



UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFECTO DE LA
RADIACIÓN UV EN LA
PELÍCULA DE ACRILATO
DE RDI INJERTADA EN
POLIPROPILENO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA

P R E S E N T A

GEORGINA MONDRAGÓN
GUTIÉRREZ.



MÉXICO, D. F.



2005

EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

m341118



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

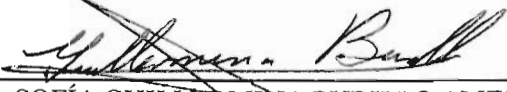
Jurado asignado:

Presidente	Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua.
Vocal	Prof. Luis Cabrera Mosqueda.
Secretario	Prof. Joaquín Palacios Alquisira.
1er. Suplente	Prof. Ernestina Cervera Flores.
2do. Suplente	Prof. Emilio Bucio Carrillo.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de macromoléculas
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Asesor del tema:


DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA.

Supervisor técnico:


DRA. SUSANA CASTILLO ROJAS.

Sustentante:


GEORGINA MONDRAGÓN GUTIÉRREZ.

DEDICATORIAS.

Dedico esta tesis al Señor mi Dios, por haberme dado la oportunidad de llegar hasta aquí, quien ha estado conmigo en todo momento para apoyarme cuando no he podido continuar y mostrarme cuanto amor tiene en su ser, además de mostrarme que no hay límites para alcanzar lo que se desea con el corazón.

También la dedico a;

Mi mamá, Mireya H. Gutiérrez, quien me ha guiado con amor y esperanza para enseñarme que todo lo que deseo lo puedo alcanzar sin importar cual lejos se vea o cual difícil parezca. Por estar detrás de mí para no dejarme caer cuando todo se viene abajo.

Mi hermano, Jorge R. Mondragón, con quien he aprendiendo las lecciones de la vida, por estar hoy a mi lado pese a todo. Para demostrarle que se puede conseguir lo que se quiere sólo si se desea con el corazón.

Mi novio, J. Alberto Rodríguez, por haberme dado su amor, paciencia, ternura, comprensión y tolerancia en todo este tiempo, por creer en mí y ayudarme a que yo también lo hiciera, por sus palabras de consuelo cuando más las necesitaba.

Y todos los que han coincidido en tiempo y espacio con mi vida y la han llenado de felicidad y aprendizaje, me refiero tanto a los amigos como a los profesores que he conocido.

Además como especial dedicatoria a la Dra. Susana Castillo Rojas por enseñarme que la química no lo es todo en la vida, que la razón principal está en nuestra familia y todo lo que se hace es por y para ellos.

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco a:

La Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto las puertas, no sólo a su institución, sino también a su mundo de conocimientos dentro y fuera de las aulas.

La Facultad de Química por la oportunidad de superación que me dio día a día, con sus profesores de excelente calidad.

El Instituto de Ciencias Nucleares por la oportunidad de encontrar la actividad que me llena, dentro de sus proyectos.

La Srta. Berta Milla por su apoyo en lo relacionado a la parte administrativa y de fotocopiado de material.

La Lic. Sandra Rosas y la Srta. Luz María Escamilla por su colaboración en la parte bibliográfica requerida.

El Sr. Saúl Trujillo por su colaboración constante en el laboratorio de macromoléculas del ICN.

El Dr. Epifanio Cruz y el Fís. Francisco García por su apoyo para la irradiación γ de las muestras al manejar el Gamma Beam 651PT del ICN.

El Sr. Salvador Ham Lizardi por su ayuda en la fabricación de material de vidrio así como su enseñanza de la misma.

El Fís. Antonio Ramírez, el P.T.I. Martín Cruz y el Sr. Israel Díaz por su ayuda en lo referente a cómputo.

A todo el personal en general del ICN por su constante entusiasmo por ayudarme.

Pero especialmente agradezco a:

La Dra. Guillermina Burillo Amezcua por darme la oportunidad de realizarme en el ámbito experimental y aprender disfrutando lo que hacía dentro de su grupo de trabajo donde aprendí más que sólo química. Además por su confianza y paciencia para que lograra terminar esta tesis de la mejor manera.

La Dra. Susana Castillo Rojas por apoyarme incansablemente. Por enseñarme el valor de hacerlo con entusiasmo sin importar que lo que esperemos no sea siempre el resultado final y aprender de ello.

Reciban todos ustedes la más sincera gratitud por hacer de un sueño, ésta hermosa realidad.

ÍNDICE

	Pág.
CAPITULO I INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO II OBJETIVOS.	3
1) Objetivo general.	3
2) Objetivos particulares.	3
CAPITULO III GENERALIDADES.	4
1) Cromóforos.	4
a. <i>Tipos de colorantes.</i>	4
b. <i>Compuestos “azo”.</i>	6
2) Modificación de polímeros por radiación.	9
a. <i>Copolimerización.</i>	10
b. <i>Reticulación o degradación.</i>	13
c. <i>Métodos de Injerto.</i>	15
3) Fotoquímica.	17
a. <i>Aspectos físicos.</i>	17.
b. <i>Aspectos químicos.</i>	19
c. <i>Espectro electromagnético.</i>	21
d. <i>Radiación gamma.</i>	22
e. <i>Efectos de la radiación UV.</i>	25
f. <i>Espectrofotometría de UV: Ley de Beer.</i>	27
g. <i>Instrumentos de radiación UV.</i>	28
h. <i>Espectrofotómetro de UV.</i>	31
4) Dosimetría.	35
a. <i>Métodos que existen.</i>	36
b. <i>Actinómetro de Ferrioxalato de Potasio.</i>	40
CAPITULO IV EXPERIMENTACIÓN.	44
1) Reactivos y su purificación.	44
2) Actinometría de la lámpara de UV utilizando ferrioxalato de Potasio; $K_3(Fe(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$.	45
a) <i>Descripción del método de dosimetría.</i>	47

3) Preparación de muestras para el injerto y su esterificación con RD1.	49
4) Irradiación con UV.	53
5) Lectura en el espectrofotómetro de UV.	54
CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	55
1) Actinometría de la lámpara de UV utilizando ferrioxalato de Potasio; $K_3(Fe(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$.	55
<i>a. Obtención de los espectros de los iones Fe^{2+}, Fe^{3+} y $(Fe(C_2O_4)_3)^{3-}$ con diferentes compuestos.</i>	55
<i>b. Obtención del coeficiente de extinción molar experimental (ϵ) por medio de la curva de calibración del hierro (II) con ortofenantrolina.</i>	57
<i>c. Determinación de la Intensidad de la lámpara.</i>	60
2) Obtención de las películas injertadas y esterificadas con RD1.	60
3) Lectura en el espectrofotómetro de las irradiaciones realizadas.	67
<i>a. Disoluciones del RD1 con diferentes solventes.</i>	67
<i>b. Irradiaciones de las películas injertadas en el intervalo óptimo.</i>	69
<i>c. Comportamiento de las películas con diferentes condiciones.</i>	76
CAPITULO VI CONCLUSIONES.	80
CAPITULO VII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	81

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Para medir la cantidad de luz absorbida por un sistema se utiliza la actinometría. Las medidas absolutas de la intensidad de luz se efectúan con una termopila que se calibra con una lámpara normalizada en uno de los laboratorios Nacionales de Normas. El procedimiento es tedioso y sujeto a errores. Por ésta razón los fotoquímicos utilizan esencialmente la actinometría química, donde la intensidad de luz se estima midiendo el cambio químico causado en un sistema cuyo rendimiento cuántico ha sido medido previamente. Sin embargo, la utilización de estos actinómetros, también implican varios procedimientos como pesadas, preparación de disoluciones, reacciones de complejamiento, ajustes de pH, etc.

Aunque el actinómetro de ferrioxalato de potasio ofrece grandes ventajas, (Hatchard, 1956; Rabek, 1982; Kirk, 1983) se crea la necesidad de buscar otras alternativas, como son por ejemplo, las técnicas electroquímicas de actinometría que se están desarrollando con varios grupos de investigación. (Liu, 1992; Morigaki, 1993; Lingamurthy, 1992; Fonseca, 2003).

Fujishima y sus colaboradores desarrollaron un sistema actinométrico electroquímico de películas de monocapas de grupos "azo" (Liu, 1992; Morigaki, 1993).

Los compuestos "azo" han sido recomendados para la actinometría química en el intervalo de luz UV-VIS, debido a su simple y bien definida fotoquímica. (Gauglitz, 1976 - Gauglitz, 1990), sin embargo ésta actinometría requiere métodos experimentales complicados y sofisticadas evaluaciones matemáticas para medir la intensidad de luz, con todo esto, el trabajo consume mucho tiempo. Existen actinómetros simples que pueden ser leídos directamente, pero el tratamiento matemático para su evaluación es muy complicado (Gauglitz, 1976 - Gauglitz, 1981 y 1985).

Uno de los métodos más versátiles para el injerto de un polímero funcional en la matriz polimérica, es mediante radiación ionizante y lo que se ha encontrado es que se puede injertar un cloruro de acrilóilo y posteriormente esterificarlo con un grupo funcional "azo" (Cabrera, 2001). Cuando el grupo azobenceno se

incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una gran variedad de consecuencias inesperadas (Kumar, 1989).

Lo que se propone ahora es realizar una película polimérica que contenga las propiedades del grupo "azo" y encontrar una relación lineal con la intensidad para obtener el actinómetro químico deseado, permitiendo una medición simple e instantánea.

Por éste motivo se pensó en estudiar el efecto de la radiación UV sobre una película de un copolímero de injerto de fácil manipulación y transporte, de tal manera que fuera sensible y así evaluar su posibilidad como dosímetro, no sólo para determinar la dosis para efectuar alguna reacción química, sino también la posibilidad de conocer los niveles de radiación en lugares abiertos como playas, zonas desérticas, etc.

CAPÍTULO II OBJETIVOS

1) Objetivos generales.

- Estudiar el comportamiento del ACRD₁-g-PP bajo irradiación UV.
- Evaluar su posibilidad como dosímetro para la lámpara de UV.
- Estudiar el efecto de la temperatura y de la luz solar sobre la película injertada ACRD₁-g-PP.

2) Objetivos particulares.

- Optimizar el método de síntesis del copolímero de injerto del cloruro de acrilóilo en una base de polipropileno y su esterificación con el cromóforo llamado rojo disperso₁ (1,2-[4-4-azonitrofenil]-N-etilfenilamonio] etanol) formando el acrilato correspondiente (ACRD₁) en polipropileno.
- Determinar que la síntesis del injerto es reproducible y que es posible leer el compuesto por espectrofotometría de radiación UV.
- Estudiar el comportamiento de la película sintetizada, al someterlas a la radiación debido a lecturas sucesivas en el espectrofotómetro de UV.

CAPÍTULO III

GENERALIDADES

1) Cromóforos.

Algunos colores como los de las plumas del colibrí, se originan por la difracción de la luz debido a la estructura única de las plumas, sin embargo, la mayoría de los colores que ocurren en la naturaleza se debe a la absorción de ciertas longitudes de onda (Visible) por compuestos orgánicos.

Antes de desarrollarse las teorías de transiciones electrónicas, se observó que ciertos tipos de estructuras orgánicas tienden a originar color, mientras que otras no. Estas estructuras parciales necesarias para la aparición de color las denominaron cromóforos en 1876 por sus raíces griegas *chroma*=color y *foros*=soportar.

También observaron que otros grupos intensificaban el color y a éstos se les llamó auxocromos (*auxanein* = aumentar), como por ejemplo; -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -X, etc.

Los cromóforos son grupos insaturados (C=C, C≡C, C=O, N=N, N≡N NO₂, etc.) que experimentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$ responsables de la absorción de radiación. Los auxocromos no experimentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ pero sí transiciones de electrones **n**.

Los colorantes son compuestos orgánicos que contienen radicales cromóforos. Los grupos nitro (-NO₂) y azo (-N=N-) son cromóforos, éstos imparten las propiedades al colorante.

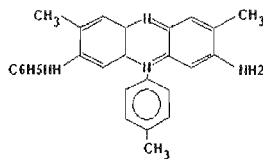
a. Tipos de colorantes.

Existen dos métodos de clasificar a los colorantes: el primero está basado en los métodos de aplicación y el segundo en base a la constitución química de los sistemas cromóforos.

Ninguno de estos dos sistemas es completamente satisfactorio, debido a que existen colorantes incluidos en el mismo sistema cromóforo que difieren ampliamente en su aplicación.

La utilidad de un colorante para un uso particular es gobernado por: tamaño molecular, grupos solubilizantes, grupos aceptores de protones, longitud de la cadena, grupos alquilo, etc.

Los colorantes directos pueden aplicarse con facilidad directamente por simple inmersión de la fibra sin la necesidad de un tratamiento preliminar, son sustancias muy solubles en agua, son útiles sobre todo para teñir la lana y la seda ya que pueden combinarse con colorantes básicos y ácidos, respectivamente como por ejemplo la mauveína el colorante sintético que dio origen a la industria sintética moderna de colorantes pero que ya no se utiliza en la actualidad.



Mauveína

Son usados principalmente para las fibras de celulosa, como el papel. Químicamente son derivados principalmente de diazos y triazos.

Los colorantes ácidos son las sales alcalinas de moléculas de colorantes conteniendo uno o más grupos sulfónicos, los cuáles son aplicados por medio de un baño ácido. Los colorantes ácidos son usados principalmente para el teñido de lana, seda y rayón.

Los colorantes básicos son sales de ácidos minerales conteniendo grupos básicos tales como los grupos amino y dietilamino. Los colorantes básicos son usados principalmente para el teñido de la fibra poliacrílica. La mayoría de los sistemas cromóforos son usados en las síntesis, lo cual da por resultado una gran cantidad de tonos y resistencias.

