Processes. In: Microencapsulation. Drugs and the. 1-19.
- 33.- Vilstrup, P. n.d. “Microencapsulation of Food Ingredients (Libro-e, 2001) [WorldCat.” 1-47.

- 34.- X.W. LOU, Y. W. (2006). n.d. "Síntesis Sin Plantillas de Nanoestructuras Huecas SnO₂ Con Alta Capacidad de Almacenamiento de Litio _ ScholarBank @ NUS." 2325-2329.
- 35.- Xie, F., Halley, P. J., Pollet, E., & Avérous, L. n.d. "Advanced Nano-Biocomposites Based on Starch _ SpringerLink."
- 36.- Z.H. Ni, H. W. (2007). Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. 2758-2763.
- 37.- Lourdin, D.B., H.; Colonna, P, "Antiplasticization" in starch-glycerol films? . Journal of Applied Polymer Science, 1997. 63 (8): p. 1047-1053
- 38.- BERKLAND, C. et al. Microsphere size, precipitation kinetics and drug distribution control drug release from biodegradable polyanhydride microspheres. Journal of Controlled Release, 94(1): 129-141, 2004.
- (43) Elversson, J.; Millqvist-fureby, A.; Alderborn, G.; Elofsson, U. Droplet and Particle Size Relationship and Shell Thickness of Inhalable Lactose Particles during Spray Drying. J. Pharm. Sci. 2003, 92 (4), 900–910.
- (44) Elversson, J.; Millqvist-Fureby, A. Particle Size and Density in Spray Drying - Effects of Carbohydrate Properties. J. Pharm. Sci. 2005, 94 (9), 2049–2060
- (45) Vicente, J.; Pinto, J.; Menezes, J.; Gaspar, F. Fundamental Analysis of Particle Formation in Spray Drying. Powder Technol. 2013, 247, 1–7.

13.- Anexos

13.1.- Índice de figuras

<i>Figura 1. Tipos de Microencapsulados</i> -----	14
<i>Figura 2. Tecnologías para el Microencapsulamiento de agentes activos.</i> -----	15
<i>Figura 3. Esquema de una configuración típica de un equipo de Spray Chilling con distintas variantes de atomizadores y distintos tipos de encapsulados</i> -----	18
<i>Figura 4. Esquema de una configuración típica de equipo para el proceso de Spray Drying</i> -----	19
<i>Figura 5. Tipos de flujo por orden; flujo Co-corriente, Contracorriente, y Combinado.</i> -----	20
<i>Figura 6. Esquema de un ciclón utilizado para la separación de partículas</i> -----	21
<i>Figura 7. Estructura del almidón</i> -----	23
<i>Figura 8. Representación esquemática del gránulo de almidón</i> -----	24
<i>Figura 9. Comportamiento morfológico y cristalino del almidón al ser solubilizado a diferentes temperaturas con un posterior atomizado a) almidón nativo, temperatura de solubilización de b) 64, c) 66, d) 68, e) 69, f) 70 y g) 72 °C (adaptada).</i> -----	25
<i>Figura 10. Planta de candelilla (Euphorbia antisiphilitica).</i> -----	27
<i>Figura 11. a) Modelo de una capa sencilla de moléculas de cera, el espesor de la capa es igual a la longitud de cada molécula.</i> -----	28
<i>Figura 12. Sistemas Microencapsulados de fosfato monoamónico (MAP) con cera de candelilla utilizando la tecnología de Spray Chilling a) micrografía con un tamaño promedio de 45 µm (fracción cámara).</i> -----	29
<i>Figura 13. Representación de la estructura bidimensional del grafeno.</i> -----	30
<i>Figura 14. Modelos estructurales propuestos del OGF.</i> -----	31
<i>Figura 15. Estructura propuesta de GO basada en el modelo de Lerf-Klinowski. Grupos hidroxilo y epóxido en rosado, funcionalidades de oxígeno en azul y dominios aromáticos en verde.</i> -----	32
<i>Figura 16. Sistema de secado por atomización Spray Dryer marca Büchi modelo B-290</i> -----	37
<i>Figura 17. Micrografía de la fracción ciclón del sistema almidón: cera (80:20)</i> ----	40
<i>Figura 18. Micrografía de matriz almidón</i> -----	41

Figura 19. Micrografías de la fracción ciclón a), c) y fracción cámara b), d) del sistema almidón: cera (80:20) GO:3 ----- 42

Figura 20. Análisis de tamaño de partícula de los sistemas almidón: cera- 3% GO a)fracción ciclón b) fracción cámara. ----- 42

Figura 21. Micrografías de la fracción ciclón a) y fracción cámara b) del sistema 44

Figura 22. Análisis de tamaño de partícula de los sistemas almidón: cera- 1% GO ----- 44

13.2.- Índice de tablas

<i>Tabla 1. Proporciones utilizadas para el sistema almidón/cera/GO</i>	<i>35</i>
---	-----------

13.3.- Índice de ecuaciones

<i>Ecuación 1. Valor de poder de hinchamiento.</i>	<i>38</i>
---	-----------