Los colorantes dispersos consisten en dispersiones acuosas de colorantes finamente divididos o suspensiones coloidales que al aplicar a una fibra, forman soluciones sólidas del colorante dentro de la misma, son útiles para teñir fibras sintéticas de poliéster ya que estas fibras no tienen grupos ácidos o básicos para poder unirse a los colorantes directos y son sensibles a la hidrólisis en condiciones fuertemente alcalinas que suelen tener limitaciones importantes, por ejemplo,

carecen con frecuencia de resistencia al lavado, tienden a sublimarse durante el planchado y se decolora cuando hay NO_2 u O_3 en la atmósfera lo que se conoce como decoloración gaseosa.

Los colorantes azoicos son completamente insolubles en agua y son acoplados directamente a la fibra durante el proceso de teñido. Debido a que las reacciones deben llevarse a cabo a baja temperatura, se hace necesario la presencia de hielo; por esta razón, estos colorantes a menudo se les llama colorantes al hielo (Ice Dyes). Este tipo de colorantes producen tonos muy brillantes a un costo relativamente bajo y tienen buenas propiedades de resistencia sobre todo al lavado. Son el grupo más numeroso de los colorantes, tienen grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), grupos carbonilo de quinonas, grupos de cadenas de conjugación extendidas, entre otros. Un ejemplo de un colorante diazoico (dos grupos azo) es el azul directo 2B. Estos colorantes contienen frecuentemente un grupo funcional que participa en las transiciones $n-\pi$ y $\pi-\pi^*$ que dan origen al color.

b. Compuestos “azo”.

El doble enlace $-\text{N}=\text{N}-$ se conoce con el nombre de grupo “azo”, el cual es un cromóforo fuerte.

Los compuestos “azo” constituyen la categoría más grande e importante de colorantes sintéticos por su color brillante. En la formación del grupo “azo” ($-\text{N}=\text{N}$) las combinaciones de $\text{Ar}-\text{NH}_2$ y $\text{Ar}'-\text{NH}_2$ ó $\text{Ar}'-\text{OH}$ y $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}^+$ dan origen a una amplia gama de colores como; amarillos, naranjas, rojos, cafés y azules, por ejemplo, el anaranjado de metilo, el rojo amaranto y el amarillo mantequilla por mencionar algunos.

Los compuestos con grupos “azo” absorben en la región del UV cercano, alrededor de 360nm (Borrel, 1980) En fase vapor se descomponen, obteniéndose N_2 y radicales libres, sin embargo en solución se isomerizan, por ejemplo, el azobenceno, cambia de trans a cis por medio de la radiación (Fig. 1), esto le da la característica de material fotocromico, cada isómero absorbe a diferentes longitudes de onda; el isómero trans absorbe a 313nm debida a la transición $\pi-\pi^*$ del grupo azo $-\text{N}=\text{N}$ y el isómero cis a 436nm debido a la transición $n-\pi^*$ del

mismo; también para un azobenceno sustituido de bajo momento dipolar el espectro de absorción presenta dos bandas (Fig. 2). El valor de la *absorción o densidad óptica máxima (DO máxima)* depende de los sustituyentes presentes.

El cis-azobenceno puede isomerizarse a la forma trans térmicamente (Fig 3). En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización trans-cis y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa (cis-trans). Sin embargo, ésto no se logra debido a que el isómero cis es muy inestable y no dura más de unas horas (Rivera, 2004).

Con sustituyentes donador-aceptor la DO de ambos isómeros cis y trans se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromáticos. El tiempo de vida media del isómero cis es más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente (trans-cis-trans) mientras son irradiados con luz UV-VIS (Rivera, 2004).

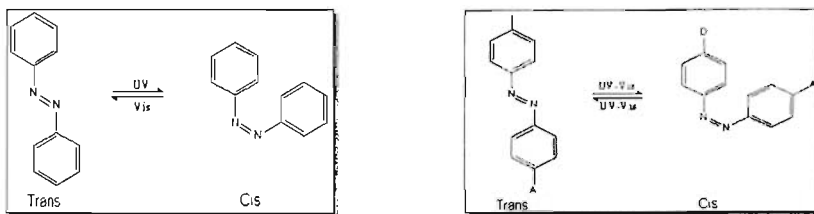


Fig. 1 Fotoisomerización de compuestos con grupos "azo"

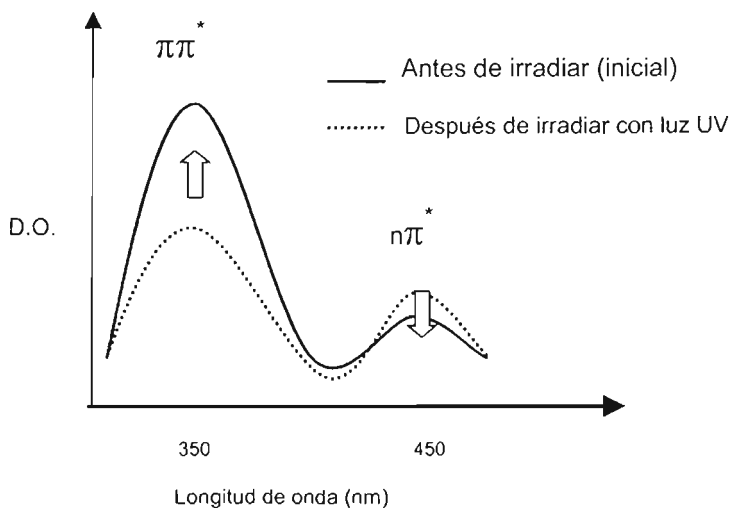


Fig. 2 Espectro de absorción de un azobenceno de bajo momento dipolar

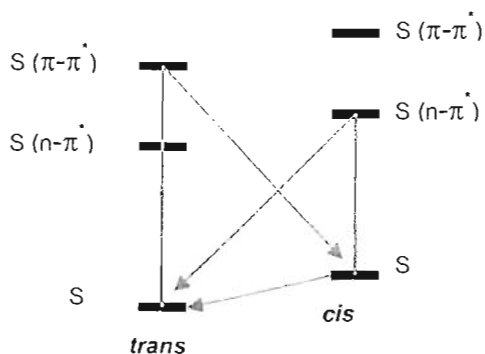
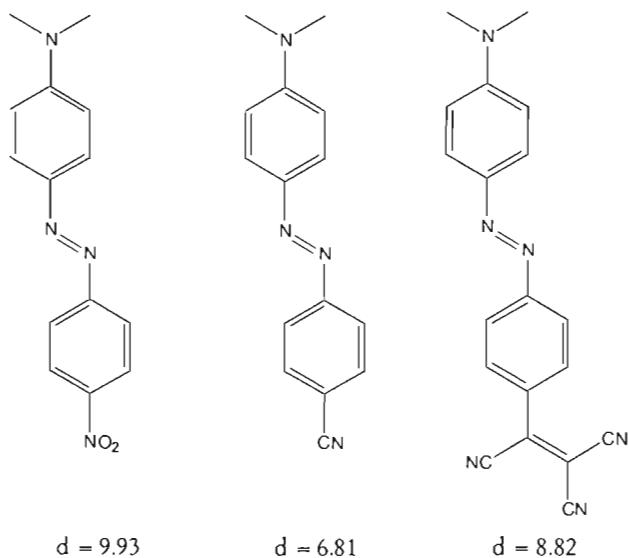


Fig. 3 Diagrama de energía de un azobenceno sustituido

Los azopolímeros son polímeros que contienen el grupo azo en la cadena principal o como grupo pendiente. Ciertos azopolímeros contienen unidades de azobenceno ligadas a una cadena principal flexible, vía un espaciador flexible. Estos últimos han mostrado ser la mejor opción para aplicaciones fotónicas, debido a que su flexibilidad facilita su movimiento al ser irradiados.

La cadena principal flexible más utilizada es un acrilato o metacrilato. Existen varias unidades de azobenceno que poseen grupos donador-aceptor, por ejemplo, las que se muestran enseguida, con sus respectivos momentos dipolares.



Azobencenos con grupos donador-aceptor

- ❖ Polimerización por condensación: Algunos átomos de la molécula del monómero se pierden cuando éste forma parte del polímero. Esa fracción perdida es por lo general una molécula pequeña como agua, $\text{HCl}_{(g)}$, una amida o un éster. El esqueleto principal del polímero tiene átomos diferentes al carbono por ejemplo; oxígeno o nitrógeno. El subproducto, ya sea HCl , agua o cualquier molécula expulsada, se denomina *condensado* y debido a que existe menor masa en el polímero que en los monómeros originales, se dice que el polímero está *condensado* con respecto a los monómeros. Por ejemplo; en la obtención del nylon 66 a partir de cloruro de adipilo y hexametilén diamina, cada átomo de cloro es expulsado como $\text{HCl}_{(g)}$ con uno de los átomos de hidrógeno de la amina.

- ❖ Copolimerización: Ésta se verá más adelante.

La modificación de polímeros mediante la radiación ionizante (γ , e^-) son:

- Reticulación o degradación.
- Injerto.
- Formación de gases.
- Rompimiento de determinados grupos como por ejemplo; CN , CO_2 .

a. Copolimerización.

Al hablar de copolimerización nos referimos a la unión de dos o más unidades monoméricas químicas diferentes para formar un nuevo polímero con propiedades diferentes a las de sus homopolímeros respectivos.

Algunos polímeros vinílicos tienen pobre adherencia a diversas superficies al ser aplicados como homopolímeros, sin embargo se mejoran al copolimerizarse con pequeñas cantidades de monómero con grupos polares por ejemplo el PVC con grupos $-\text{COOH}$ ó $-\text{OH}$.

Los copolímeros puede ser de varios tipos:

◆ Copolímeros al azar.

Los monómeros no siguen ningún orden específico.

Son producidos en solución, suspensión acuosa o emulsión utilizando radicales libres como iniciadores de tipo peróxido o sistema oxido-

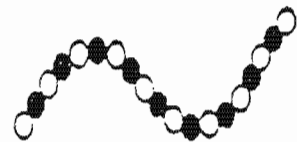
reducción. La iniciación a través de la radiación también es posible para éste grupo (Rabek, 1983).



◆ Copolímeros alternados.

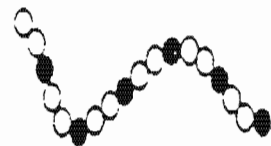
Dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado. Son producidos por un proceso de copolimerización especial. La reactividad del monómero polar puede aumentarse al

complejarse con un haluro de metal. Estos monómeros complejos participan en una reacción de transferencia de electrones con un monómero no complejoado u otro monómero con un electrón donador (Rabek, 1983).



◆ Copolímeros con una distribución de secuencia ordenada.

Como su nombre lo dice, llevan una secuencia ordenada y bien definida aunque no es alternado como en el caso anterior. Son producidos por una alimentación controlada de] monómero durante la reacción de copolimerización (Rabek, 1983).

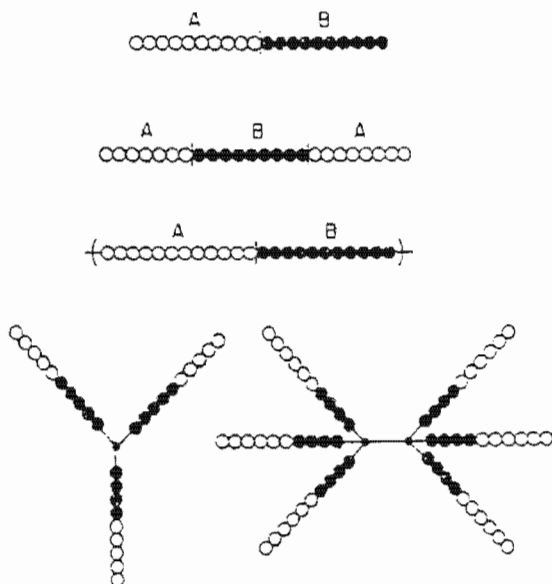


◆ Copolímeros en bloque.

Los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí formando cadenas, al igual que otro tipo de monómero, estas cadenas químicamente distintas son unidas al conectarse por medio de

segmentos terminales. Estos copolímeros pueden representarse como dos homopolímeros unidos por sus extremos.





La forma en como se preparan generalmente es por adición secuencial aniónica, polimerización por apertura de anillos o polimerización de crecimiento por pasos.

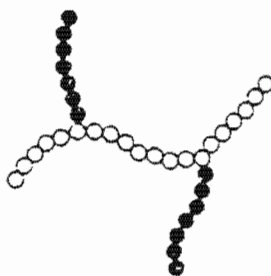
Los copolímeros de bloque son más difíciles de caracterizar que los homopolímeros e incluso que los copolímeros estadísticamente uniformes.

En el caso de tener una cadena "A" unida a otra diferente "B", es difícil saber si se encuentra unido de forma A-B, o A-B-A, aunque hay varias maneras en que se pueda unir (Rabek, 1983).

◆ Copolímeros de injerto.

Se compone de dos o más partes de polímeros químicamente diferentes. Se construye sobre una cadena macromolecular de un polímero denominada como "principal", donde las cadenas de otro polímero son injertadas de forma lateral a ésta. Se considera como el resultado de dos macromoléculas químicas diferentes.

Se utilizan medios fotoquímicos, radioquímicos, mecánicos o químicos, como son; radicales libres, adición aniónica, catiónica o polimerización de apertura de anillos de un monómero en presencia de un polímero reactivo preformado para crear sobre una cadena los lugares reactivos y así poder fijar las cadenas laterales del segundo polímero (Rabek, 1983).



◆ Copolímeros entrecruzados.

Se forjan enlaces químicos cruzados de una cadena a otra, de forma que lo que era un enredo de cadenas separadas, se convierte en una red tridimensional unificada.

Son producidos por la generación de sitios de radicales libres en un polímero preformado en presencia de un monómero. El injerto ocurre en dicho sitio y al final la combinación resulta en un entrecruzamiento (Rabek, 1983).



b. Reticulación o degradación.

El proceso de *reticulación* (también llamado proceso de entrecruzamiento, curado o vulcanización), utiliza agentes reticulantes como son; azufre o donadores de azufre por ejemplo: los sulfuros de tiuramio, tetrasulfuros de tiuramio, peróxidos y algunos óxidos metálicos.

Los aceleradores de la reticulación juegan un papel importante debido a que por ejemplo el caucho natural solo con azufre requiere de tiempos largos y temperaturas altas para reticular.

La vulcanización modifica de manera más o menos considerable las propiedades de un hule. El módulo, la dureza, las propiedades elásticas y la resistencia al hinchamiento con solventes se modifican considerablemente con el grado de vulcanización.

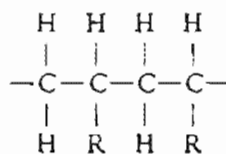
La reticulación forja los enlaces químicos cruzados de una cadena a otra, de forma que lo que era un enredo de cadenas separadas, se convierte en una red tridimensional unificada. Esto es posible cuando la estructura del polímero tiene dobles enlaces situados a lo largo de la cadena. Un enlace doble se puede romper para aportar un punto de enlace al azufre, y así unir a las cadenas.

Los polímeros que no tienen dobles enlaces no pueden ser reticulados con azufre. Estos se conocen como polímeros saturados y en ellos el enlace cruzado tiene que ser provocado mediante la utilización de otros productos químicos más reactivos como los peróxidos o mediante radiación ionizante.

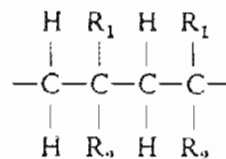
La *degradación* de polímeros es un proceso en el cual ocurre una ruptura de la cadena principal o de los enlaces de la cadena lateral injertada.

Existen dos tipos principales de degradación:

Degradación al azar: se caracteriza por la ruptura de los enlaces de la cadena principal de acuerdo a las leyes de probabilidad. Los polímeros que tienen un hidrógeno terciario, como por ejemplo, el polipropileno, tienen una tendencia a este tipo de degradación además de un entrecruzamiento de la cadena (Rabek, 1983).



Proceso de depolimerización (proceso lento): es el inverso del proceso de polimerización. Los polímeros se degradan por ésta vía cuando tienen estructuras con carbonos cuaternarios alternados.



La degradación puede ocurrir si la muestra es afectada por:


- ⊕ Calor (degradación térmica).
- ⊕ Luz (fotodegradación).
- ⊕ Radiación de alta energía (degradación radiactiva).
- ⊕ Vibraciones ultrasónicas, enfriamientos rápidos y repetidos de solventes de una solución polimérica, agitación de alta velocidad (degradación mecánica).
- ⊕ Agentes químicos (degradación química).
- ⊕ Enzimas, bacterias, etc. (biodegradación).

Lo que ahora nos interesa es la degradación debida a la luz, encontrando que existiendo tipos de fotodegradación de polímeros.

Fotodegradación directa: ocurre cuando una macromolécula absorbe luz directamente y se forman radicales libres después de la fotoexcitación (Rabek, 1983).

Fotodegradación por medio de agentes sensibilizantes: ocurre cuando la degradación de las macromoléculas se inicia por radicales libres, los cuales se forman de la fotodescomposición de fotoiniciadores (sensibilizadores) de bajo peso molecular (Rabek, 1983).

La mayoría de los polímeros tienen enlaces C-C, C-H, C-O, C-N y C-Cl, los cuales no absorben a más de 190nm. Sin embargo al tener grupos cromóforos pueden absorber la luz a longitudes de onda mayores como se ve en la siguiente tabla (Thomas, 1996).

Cromóforo	Transición electrónica	Longitud de onda (nm)	Absortividad molar (ϵ_{max}) ($M^{-1}cm^{-1}$)
$>C=C<$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	13 000
$>C=O$	$n \rightarrow \pi^*$	185 277	950 20
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200 255	8 000 220
$-N=N-$	$n \rightarrow \pi^*$	347	10
$-N=O-$	$n \rightarrow \pi^*$	665	20

Para disociar un enlace particular en radicales libres, se necesita excitar a la molécula por medio de la absorción de luz con suficiente energía.

c. Métodos de Injerto

Los métodos de injerto por radiación que existen son:

- 1 Método directo.
- 2 Método de preirradiación oxidativa.
- 3 Método de preirradiación no oxidativa.

1 Método directo.

Es el método más simple de radiación química para producir copolímeros de injerto, se inicia por medio de un mecanismo de radicales libres. Un monómero en forma de gas, vapor, líquido o solución, es irradiado junto con

un polímero en una atmósfera inerte. El monómero regularmente se encuentra en exceso.

Debido a que la acción ionizante en la materia no es selectiva, cualquier sustancia que se adicione al monómero es también radiada, por lo que contribuye a la iniciación de la polimerización, sin embargo, esto sólo ocurre en soluciones.

Un problema común de éste método, es la homopolimerización del monómero presente, esto puede reducirse en fase vapor, añadiendo un inhibidor del monómero o irradiando a baja temperatura.

2 Método de preirradiación oxidativa.

El polímero es irradiado en presencia de aire, con esto se forman peróxidos e hidroperóxidos en la primera etapa, conocida como etapa de irradiación, en la segunda etapa, al calentarse en presencia del monómero una vez eliminado el oxígeno, ocasiona el rompimiento de los peróxidos que forman los radicales que inician el injerto. Los peróxidos e hidroperóxidos también pueden iniciar el injerto cuando se descomponen por exposición a la luz UV.

Con éste método, es posible almacenar el polímero irradiado un tiempo, antes de injertarlo, sin embargo, la desventaja es que la presencia de radicales OH induce la homopolimerización, la cual se evita agregando metales de transición, por ejemplo; Fe(II).

3 Método de preirradiación no oxidativa.

Aquí, el polímero es irradiado en ausencia de aire para después unirse al monómero desgasificado. El injerto se lleva a cabo por macrorradicales atrapados en el polímero irradiado. La dosis necesaria es más alta que en el método directo, pero no existe el problema de homopolimerización, sin embargo, el polímero es más propenso a dañarse.

El inconveniente es la degradación del polímero, la dependencia a la temperatura y a la cristalinidad del polímero, debido, a que el aumento de los sitios activos son menores para polímero amorfos que para cristalinos.

El injerto por radiación, se usa para obtener polímeros con funciones especiales, sin embargo, la síntesis de monómeros de acrilato con grupos funcionales tiene la desventaja de ser muy activa y polimeriza prematuramente en la síntesis y purificación, además, el grupo funcional puede destruirse por efecto de la radiación.

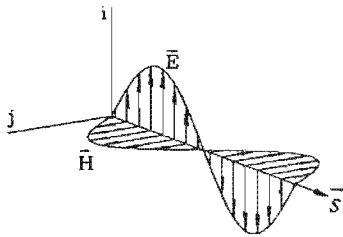
El injerto de cloruro de acrilóilo (AC) y su posterior esterificación con grupos funcionales OH ó NH es un método versátil para obtener injertos de acrilato con grupos funcionales especiales.

Se encontró que el entrecruzamiento ocurre a dosis de radiación mayor a 30kGy (Cabrera, 2001)

3) Fotoquímica.

Lo principal en fotoquímica es la cantidad real de energía radiante transmitida a un sustrato desde una fuente de luz dada.

a. Aspectos físicos.



James Clerk Maxwell (1831-1879) demostró que la luz es una forma de radiación electromagnética, las propiedades de onda provienen de la oscilación transversal del campo eléctrico y magnético en planos perpendiculares una de otra y en la dirección de propagación de la luz.

El término de radiación electromagnética significa simplemente la energía transmitida por dichas ondas a través del espacio, también es conocido con el nombre de: energía radiante.

Todo cambio en el campo eléctrico va acompañado de un cambio en el campo magnético y viceversa (Hansson, 1980).

La radiación electromagnética puede actuar como partícula y como onda con amplitud, velocidad, longitud de onda (λ) y frecuencia (ν). Todos los tipos de radiación electromagnética se mueven a través del vacío a la velocidad de la luz (2.9979×10^8 m/s).

En general, cuando las ondas electromagnéticas encuentran un objeto, una parte de la energía incidente se refleja, otra es absorbida y el resto se transmite (Hansson, 1980).

La característica de un objeto opaco es reflejar la luz y la de uno transparente es transmitirla.

La frecuencia se define como el número de cambios por segundo debido al campo eléctrico o magnético en un punto dado y se representa según la siguiente ecuación:

$$\nu = c/\lambda$$

Donde:

ν = frecuencia (Hz = s⁻¹)

c = velocidad de la luz (2.9979 X 10⁸ m/s)

λ = longitud de onda (cm)

La frecuencia es la característica verdadera de una radiación particular ya que ambos; la velocidad de la luz y la longitud de onda dependen de la naturaleza del medio en el cual la onda electromagnética viaja (Rabek, 1983).

La teoría cuántica nos dice que la *energía radiante* ocurre en unidades discretas y cada una está relacionada con la frecuencia según la siguiente ecuación:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Donde:

E = energía radiante (erg quantum⁻¹ s⁻¹)

h = constante de Plank (6.63X10⁻²⁷ erg/quantum)

Una especie contiene energía interna translacional, rotacional, vibracional, electrónica (depende de la distancia en que está el electrón del núcleo y del tipo de orbital que ocupa) y la que proviene de una oscilación periódica del átomo en una molécula; cada una cuantizada.

Un átomo puede tener sólo la energía electrónica interna, cualquier aumento o disminución en la energía del átomo debe dar como resultado un cambio en el estado electrónico como son; movimientos del electrón entre los orbitales

moleculares de enlace, no enlace y antienlace que están disponibles para el electrón. La transición electrónica es el campo de interés de la fotoquímica (Wayne, 2002).

b. Aspectos químicos.

Las interacciones de la luz con la materia son el objeto de la fotoquímica. Si existe alguna característica esencial en fotoquímica, es probablemente el camino en el cual el estado excitado del átomo o molécula juega una parte en el proceso que ocurre (Wayne, 2002).

Los niveles en la materia están cuantizados (las especies sólo pueden existir en determinados y discretos estados energéticos), por ello, cada especie individual tiene energías específicas de radiación que son emitidas o absorbidas.

La *absorción* ocurre cuando un electrón gana la energía suficiente (absorbiendo un fotón) y salta a un nivel de energía superior. La *emisión* ocurre cuando el electrón hace una transición de un nivel de energía superior a uno inferior, emitiendo un fotón. En ambos casos, la energía del fotón corresponde a la diferencia de energía entre los niveles superior e inferior, y la longitud de onda del fotón es proporcional a esa energía. (Briceño, 2004) En otras palabras, un fotón es una onda electromagnética cuantizada (Fig. 1) (Rabek, 1983).

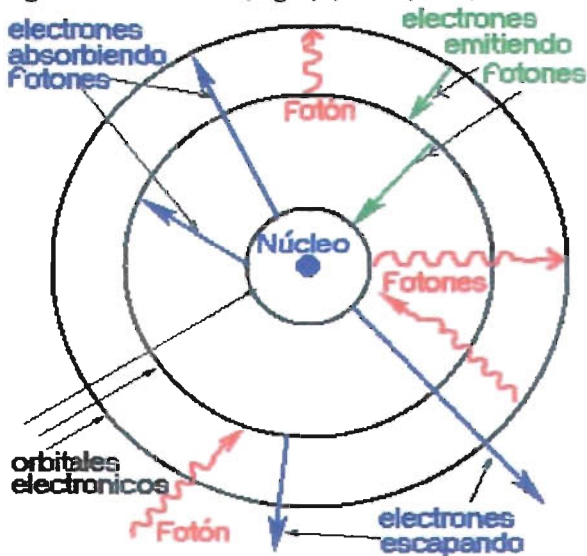


Fig. 1. Absorción y emisión de fotones dentro de un átomo.

Los cambios químicos que siguen de la absorción de la luz y la química que emite luz (fluorescencia y fosforescencia) son ejemplos de los procesos fotoquímicos.

El estado excitado que más interesa en fotoquímica es donde los electrones se distribuyen en un arreglo de alta energía, las especies aquí, se dicen que están excitadas electrónicamente.

La absorción y emisión de radiación desde y hacia la forma excitada se estudia en espectroscopía y existen varios fundamentos en común entre la fotoquímica y la espectroscopía así como entre la fotoquímica y la teoría cuántica.

El término “quantum” sirve para representar el valor mínimo que puede tomar una determinada magnitud en un sistema físico en el que dicha magnitud está cuantizada, por ejemplo, en fotoquímica se utiliza como sinónimo de fotón, ya que es la mínima cantidad posible de energía que puede transportarse. Un fotón no tiene masa, pero tiene una energía específica (E).

Las leyes fundamentales de la fotoquímica son:

Ley de absorción de Grotthuss-Draper: sólo la luz absorbida por una molécula puede producir cambios fotoquímicos en la molécula (Wayne, 2002).

Ley energética: si una especie absorbe radiación, entonces una partícula es excitada por cada quantum de radiación absorbida (Wayne, 2002).

Ley de la equivalencia fotoquímica (ley de Einstein): el rendimiento cuántico (ϕ) es el número de moléculas de reactante consumido por fotón de luz absorbido.

$$\phi = \frac{\text{moléculas consumidas}}{\text{fotones absorbidos}}$$

Los valores medidos del ϕ van desde 10^{-6} hasta más de 10^6 dependiendo del sistema de la reacción.

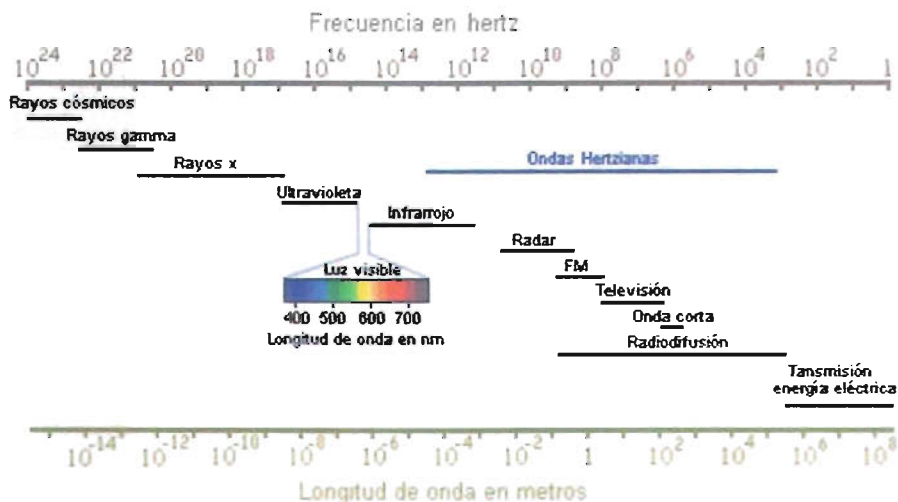
Un ϕ mayor a 1 sugiere que ocurren reacciones secundarias, y un valor mayor a 2 sugiere la operación de un mecanismo de reacción en cadena.

Sin embargo, la ecuación del rendimiento cuántico no hace la distinción entre la eficiencia del proceso fotoquímico y la reacción secundaria.

En el caso de la conversión $A \rightarrow B$ se necesita que una molécula de A absorba un quantum de radiación. Si A, se reorganiza para dar B cada vez que absorba un fotón, entonces, $\Phi=1$ y la eficiencia de conversión será del 100%, sin embargo, si el estado excitado de A tiene un paso de desexcitación alternada que no permita la producción de B, el Φ será menor a uno, al igual que su eficiencia (Wayne, 2002).

c. Espectro electromagnético.

Las líneas espectrales se producen por transiciones de electrones entre niveles de energía en átomos, moléculas e iones.



Cuando una especie absorbe un quantum de radiación se excita y la forma en que la especie asimila la energía, depende de la longitud de radiación incidente.

Las radiaciones poseen más energía cuando sus longitudes de onda son más cortas, por tanto, a longitudes de onda de la región del ultravioleta, resulta posible inyectar más energía a la molécula por cada fotón que en la región del visible.

La zona entre la luz visible y la ultravioleta en el espectro electromagnético, es la línea divisoria entre la radiación ionizante (rayos X, rayos cósmicos), más potente y de frecuencias más altas, y la radiación no ionizante más benigna y con

frecuencias más bajas. Está aproximadamente a una longitud de onda de 100nm (Hansson, 1980).

La radiación no ionizante abarca toda la radiación y los campos del espectro electromagnéticos que no tienen suficiente energía para ionizar la materia (Hansson, 1980).

Las longitudes de onda de los rayos *gamma* (γ) son similares a la de los diámetros de los núcleos atómicos, en cambio, para el caso de las ondas de radio, son tan grandes como un estadio de football.

d. Radiación Gamma.

La radiación ionizante es la energía que excita el medio con el que interactúa directamente. La energía necesaria para liberar un electrón del átomo, cuando se encuentra en su estado basal, se le conoce como energía de ionización.

Los rayos gamma se localizan en la parte del espectro que tiene longitudes de onda menores a 0.1Å y radiaciones mayores a 10¹⁹Hz.

El decaimiento *gamma* (γ) es un mecanismo que tienen los núcleos al expulsar energía después de un decaimiento α o β . Esta expulsión es en forma de un *fotón*, (unidad de radiación electromagnética). Al igual que en el átomo, en el núcleo existen niveles de energía. La relajación de un nivel alto a un nivel bajo en este caso va acompañada de la emisión de un rayo γ (Campbell, 1997).

Radiación	Procedencia	Energía	Número promedio de ionizaciones en un gas
γ	⁶⁰ Co	1.33MeV=1.33 X 10 ⁶ eV	38,000

Los rayos γ sufren principalmente tres efectos y en los tres casos se producen electrones energéticos:

- a) EL EFECTO FOTOELÉCTRICO: Cuando sucede, el fotón (γ) transfiere toda su energía a un electrón del material; ésta energía se usa para liberar al electrón y darle velocidad.



- b) EL EFECTO COMPTON: Aquí, la energía del fotón original se reparte entre un electrón del material y un nuevo fotón más débil.



- c) LA FORMACIÓN DE PARES: Sucede cuando la energía del fotón original es mayor que 1.02MeV, entonces, el fotón se transforma en un par electrón-positrón (e^- , e^+).



En estos efectos, el fotón original desaparece y se crean electrones energéticos. Los electrones secundarios producen la mayoría de la ionización del material. Los rayos γ pueden atravesar el material antes de sufrir alguno de estos tres efectos, por lo que su penetración es grande. En un experimento de transmisión se obtiene una curva exponencial que obedece a la fórmula:

$$N = N_0 e^{-\mu x}$$

Donde;

μ = coeficiente de absorción

e = base de los logaritmos naturales.

Cada material tiene diferente coeficiente de absorción, dependiendo también de la energía de los fotones absorbidos. En el caso de rayos γ de 1MeV que inciden sobre aluminio se necesitan 4.3cm de aluminio para reducir la intensidad inicial N_0 a la mitad, y otro tanto para reducirla a una cuarta parte. En cambio si el material fuese plomo, N_0 se reduce a la mitad con sólo 0.88cm, a causa de su alta densidad (Campbell, 1997).

Un fotón de rayos gamma lleva tanta energía que es fácil de detectar, su longitud de onda es tan pequeña que hace difícil observar sus propiedades ondulatorias.

No es posible apagar los radioisótopos como otras fuentes de radiación artificial. Una vez creado el radioisótopo, decae con su propia vida media, y nada lo puede impedir, salvo una nueva transformación nuclear (caso poco probable).

El ^{60}Co , el cual emite rayos γ , se le coloca dentro de un recipiente con blindaje de plomo con una compuerta que se abre para dejar salir la radiación en el momento que se desee, pero el cobalto nunca deja de emitir. Esto lo hace muy confiable como fuente de radiación, pero exige atención constante para impedir que se abra la compuerta, o que la fuente sea extraída indebidamente de su recipiente blindado (Campbell, 1997).

La fuente de ^{60}Co que se utiliza en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) se encuentra en un edificio blindado con las siguientes características:

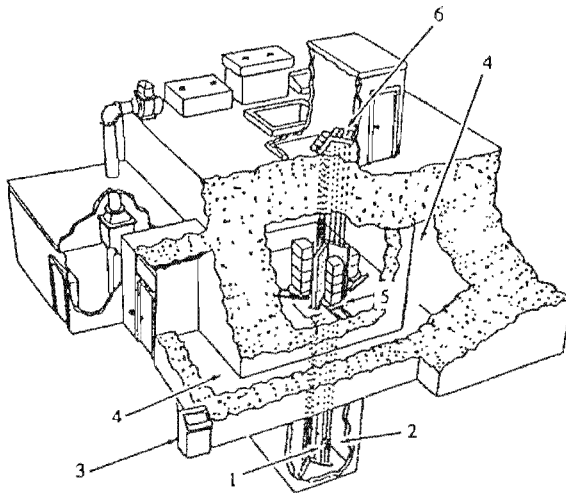


Diagrama del edificio especial del irradiador Gamma Beam 651PT.

- 1.-Fuentes de cobalto-60.
- 2.-Piscina profunda para blindaje de la radiación (5m).
- 3.-Consola de Control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes.
- 4.-Laberinto de acceso con muros de 2.10m de espesor y piso falso de seguridad.
- 5.-Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras para irradiarse.
- 6.-Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

El término de "Dosis" se utiliza para describir de forma cuantitativa la radiación que recibe una determinada sustancia, dentro de un campo de radiación.

La dosis absorbida es la cantidad de energía que la radiación deposita en la unidad de masa del material irradiado. Las unidades según el SI son: J Kg^{-1}

Sin embargo la unidad especial y más común hoy en día es el *gray (Gy)*, aunque puede utilizarse también otra unidad especial llamada *rad*;

$$1\text{Gy} = 1 \text{ J Kg}^{-1}$$

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg g}^{-1} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

e. Efectos de la radiación UV.

La energía de radiación de la región del visible a la región del UV induce transformaciones entre los niveles de energía electrónicos de una especie permitiendo la excitación electrónica, esto es:

Quando una molécula absorbe la luz UV o la visible de alguna determinada longitud de onda, un electrón experimenta una transición desde un nivel de energía bajo a otro alto en la molécula, la diferencia de energía está dada por la ecuación de *energía radiante*.

La absorción de la luz ultravioleta y visible corresponde a un incremento en la energía de 30 a 200Kcal/mol y coincide con el intervalo de transición electrónica (Vogel, 1959).

La radiación de los rayos ultravioleta va de 7.69×10^{14} hasta 1×10^{17} Hz. Las longitudes de onda se extienden de 400 a 10nm (Campbell, 1997).

La radiación ultravioleta se ha clasificado en tres tipos, de acuerdo a su longitud de onda y a los distintos roles que juegan en los procesos fotoquímicos así como en la salud humana:

- ❖ **UV-A ó cercano;** Es la continuación de la radiación visible y es la menos energética, sin embargo debido a su gran intensidad puede producir daños significativos en la piel. Su longitud de onda varía de 400 a 320nm (Campbell, 1997).
- ❖ **UV-B ó medio;** Llega a la Tierra muy atenuada por la capa de ozono y es muy sensible a las condiciones meteorológicas y cambios en la concentración

de ozono. Es llamada también UV biológica, la longitud de onda en ésta zona varía de 320 a 280nm y es peligrosa para la vida en general. Para la salud humana, tiene efectos de largo y corto plazo. En el corto plazo produce eritema (enrojecimiento y quemaduras). En el largo plazo puede producir arrugas, melanoma (cáncer de piel), cataratas en los ojos y debilitamiento del sistema inmunológico. Representa el 5% de la UV y el 0.25% de toda la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra (Campbell, 1997).

- ❖ **UV-C ó lejano;** Es la más peligrosa para el hombre, pero afortunadamente es absorbida totalmente por el oxígeno de la atmósfera por ello, no tiene efectos importantes. Esta radiación, se obtiene artificialmente de fuentes, tales como lámpara germicidas, que emiten la mayor parte de su energía a una sola longitud de onda (254nm) la cual es muy eficaz para matar bacterias y virus sobre una superficie o en el aire, por lo que es utilizada en procesos industriales de purificación de aguas, desinfección, etc. Su longitud de onda varía de 280 a 100nm, (Sloney, 1972). Por debajo de 220nm, la absorción del oxígeno del aire produce ozono, por ello, es necesaria una atmósfera inerte para estas longitudes de onda (Vogel, 1959).

En general, sólo las moléculas que contienen enlaces múltiples tienen estados excitados suficientemente estables para absorber en la región del UV cercano, por lo tanto, los hidrocarburos saturados, alcoholes y éteres son transparentes en ésta región (Vogel, 1959).

Los acetilenos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas y alquenos monofuncionales tienen un espectro de absorción cerca de la frontera de la región del UV, alrededor de 200nm (Vogel, 1959).

Los aldehídos, cetonas y compuestos nitroalifáticos son caracterizados por un máximo de absorción cerca del UV, pero tienen tan baja intensidad que muy rara vez se utilizan para identificar un compuesto (Vogel, 1959).

De un par de isómeros geométricos, la forma "cis" se aprecia menos que la forma "trans", esto muestra que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del isómero "trans" tiene lugar

a longitudes de onda mayores con un coeficiente de extinción molar mayor que el "cis" (Vogel, 1959).

f. Espectrofotometría de UV: Ley de Beer.

Bouguer y Lambert estudiaron la variación en la absorción de un haz de luz, en función de la variación del espesor de la camada absorbente, Beer por su lado hizo el mismo estudio en lo que se refiere a la concentración de la solución, manteniendo el espesor constante. En ambos casos, el resultado fue el mismo, ya que variando el espesor o la concentración de la solución, al ser atravesada por la luz, esencialmente aumentamos o disminuimos el número de partículas que interaccionan con la radiación.

Combinando las ecuaciones que obtuvieron los científicos, se llega a la ley básica de espectrofotometría, más conocida como la Ley de Beer:

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon cb}$$

Sí la concentración **c** se expresa en molaridad y el espesor de la especie absorbente (camino óptico, **b**) en centímetros, la constante **a** toma el nombre de absortividad molar, con símbolo ϵ . La absortividad molar es preferible cuando se requiere comparar cuantitativamente la absorción de varias sustancias. Para un mismo espesor de material absorbente (camino óptico), cuanto mayor el valor de ϵ mayor es la sensibilidad del método. La absortividad molar, depende de la sustancia, la longitud de onda utilizada, la temperatura y del solvente. Analizándose la ecuación, se nota que a mayor valor de ϵ , mayor será el nivel de absorción observado y más sensible el método espectrofotométrico. Esta es la razón por la cual, idealmente, se busca trabajar con una radiación monocromática, siempre que sea posible, correspondiente al máximo de absorción de la especie a ser determinada.

Rearreglando la ecuación se obtiene:

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon cb}$$

La relación I_t/I_0 es llamada transmitancia y se le simboliza con la letra T, para poder hacer una relación lineal la ecuación es expresada de la siguiente manera:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon c l$$

La relación $\log_{10}(I_T/I_0)$ es llamada absorbancia y se le simboliza con la letra A, la letra b que representa el camino óptico fue cambiada por la letra l, pero no se altera su representación.

Para realizar un análisis espectrofotométrico es necesario conocer el espectro de absorción de la muestra que se quiere determinar. Esto es hecho para definirse cual es la longitud de onda de la radiación incidente, que causará la absorción máxima de la especie a ser determinada y así obtener la mejor sensibilidad en su cuantificación.

El espectro de absorción es obtenido variando la longitud de onda de la radiación que incide sobre la muestra y midiéndose la cantidad de radiación absorbida en un espectrofotómetro.

g. Instrumentos de radiación UV.

La *fente de luz* es muy importante, debido a que convierte la energía eléctrica (entrante) en una emisión de longitud de onda de alta intensidad de luz (número de fotones o quantums emitidos por segundo) utilizable (salida) para la reacción fotoquímica con gran eficiencia y un período largo de seguridad operacional, ésto es, que debe ser lo suficientemente poderosa para realizar la reacción fotoquímica en un intervalo de tiempo determinado para que sea comercialmente viable.

Para seleccionar una fuente de luz determinada, se debe asegurar que la emisión de la fuente debe ser igual a la absorción del espectro del material que reacciona fotoquímicamente.

Existen diferentes lámparas las cuales se utilizan por ejemplo, para iniciar una reacción en un material procesado, se diferencian por el diseño y la fuente de radiación.

Las lámparas más comerciales son (Drobny, 2003):

- ⊕ Lámparas de arco o de electrodo (presión baja, media o alta).

- ⊕ Lámparas sin electrodos o potencia de microondas.
- ⊕ Lámparas de Xenon.
- ⊕ Lámparas de diodos.
- ⊕ Lámparas de onda continua y láser pulsado.

La siguiente tabla muestra diversas lámparas de presión media de sus correspondientes gases raros y su absorción a diferentes longitudes de onda. (Rabek, 1983);

Gas raro	Rango espectral (nm)
Argón	390-440
Helio	380-450
Kriptón	430-450
Neón	340-360
Xenón	460-480

Sin embargo, la fuente de luz más utilizada en fotoquímica es *la de arco de mercurio cerrado* y se clasifica de acuerdo a la presión total en el arco como sigue:

Presión de vapor de mercurio	Valor de la presión
Bajo	10^{-3} Torr = 1.32×10^{-6} Atm
Medio	1 - 2 Atm
Alto	10 Atm

Otras características de estas lámparas son:

Lámpara	Intervalo de λ efectivo (nm)	Potencia Watts/cm	Tipo de fuente
Presión baja	185, 254 (específica)	4 - 25	intermedia
Presión media	200 - visible (continuo)	100 - 500	poderosa
Presión alta	240 - visible (continuo)	150-2880	poderosa

La intensidad de luz del arco aumenta al aumentar la presión, así como el número de longitudes de onda emitidas.

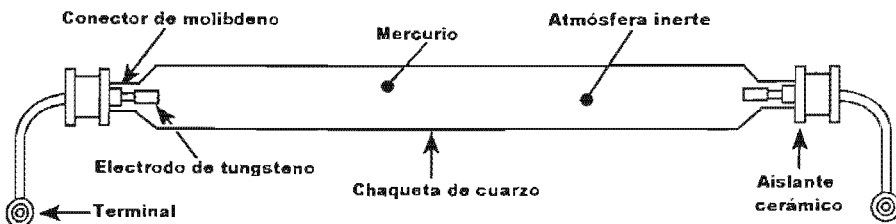
La gran característica de las lámparas de mercurio de presión baja es que tienen una vida media muy grande, que va de las 2,000h a las 10,000h o más, la emisión de la lámpara con un cuarzo de alta calidad es también de 189nm. Ésta

lámpara consiste en un cilindro de cuarzo con electrodos en los dos extremos, aunque se producen de otras formas también, dentro de la lámpara existe una mezcla de mercurio y argón (Rabek, 1983).

Estas lámparas se suelen utilizar en los hospitales para combatir las infecciones de tuberculosis, así como en el interior de las cabinas microbiológicas de seguridad para inactivar los microorganismos del aire y las superficies debido a que más de 90% de la energía radiada se emite en la línea de 254nm (Slincy, 1972). También funcionan como indicadores de cristal líquido, o en la tecnología para la producción de microchip.

Las lámparas de mercurio de presión media tienen una vida media de 3,000h. Tienen un diseño sencillo y son baratas, ideales para ser utilizadas en fotoquímica (Drobny, 2003).

La lámpara consiste en un tubo de cuarzo cilíndrico cerrado con electrodos de tungsteno en cada extremo, el tubo contiene una pequeña cantidad de mercurio metálico y un gas iniciador (generalmente argón) como se muestra en la figura siguiente:



Lámpara de mercurio de presión media.

La emisión de la lámpara de mercurio de presión media comienza cuando se aplica un alto voltaje a través de dos electrodos provocando la ionización del gas iniciador, éste gas produce un flujo de corriente y genera un arco eléctrico, el voltaje va aumentando gradualmente (Fig. 1) y la caída de corriente muestra la característica típica del arco (Fig. 2).

La intensa descarga causa una transición electrónica múltiple de los elementos (gas), los cuales resultan en discretas líneas de emisión de longitud de onda.

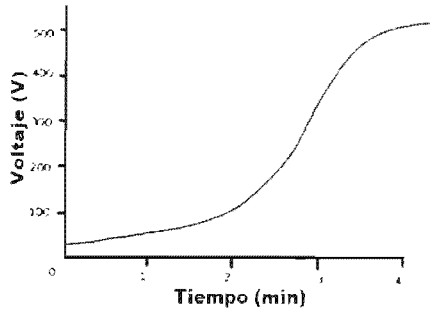


Fig. 1. Aumento del voltaje después de ionizarse el gas iniciador.

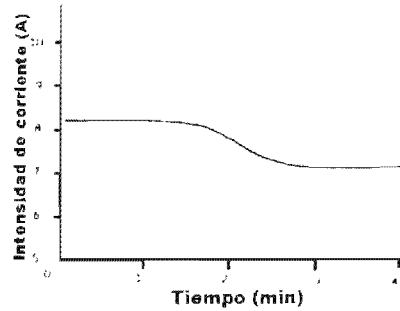


Fig. 2. Generación de un arco eléctrico debido a la caída de la corriente.

Después de iniciar, la presión del mercurio aumenta en función de la temperatura del plasma, la descarga en el núcleo llega a los 6,000 K (5,726.84°C) pero la energía es perdida rápidamente a través de la conducción del calor del centro del arco hacia las paredes del tubo de cuarzo.

El exterior de las paredes debe mantener una temperatura entre 600°C y 800°C, ya que así se mantiene una distribución energética espectral confiable, de otra manera la caída de la presión de vapor de mercurio causa un cambio en la densidad de la corriente del arco.

Las lámparas de mercurio de presión alta son capaces de producir un espectro más ancho que las de presión media, la desventaja de éstas es su corto tiempo de vida media de cientos de horas.

h. Espectrofotómetro de UV

Los métodos espectroscópicos se basan en la medición de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiada, así como del espectro provocado por la transición entre los estados de energía característicos (Rabek, 1983).

Todos los espectros se dividen en tres tipos (Rabek, 1983):

- ✦ Espectro de absorción.
- ✦ Espectro de emisión.
- ✦ Espectro de dispersión.

Un espectrofotómetro mide la cantidad de luz absorbida por una muestra comparando la intensidad de la luz emitida por la fuente luminosa con la intensidad de luz que sale de la muestra.

Los componentes esenciales de cualquier espectrofotómetro son (Vogel, 1959);

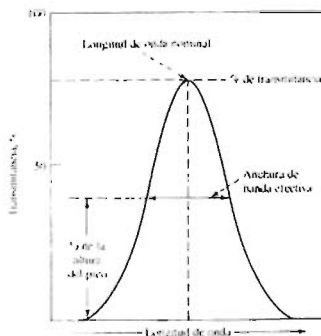
- ◆ Una fuente de energía radiante.
- ◆ Un selector de λ .
- ◆ Una celda.
- ◆ Un compartimiento para la muestra.
- ◆ Un detector.
- ◆ Un amplificador para la medición de la energía radiante.

Fuente de energía radiante: Al hablar de medidas de absorción molecular, se necesita de una fuente continua de relativa baja intensidad, donde la potencia no cambie bruscamente en un intervalo considerable de longitudes de onda (Skoog, 2001).

La mayoría de los aparatos utilizados comercialmente para la espectrofotometría UV, abarca también la región del visible y generalmente emplean dos *fuentes de luz*; una de descarga de deuterio o hidrógeno para la región de 180nm a 400nm (Rabek, 1983) y una lámpara de filamento de tungsteno para la región de 325nm a 1,000nm (Vogel, 1959).

Selector de λ : Para un análisis espectroscópico es necesaria una radiación constituida por un *ancho de banda estrecha* que aumente la sensibilidad de las medidas de absorbancia.

De manera ideal la señal de salida del selector de λ correspondería a una única radiación de λ o frecuencia, sin embargo, esto no existe. En su lugar se representa el porcentaje de radiación incidente de una determinada longitud de onda que es transmitida por el selector en función de la λ . El ancho de la banda efectiva es una medida inversa de



la calidad del dispositivo, siendo la resolución mejor cuando es más estrecha dicha anchura. (Skoog, 2001)

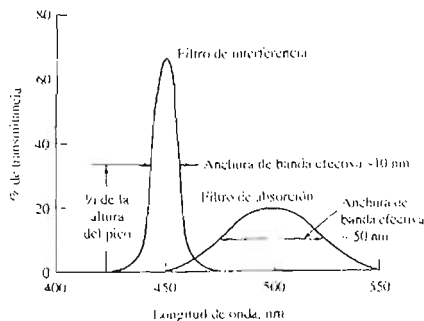
Existen dos clases de selectores de λ :

1. *Filtros.*
2. *Monocromadores.*

1. Dentro de los *filtros* existen dos tipos para seleccionar λ :

- ✓ Los filtros de interferencia (Fabry-Perot): operan en la región de UV, VIS y una parte del infrarrojo (hasta 1,400nm). Las anchuras de banda efectivas están alrededor de 1.5% de la transmitancia de la longitud de onda en el pico (Skoog, 2001).
- ✓ Los filtros de absorción: se limitan a la región del visible del espectro, tienen ancho de banda efectiva entre 30 y 250nm y los que proporcionan las anchuras de banda más estrechas absorben una fracción significativa de la radiación deseada y puede tener una transmitancia del 10% o menos del pico de banda, sin embargo aun cuando el funcionamiento es significativamente menor que los filtros de interferencia, son adecuados para muchas aplicaciones por ser más baratos (Skoog, 2001).

La siguiente figura muestra la comparación de los espectros que se obtienen con cada filtro utilizado.



2. En los métodos espectroscópicos es necesario poder variar de forma continua y en un amplio intervalo la λ de la radiación, a esto se le llama *barrido* del espectro.

Un *monocromador* es un dispositivo diseñado para realizar barridos espectrales. Los componentes de un monocromador son: rejillas, lentes, espejos, ventanas y redes o prismas. Los materiales con los que son fabricados depende de la región de λ a la que se utilice (Skoog, 2001).

Las rejillas se usan, para determinar las longitudes de onda y estudiar la estructura e intensidad de los máximos principales. Una rejilla típica puede contener 10,000 rendijas distribuidas en una anchura de unos cuantos centímetros, equivalente a un espaciamiento de rejilla de unos cuantos micrómetros.

En general, las rejillas pueden separar longitudes de onda, las cuales, se distribuyen de modo continuo. La luz de un objeto caliente luminiscente, como el filamento de una lámpara o el sol, da un espectro continuo.

La longitud de onda mínima en la cual los monocromadores de prismas pueden utilizarse, varían de 180nm a 220nm, dependiendo del material empleado (cuarzo o sílica fundida) (Vogel, 1959). Tanto los instrumentos de prisma como los de rejilla hacen *comparaciones* precisas de la longitud de onda, usando un espectro de comparación apropiado, donde se han realizado determinaciones absolutas cuidadosas de las longitudes de onda de las líneas espectrales.

Celda: Las celdas donde se colocan las muestras son completamente de cuarzo o sílica fundida debido a que son transparentes en la región UV-VIS e infrarrojo (hasta 3,000nm) generalmente y están disponibles en una gran variedad de tamaños desde 1mm hasta 1cm.

Compartimiento para la muestra: El compartimiento de las celdas tiene lugar para acomodar dos de éstas; una que será la celda para colocar la muestra y otra para la referencia. El rayo de luz se divide en dos partes iguales que pasan a través de cada celda a detectores diferentes o bien, éste rayo es directamente alternado a través de las celdas para llegar a un mismo detector (Vogel, 1959).

Detector: La radiación que atraviesa el compartimiento de la celda llega a un *detector* que consiste en celdas fotosensibles o tubos fotomultiplicadores, los cuales

solo miden radiación de baja potencia por ser sensibles a la luz. Su sensibilidad es tal que se puede detectar la llegada de un solo fotón (Skoog, 2001). Un detector convierte la energía radiante en una señal eléctrica. El detector ideal debe ser altamente sensible, tener una elevada relación señal/ruido, una respuesta constante en un gran intervalo de λ , un tiempo de respuesta rápido y una señal de salida igual a cero en ausencia de iluminación. Además, la señal eléctrica producida por el transductor debe ser directamente proporcional a la potencia radiante (P):

$$S = k \cdot P$$

Donde:

S = respuesta eléctrica en términos de corriente o tensión.

K = sensibilidad de calibración.

Sin embargo muchos detectores muestran en ausencia de radiación una respuesta pequeña y constante conocida como *corriente oscura* (k_d), debida a la emisión térmica, llevando a la ecuación anterior a:

$$S = k \cdot P + k_d$$

Los instrumentos con dichos detectores suelen ir equipados con un circuito compensador que reduce k_d a cero, enfriándolo a -30°C (Skoog, 2001).

Amplificador para la medición de la energía radiante: El detector es seguido por un circuito amplificador, éste puede cambiar la señal de corriente alterna a continua y viceversa, cambiar la señal y filtrarla para eliminar los componentes no deseados, así como realizar operaciones matemáticas en la señal como diferenciar, integrar o convertir a logaritmo (Vogel, 1959).

4) Dosimetría.

La dosimetría es una medida de la cantidad de luz absorbida por un sistema específico.

Existen muchos compuestos que sufren cambios apreciables al ser irradiados, y los efectos son visibles. La magnitud de estos cambios depende de la dosis de radiación recibida. El cambio que más se aprovecha en el empleo de estos materiales como dosímetros es la coloración o la densidad óptica (absorción de

luz), y se debe a reacciones químicas que producen nuevos compuestos (Campbell, 1997).

Sin embargo, en fotoquímica se necesita un método comparativo para determinar la emisión de luz de varias piezas comerciales en el mercado de hoy en día.

Por otra parte, para la determinación de los rendimientos cuánticos (Φ) en procesos fotoquímicos es necesario efectuar una dosimetría lo más exacta posible.

a. Métodos que existen.

Las técnicas para medir la radiación UV se dividen en:

- Biológicas: Miden potencia, utilizan pruebas biológicas.
- Físicas: Miden energía, utilizan fotómetros.
- Químicas: Miden energía, utilizan actinómetros químicos.

Biológicas: La pérdida de habilidad de las células y los virus para reproducirse por sí mismos por causa de la radiación UV se denomina inactivación. La inactivación es caracterizada por una curva hecha con los individuos aun activos (sobrevivientes).

La curva que representa la fracción de los individuos sobrevivientes en función de la radiación, forma la base de éste tipo de dosimetría.

Una vez que la respuesta cuantitativa del sistema dosimétrico se ha establecido, pueden ser aplicados a otros trabajos sin necesidad de recalibrar con un método físico o químico (Orton, 1986).

Físicas: Calcula la intensidad luminosa a partir del valor de la cantidad de energía radiante (Watts) a la longitud de onda de trabajo.

Si conocemos la cantidad de energía de radiación, en unidades de Watts, que provienen de una fuente dada, a una longitud de onda particular, podemos calcular la intensidad de luz, en unidades de quantum/s con la siguiente fórmula:

$$I_0 = \frac{\text{Watts}}{hc / \lambda} = \frac{\text{Watts}}{E}$$

La radiación UV se mide en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (corresponde a 0,000001 Watts de potencia por cada cm^2). La dosis sobre la piel se mide en Joules/ cm^2 y corresponde a la potencia multiplicada por el tiempo de exposición.

Las medidas absolutas de la intensidad de luz se realizan con una termopila calibrada con una lámpara normalizada en un laboratorio Nacional de Normas, el proceso es tedioso y tienen muchos errores, por ello se recurren a métodos químicos, donde la intensidad se estima midiendo cambios químicos causados por un sistema cuyo rendimiento cuántico se conozca.

Químicas: La intensidad de luz se relaciona con el número de fotones por unidad de tiempo y se aprecia por los cambios químicos donde el rendimiento cuántico es un valor conocido.

Un incremento en la intensidad de radiación, puede sólo aumentar el número de especies excitadas y no la energía disponible para cada especie individual.

Para el estudio de la fotoquímica se utiliza un parámetro muy útil, llamado rendimiento cuántico (Φ), el cual es la medida de fenómenos fotofísicos o fotoquímicos observados, volviéndose un marcador del comportamiento seguido por el sistema durante el desarrollo de dichos fenómenos.

El rendimiento cuántico de un proceso fotoquímico específico, es la cantidad de reactante consumido o de producto formado durante la fotorreacción por la cantidad de luz absorbida por el sistema a la longitud de onda (λ) de trabajo en el transcurso del proceso.

Un método muy utilizado para determinar la cantidad relativa de energía emitida de una fuente de luz es a través de la *actinometría química* y el uso de los actinómetros químicos estándares, como por ejemplo las soluciones de benzofenona/benzidrol en benceno o benzofenona/isopropanol, oxalato de uranilo, ferrioxalato de potasio, entre otros.

La actinometría es la herramienta que permite determinar la cantidad total de luz absorbida durante un proceso fotoquímico, por medio de la medida de la radiación óptica debido al cambio producido en una sustancia química, ésta

herramienta nos permite calibrar la lámpara del equipo de irradiación al determinar la intensidad de luz que dicha lámpara ofrece, por esto sirve como técnica de soporte para la utilización de aparatos fotoquímicos. Pueden ser tanto gaseosos como líquidos.

Sistemas actinométricos gaseosos:

Existen varios compuestos que experimentan la fotólisis como la dietilcetona ($C_5H_{10}O$), bromuro de hidrógeno (HBr), oxígeno (O_2), óxido de nitrógeno (N_2O) y dióxido de carbono (CO_2) entre otros. Uno de los más utilizados y confiables en el intervalo de 250 a 320nm es la fotólisis de acetona (Calvert, 1966). A temperaturas mayores de 125°C y presiones menores de 6600Nm⁻²

El rendimiento cuántico es 1 si la acetona y su producto de fotólisis son congelados con nitrógeno líquido después de irradiarse, la cantidad de CO se puede determinar por algún método físico o químico.

La fracción de la radiación incidente absorbida por la acetona se expresa de la siguiente manera:

$$1 - 10^{-\epsilon cl}$$

Donde:

ϵ = coeficiente de extinción molar ($cm^2 mol^{-1}$).

c = concentración de acetona ($mol cm^{-3}$).

l = longitud del paso óptico (1cm).

El número de moléculas del producto formado de la fotólisis (CO) es η en un tiempo determinado.

El flujo de la radiación (I), en unidades de *quantum/s*, se calcula con la siguiente ecuación:

$$I = \eta / \phi \cdot t (1 - 10^{-\epsilon cl})$$

Donde:

ϕ = rendimiento cuántico (moléculas formadas/quantum).

t = tiempo de irradiación (s).

Sistemas actinométricos en fase líquida:

Los sistemas más utilizados en la región del ultravioleta son; el verde malaquita leucocianida, el ácido monocloroacético, el complejo de sal de cromo ($KCr(NH_3)_2(NCS)_4$), el ferrioxalato de potasio ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$) y el oxalato de uranilo ($UO_2C_2O_4$) el cual es muy sensible en el rango de 203 a 436nm (Ferraudi, 1988).

Sin embargo el actinómetro ideal además del estado físico del sistema a estudiar se basa en:

1. La aplicación en un relativo amplio intervalo de longitud de onda con resultados reproducibles.
2. Disponibilidad.
3. El rendimiento cuántico debe ser constante, es decir, no depender de alguna variable como la temperatura, la concentración o la longitud de onda.
4. El cambio químicos en el cual se fundamenta debe ser claro, libre de reacciones colaterales y de fácil seguimiento.

El rendimiento cuántico de estos sistemas se muestra en la figura 1 (Seely, 1968):

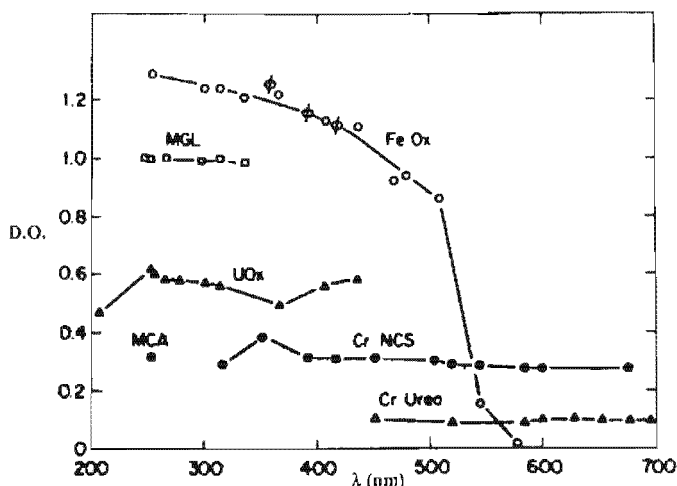
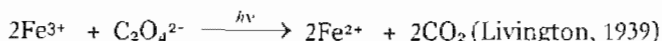


Fig. 1. El rendimiento cuántico de varios actinómetros líquidos a 25°C en función de la longitud de onda. FeOx=ferrioxalato; MG= verde malaquita leucocianida; UOx=Oxalato de uranilo; MCA=ácido monocloroacético; CrNCS, $KCr(NH_3)_2(NCS)_4$; Cr Urea, $Cr(urea)_6Cl_3$

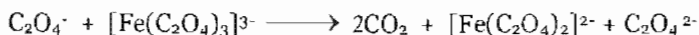
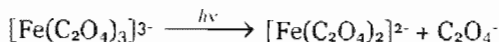
b. Actinómetro de Ferrioxalato de Potasio.

El principio del ferrioxalato es la reducción específica del ión Fe^{3+} del complejo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en disolución ácida, a Fe^{2+} según la siguiente ecuación química:



Cuando ésta disolución es irradiada en el intervalo del espectro de 254 a 578 nm, la reacción es llevada a cabo (Rabek, 1983).

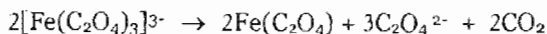
Durante la fotólisis se producen reacciones primarias y secundarias. En solución neutra, la fotólisis del ferrioxalato de potasio es como sigue (Parker, 1954):



Y en solución ácida ocurre esencialmente lo mismo, sin embargo ahora existen otras dos especies fotoactivas, las cuales son; $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ y $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ además de HC_2O_4 como radical intermediario.

Los dos complejos de Fe^{3+} pueden ocurrir después de la fotorreacción, el incidente de ésta reacción secundaria es el de reducir el rendimiento cuántico del Fe^{2+} , el cual, está calculado teóricamente como 2 (Parker, 1954).

La exposición a longitudes de onda menores a 490nm descompone al ferrioxalato de la siguiente manera (Parker, 1953):



En solución neutra el $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ precipita rápidamente, para evitarlo, lo que se hacía antes era agregar un exceso de oxalato (Allmand, 1929), pero ahora ya no aplica debido a que se encontró que interfería seriamente con la formación del complejo de Fe^{2+} con ortofenantrolina (Parker, 1953).

El Fe^{2+} es muy susceptible a la oxidación por causa del aire, sin embargo, la presencia del oxígeno en condiciones ácidas produce pequeños cambios en el rendimiento cuántico alrededor de 365nm (Parker, 1953).

El complejo de Fe^{2+} con ortofenantrolina se observa a 510nm donde el de Fe^{3+} correspondiente es transparente. El rendimiento cuántico aumenta ligera y

regularmente al disminuir la longitud de onda, sin embargo es casi nula la dependencia de éste con la concentración de los reactantes, los productos, la intensidad de luz incidente y la temperatura en un intervalo considerable.

Por todo esto, el compuesto de ferrioxalato de potasio tiene las condiciones necesarias para ser un actinómetro químico.

Las ventajas son:

1. El factor de absorción es alto en un amplio intervalo de longitud de onda y dosis de radiación.
2. Alta sensibilidad.
3. Alta estabilidad.
4. Valor del rendimiento cuántico conocido.
5. El rendimiento cuántico no depende de la temperatura ni de la composición.
6. Se puede utilizar en la región azul.

Las desventajas son:

1. No es conveniente para periodos largos de exposición debido a que se consume una gran porción del actinómetro en tiempos de irradiación muy cortos. Solo es posible utilizarlo donde la intensidad de luz no varíe significativamente.
2. Debido a su alta absorción, principalmente en la región del visible, puede requerirse utilizar filtros o hacer correcciones tediosas.
3. Puede ser necesario corregir cuando se estudian sistemas con índices de refracción diferentes al agua.
4. El método consume demasiado tiempo para hacerse de manera rutinaria en una dosimetría ultravioleta clínica, donde las mediciones se repiten en un intervalo de tiempo relativamente corto.
5. Un exceso de oxalato de potasio interfiere con la formación del complejo ferroso.

Para determinar la intensidad de luz en unidades de *Einstein/min* se utiliza la siguiente ecuación (Murov, 1993):

$$I = \frac{AV_2V_3}{d\varepsilon\phi_{\mu}tV_1}$$

Donde:

A = absorción de la disolución actinométrica irradiada y corregida con un blanco, (densidad óptica).

V₁ = volumen retirado de la solución original de ferrioxalato (ml).

V₂ = volumen irradiado (dm³)⁽¹⁾.

V₃ = volumen del matraz para la disolución (ml).

d = longitud del paso óptico de la celda de absorción que se utilizó (1cm).

ε = coeficiente de extinción molar del complejo Fe²⁺/o-fenantrolina a 510nm (1.11X10⁴ dm³mol⁻¹cm⁻¹).

Ø_μ = rendimiento cuántico de formación de Fe²⁺ a la longitud de onda de trabajo. (Revisar en tablas; Murov, 1993).

t = tiempo de irradiación (min).

La unidad llamada "Einstein" es la unidad de la cantidad de energía absorbida en una reacción fotoquímica y se refiere a la energía de un mol de fotones ó quantums. Hoy en día los artículos son más específicos y minuciosos al referirse a las unidades de la intensidad, ya que se consideran unidades de quantum y se ha dejado de lado el término "Einstein" para evitar confusiones, además de considerar la intensidad por volumen irradiado, en las unidades finales (Rabek, 1982).

Considerándose ahora la intensidad (I) en términos generales con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{d[P]/dt}{\phi} * N_A$$

Donde:

d[P]/dt = derivada del producto formado con respecto al tiempo.

Ø = rendimiento cuántico de formación a la longitud de onda de trabajo (Revisar en tablas; Murov, 1993).

N_A = número de Avogadro (6.023 X 10²³ moléculas/mol).

⁽¹⁾ Considere que 1L = 1dm³ = 1000cm³

Para el caso del ferrioxalato de potasio la intensidad se representa en unidades de $\frac{\text{quantum}}{\text{cm}^3 \text{s}}$ con la siguiente ecuación (Ahmed, 2004):

$$I = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]/dt}{\phi} * N_A = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\phi t} * N_A$$

Donde:

$[\text{Fe}^{2+}]$ = Fe^{2+} formado (mol/cm³).

ϕ = rendimiento cuántico de formación a la longitud de onda de trabajo
(Revisar en tablas; Murov, 1993).

t = tiempo de irradiación (s).

N_A = número de Avogrado (6.023×10^{23} moléculas/mol).

CAPÍTULO IV EXPERIMENTACIÓN

El proyecto se desarrolló en el departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), UNAM, la responsable del programa es la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua.

Se requirió determinar la intensidad de luz emitida por la lámpara UV utilizada en dicho proyecto por medio del actinómetro químico de ferrioxalato de potasio, para el estudio del efecto de la radiación UV en la película hecha.

Con el fin de obtener películas translúcidas cubiertas con materiales cromóforos, se injertaron películas de polipropileno con cloruro de acrilóilo por medio de radiación gamma, y posteriormente se esterificaron por medio de una reacción con un colorante polar, rojo disperso 1 (RD1).

1) Reactivos y su purificación.

Para llevar a cabo la actinometría se requirió de:

Ácido sulfúrico.

Adquirido por J. T. Baker (No. 968105).

Pureza: 98%.

Fórmula: H_2SO_4 .

Masa molecular: 98.1

Número de registro CAS: 7664-93-9.

Estado físico: líquido.

Punto de ebullición (se descompone):

340°C.

Densidad = 1.84g/ml.

Acetato de sodio.

Adquirido por Técnica Química.

Fórmula: CH_3COONa .

Masa molecular: 82.04

Número de registro CAS: 127-09-3.

Estado físico: Polvo cristalino blanco.

Cloruro férrico.

Adquirido por Merck (ART. 3943).

Pureza: 99%.

Fórmula: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Masa molecular: 270.30

Estado físico: sólido.

1, 10 fenantrolina.

Adquirido por Sigma de México S. A. (No. 128).

Fórmula: $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$.

Masa molecular: 198.

Número de registro CAS: 5144-89-8.

Estado físico: sólido.

Oxalato de Potasio.

Adquirido por Merck (ART. 5073).

Pureza: 99.5%.

Fórmula: $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

Masa molecular: 182.24

Estado físico: sólido.

Sulfato ferroso.

Adquirido por Merck.

Pureza: 99.5%.

Fórmula: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Masa molecular: 278.02

Número de registro CAS: 7782-63-0.

Estado físico: sólido.

Para llevar a cabo la síntesis de las películas trabajadas se requirió de:

Cloruro de acrililo.

Adquirido por Aldrich (No. A2, 410).
 Pureza: 96%.
 Fórmula: C_3H_3ClO .
 Masa molecular: 90.51
 Número de registro CAS: 814-68-6.
 Estado físico: líquido.
 Punto de ebullición: 72-76°C.
 Densidad = 1.114g/ml.

Metanol.

Adquirido por J. T. Baker (No. 9070-03).
 Pureza: 99.9%.
 Fórmula: CH_4O .
 Masa molecular: 32.
 Número de registro CAS: 67-56-1.
 Estado físico: líquido.
 Punto de ebullición: 65°C.
 Densidad = 0.79g/ml.

Rojo disperso 1 (RD1).

Nombre: 1,2-[4-4-azonitrofenil)-N-etilfenilamonio] etanol.
 Adquirido por Aldrich.
 Fórmula: $C_{16}H_{18}N_4O_3$.
 Masa molecular: 314.34
 Número de registro CAS: 2872-52-8.
 Estado físico: sólido.

Tolueno.

Adquirido por J. T. Baker (No. 9460-03).
 Pureza: 99.9%.
 Fórmula: C_7H_8 .
 Masa molecular: 92.1
 Número de registro CAS: 108-88-3.
 Estado físico: líquido.
 Punto de ebullición: 111°C.
 Densidad = 0.87g/ml.

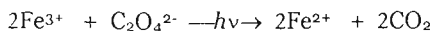
Trietilamina.

Adquirido por Aldrich.
 Fórmula: $C_6H_{15}N$.
 Masa molecular: 101.2
 Número de registro CAS: 121-44-8.
 Estado físico: líquido.
 Punto de ebullición: 89°C.
 Densidad = 0.7g/ml.

El cloruro de acrililo se purificó mediante destilación a vacío. El tolueno y el metanol se purificó mediante destilación. El RD1 y la trietilamina se utilizaron como se recibieron.

2) Actinometría de la lámpara de UV utilizando ferrioxalato de Potasio; $K_3(Fe(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$

Se determinó la intensidad de luz emitida por la lámpara de UV usada, con un método dosimétrico ampliamente conocido el cual utiliza una disolución de ferrioxalato de potasio, el cual se reduce a ferrioxalato mediante la acción de la radiación UV según la siguiente ecuación química:



Para ello, primero se realizaron distintas disoluciones de los iones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ con diferentes compuestos utilizados para la calibración del complejo de hierro (II) con ortofenantrolina, para después ser leídas en el espectrofotómetro de UV-VIS, Cary 100 de Varian, con una reproducibilidad de 8×10^{-3} y una precisión a 659nm y 486nm de 0.02 y 0.04 respectivamente.

Las disoluciones se realizaron según la siguiente tabla:

<i>FeSO₄ 1X10⁻⁴M</i> con:	<i>FeCl₃ 1X10⁻⁴M</i> con:	<i>(Fe(C₂O₄)₃)³⁻</i> 6X10⁻³M con:
Ortofenantrolina	Ortofenantrolina	Ortofenantrolina
Acetato de sodio	Acetato de sodio	Acetato de sodio
Solo	Solo	Solo
Oxalato de potasio	Oxalato de potasio	

Se obtuvieron los espectros de los iones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$, para conocer con claridad los complejos presentes en la disolución y hacer una comparación entre éstos espectros a una longitud de onda de 510nm, donde se realiza la dosimetría fotoquímica, utilizando un espectrofotómetro de UV-VIS.

Una vez asegurado que sólo el complejo de Fe(II) con ortofenantrolina ($\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$) absorbe a una longitud de onda de 510nm, se realizó la curva de calibración de éste complejo, leyendo la densidad óptica (D. O.) de las disoluciones a diferentes concentraciones en la misma longitud de onda. Con esta curva, se obtuvo el valor experimental del coeficiente de extinción molar (ϵ) representado en unidades de $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ó lo que es lo mismo $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Después se obtuvieron cristales puros de ferrioxalato de potasio, con los cuales se preparó una disolución $6 \times 10^{-3}\text{M}$, la cual se irradió con una lámpara de UV de vapor de mercurio de presión media, ACE GLASS. La concentración de Fe (II) obtenida de la reacción de oxido-reducción inducida por la luz ultravioleta de la lámpara, se determinó mediante la formación del complejo de ortofenantrolina ferrosa leyendo en el espectrofotómetro de UV-VIS a la longitud de onda trabajada (510nm).

a. Descripción del método de dosimetría.

1.- Preparación de las disoluciones de; sulfato ferroso, ortofenantrolina y buffer.

Disolución de sulfato ferroso:

Se prepararon 50ml de sulfato ferroso de concentración $4 \times 10^{-4} \text{M}$, para lo cual, se pesó 0.005g de FeSO_4 y se disolvió en una solución de H_2SO_4 0.2M hasta el aforo.

Disolución de ortofenantrolina:

Se pesó 0.05g de 1,10 fenantrolina para disolverlo en 50ml de metanol.

Disolución buffer:

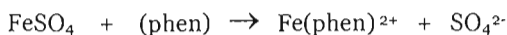
Se prepararon 100ml de una solución buffer mezclando 60ml de acetato de sodio (CH_3COONa) 1M con 36ml H_2SO_4 2M.

2.-Realización de la curva de calibración de Fe^{2+} .

- a. Se mezcló 1ml de disolución de ortofenantrolina y 2.5ml de disolución buffer con la disolución de sulfato ferroso según la siguiente tabla.

Disolución de sulfato ferroso (ml)	Vol. total (ml)	[Fe(phen)₂] total (mol/L) $\times 10^{-4}$
0.25	3.75	0.26
0.75	4.25	0.68
1.25	4.75	1.02
1.75	5.25	1.29
2.25	5.75	1.52
3.00	6.50	1.79
4.00	7.50	2.07

- b. Las disoluciones anteriores se dejaron 30min en oscuridad, para llevarse a cabo la reacción con la ortofenantrolina según la siguiente ecuación química:

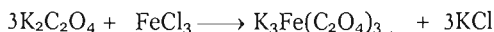


- c. Las lecturas se realizaron a una longitud de onda de 510nm y para ello se utilizó una celda de cuarzo de 1cm de espesor en el espectrofotómetro de UV-VIS. La referencia utilizada para cada medición en dicho espectrofotómetro fue la disolución buffer.

d. Se realizó una gráfica de concentración del complejo ferroso contra la D. O. a la longitud de onda de 510nm, se obtuvo la regresión lineal de ésta y con esto, la pendiente que representa el valor experimental del coeficiente de extinción molar (ϵ) en unidades de $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.- Obtención de los cristales de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y preparación de la disolución para irradiar.

Se hizo reaccionar 30ml de una disolución de oxalato de potasio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.5M con 10ml de una disolución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.5M, según la siguiente ecuación química:



Para preparar 50ml de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 1.5M, se debe pesar:

$$50\text{ml} \left(\frac{1.5\text{mol}}{1000\text{ml}} \right) \left(\frac{184\text{g}}{1\text{mol}} \right) = 13.8\text{g}$$

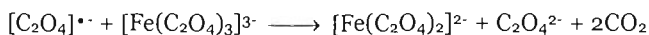
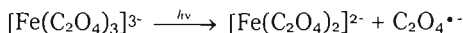
Para preparar 25ml de Fe^{3+} 1.5M, se debe pesar:

$$25\text{ml} \left(\frac{1.5\text{mol}}{1000\text{ml}} \right) \left(\frac{269\text{g}}{1\text{mol}} \right) = 10.08\text{g}$$

Se calentó la mezcla para reducir el volumen de agua, aproximadamente a la mitad, se dejó enfriar a temperatura ambiente hasta la aparición de los cristales, los cuales se filtraron y se secaron en una estufa de vacío. Con los cristales obtenidos de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ se prepararon 100ml de una disolución $6 \times 10^{-3}\text{M}$ que tuviera 10ml de H_2SO_4 0.2M.

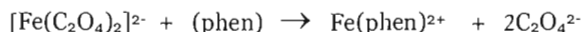
4.- Lectura en el espectrofotómetro de UV.

a) Se irradiaron 5ml de la solución $6 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a diferentes distancias por debajo de la lámpara de UV y en una atmósfera de nitrógeno a 1min, 2min, 3min, 4min y 5min. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



b) La solución irradiada se colocó en un matraz aforado de 10ml, luego se le agregó 1ml de disolución de ortofenantrolina y 2.5ml de disolución buffer, se aforó con agua destilada. El pH final fue alrededor de 3.5

- c) Se mantuvo 30min en oscuridad. Para que se diera la reacción con la ortofenantrolina según la siguiente ecuación química:



- d) Se leyó en el espectrofotómetro de UV-VIS a 510nm, corriendo la muestra de 600-400nm para obtener el espectro completo y comprobar que el máximo de absorción se encontraba a dicha longitud de onda.

La referencia o blanco fue la misma mezcla hecha con anterioridad en los matraces de 10ml, pero con la solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sin irradiar.

El blanco se revisó después de un tiempo determinado, leyendo la densidad óptica (D.O.), y tomando como referencia agua destilada. Si la D.O. en ésta prueba es mayor a 0.06 entonces debe ser cambiada la referencia con una mezcla fresca sin irradiar ni ser expuesta a la luz.

5.- Obtención del valor de intensidad.

Con los resultados obtenidos de la D. O. para cada tiempo de irradiación se utilizó la ecuación de Beer ($A = \epsilon C_0 l$), con el coeficiente de extinción molar (ϵ) experimental y la longitud del paso óptico de 1cm, para obtener el valor correspondiente de la concentración de Fe^{2+} obtenido, ésta concentración se encuentra en unidades de mol/cm³.

Considerando la siguiente ecuación⁽¹⁾:

$$I = \frac{I_0 \epsilon^2}{\phi t} * N_A$$

Donde:

$$\phi = 1.23 \text{ (Murov, 1993)}$$

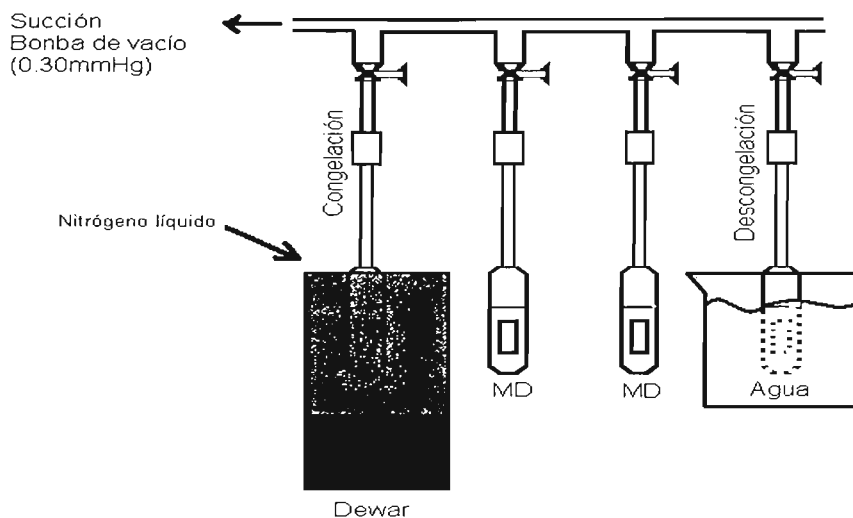
3. Preparación de muestras para el injerto y su esterificación con RD1.

Un método práctico de obtener películas que contengan un grupo funcional en la superficie, es injertar cloruro de acrilóilo en películas de polipropileno (PP), para nuestro caso particular, inducido por radiación gamma, y así obtener el copolímero de injerto correspondiente (AC-g-PP), seguido por la

⁽¹⁾ ver en: Dosimetría; Actinómetro de ferrioxalato de potasio

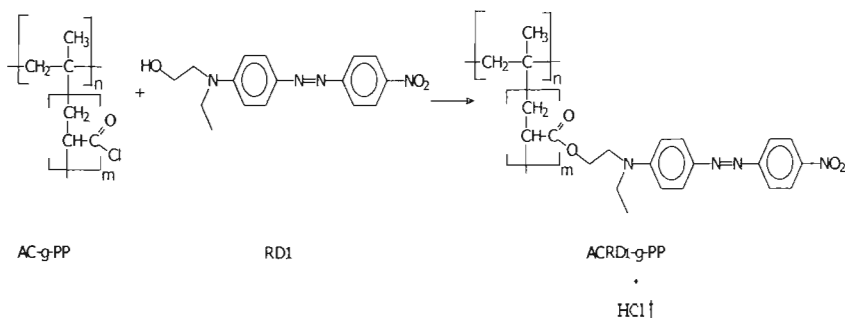
3. Las películas se introdujeron en ampollas de vidrio Pyrex.
4. A estas ampollas con la película de polipropileno dentro, se les agregó una disolución de cloruro de acrilóilo en tolueno dependiendo del porcentaje requerido en cada caso.
5. Las ampollas se desgasificaron de la siguiente manera;
 - a. Se colocaron las ampollas en la línea de vacío y cubriéndolas se colocó un Dewar con nitrógeno líquido dentro para poder congelar la disolución de cloruro de acrilóilo en tolueno.
 - b. Una vez que se congeló la disolución (2min aprox.) se abrió la línea de vacío y así se dejó durante 5min aproximadamente.
 - c. Al pasar dicho tiempo, se cerró la línea de vacío y se cambió el Dewar por un baño de agua a temperatura ambiente, con el fin de descongelar la disolución. En dicho momento se aprecia un burbujeo dentro de las ampollas, por causa del oxígeno aun existente, así que se repite el procedimiento hasta que no burbujeé más.

La siguiente figura muestra los pasos para la desgasificación de ampollas:



6. Una vez desgasificadas se sellaron a vacío para evitar que el oxígeno impidiera la reacción.
7. Las ampollitas conteniendo las películas de polipropileno y la disolución del monómero se irradiaron a diferentes dosis e intensidades con radiación gamma emitida por una fuente de ^{60}Co .
8. A continuación las películas irradiadas se sacaron de las ampollitas con cuidado (debido a que el cloruro de acrililo es lacrimógeno) para ello se hizo una incisión sobre el vidrio, se calentó una varilla de vidrio delgada hasta el rojo vivo en flama de oxígeno predominante y se unió a la incisión, enseguida se separó el tubo en dos partes sobre la incisión hecha.
9. El homopolímero formado se eliminó, mediante agitación con tolueno durante 24h.

•El copolímero de injerto formado fue esterificado con el cromóforo RD1 utilizando trietilamina como catalizador según la siguiente ecuación química:



La forma como se realizó fue;

1. Las películas injertadas se colocaron en frascos con una disolución 5mM de RD1 en diclorometano hasta que fueran cubiertas por completo y unas gotas de trietilamina en agitación durante 24h.
2. El RD1 que no reaccionó, se eliminó por agitación con metanol a temperatura ambiente. El metanol se utilizó además, con el fin de esterificar las zonas donde no lo hizo el RD1.
3. Las películas se secaron en un desecador a vacío.
4. Se obtuvo el porcentaje de injerto a partir de las diferencias de pesos antes y después de las reacciones con la siguiente ecuación;

$$\%injerito = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100$$

Donde;

W_i = peso de la película inicial de PP.

W_f = peso final de la película ACRD1-g-PP.

4) Irradiación con UV.

• Con el fin de comparar el efecto de radiación UV del RD1 cuando se encuentra en solución o injertado en una película, se realizaron estudios iniciales del RD1 en solución con diferentes solventes a las concentraciones siguientes:

Solventes	[RD1] X 10 ⁻⁵
Cloroformo	2.2905
Diclorometano	2.0996
Metanol	2.2905

Para la irradiación fotoquímica, se utilizó la lámpara UV de vapor de mercurio a presión media, hecha de cuarzo de 200Watts, que trabaja a voltajes desde 110 hasta 130Volts, ACE GLASS. Las disoluciones de RD1 en los diferentes solventes, fueron irradiadas a 40cm de distancia de la lámpara UV y a diferentes tiempos de exposición de ésta.

•Las películas de ACRD1-g-PP con un valor inferior a 10.5% de injerto, obtenidas con una relación 50/50 de ácido clorhídrico en tolueno y una dosis de radiación gamma de 0.5kGy, fueron irradiadas con la misma lámpara UV, a una distancia de 56cm y a diferentes tiempos.

•Enseguida se realizaron dos pruebas con películas sin irradiar del mismo porcentaje de injerto (10.10%), la primera fue leída 234 veces en el espectrofotómetro de UV únicamente, para observar su comportamiento, la segunda fue expuesta durante varios días a la luz solar, obteniendo su espectro a diferentes tiempos y así lograr compararlas con la película irradiada en la lámpara UV.

5) Lecturas en el espectrofotómetro de UV.

•Las lecturas de las diferentes disoluciones del RD1 se realizaron a longitudes de onda de 478 a 519nm antes y después de irradiarse con la lámpara UV a diferentes tiempos con su respectivo solvente como blanco en celdas de cuarzo de 1cm de espesor, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS, Cary 100 de Varian, con una reproducibilidad de 8×10^{-3} y una precisión a 659nm y 486nm de 0.02 y 0.04 respectivamente.

•El cambio de color de las películas se determinó con el mismo espectrofotómetro, colocándo las películas frente al haz de éste, con un soporte fabricado para el mismo, en el ICN.

•Se obtuvo el espectro UV de las películas y su valor de D.O. se midió a una longitud de onda cercana a los 500nm, las películas que se lograron utilizar fueron las que tuvieron un porcentaje de injerto menor al 10.2%, ya que a porcentajes mayores se saturaba el espectrofotómetro.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Actinometría de la lámpara de UV utilizando ferrioxalato de Potasio; $K_3(Fe(C_2O_4)_3) \cdot 3H_2O$ a. Obtención de los espectros de los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ con diferentes compuestos.

Primero se obtuvieron los espectros del ión Fe^{2+} y el ión Fe^{3+} con diferentes compuestos utilizados para la calibración del complejo de hierro (II) con ortofenantrolina.

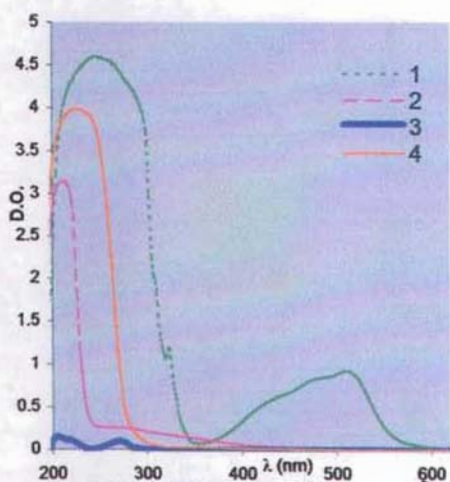


Fig 1. Determinación en la DO del catión Fe^{2+} en función de diversos compuestos

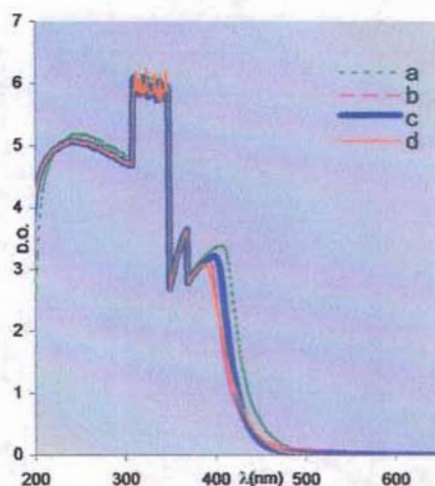


Fig 2. Determinación en la DO del catión Fe^{3+} en función de diversos compuestos

Donde:

Fig 1.

- 1 = $FeSO_4$ con ortofenantrolina
- 2 = $FeSO_4$ con acetato de sodio
- 3 = $FeSO_4$
- 4 = $FeSO_4$ con oxalato de potasio

Fig 2.

- a = $FeCl_3$ con ortofenantrolina
- b = $FeCl_3$ con acetato de sodio
- c = $FeCl_3$
- d = $FeCl_3$ con oxalato de potasio

Lo que se observa en las figura 1 y 2 fue que, en la región cercana a 500nm solo se observa un complejo, el cual es de $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ con lo cual aseguraremos que el valor obtenido a 510nm de la disolución de ferrioxalato de potasio irradiado sea el $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ aun cuando existan en el medio otros complejos.

Después se realizaron los espectros del ferrioxalato de potasio con diferentes compuestos para observar como varían en la región cercana a los 510nm, donde el actinómetro es útil.

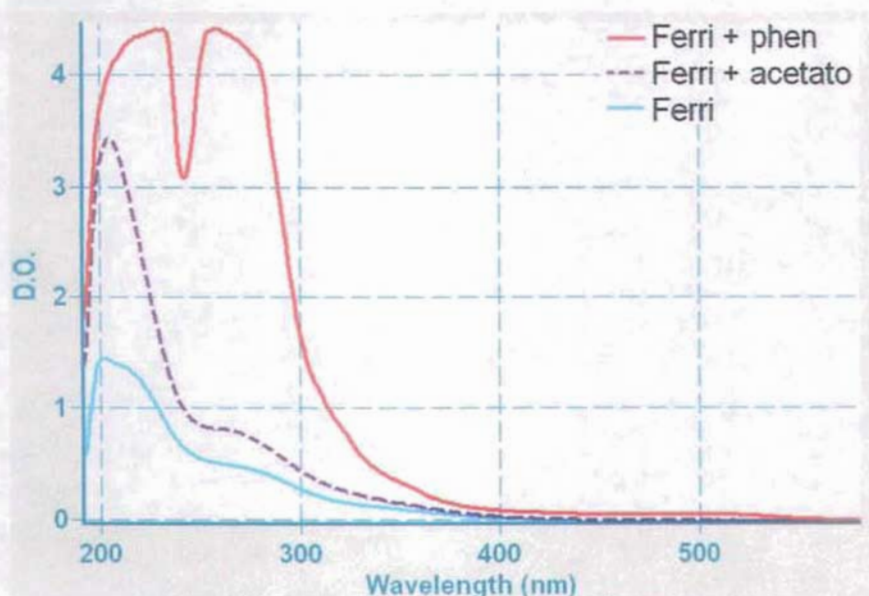


Fig. 3. Variación del $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frente a diferentes compuestos

Donde:

Ferri + phen = $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con ortofenantrolina

Ferri + acetato = $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con acetato de sodio

Ferri = $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El comportamiento de los distintos grupos que forman el complejo de $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ frente a diferentes compuestos en la disolución, provoca ligeras diferencias en su espectro de absorción, sin embargo estas diferencias no afectan en nuestro caso particular, debido a que la región cercana a 510nm, el cual es el sitio de nuestro interés, es cero en todos los casos (fig. 3).

b. Obtención del coeficiente de extinción molar experimental (ϵ) por medio de la curva de calibración del hierro (II) con ortofenantrolina

Se obtuvieron las siguientes D. O. a partir de las distintas disoluciones realizadas de Fe(phen)^{2+} a una longitud de onda de 510nm. (Tabla. 1)

Tabla 1. D.O. de diferentes concentraciones de Fe(phen)^{2+}

$[\text{Fe(phen)}^{2+}]$ total $\times 10^{-4}$	D. O. (abs)
0.26	0.345
0.68	0.843
1.02	1.213
1.29	1.545
1.52	1.734
1.79	2.078
2.07	2.350

Se constuyeron gráficas para obtener así la curva de calibración para el hierro (II) como complejo de ortofenantrolina estimando un coeficiente de extinción molar experimental (ϵ) de $11,577\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.9978.

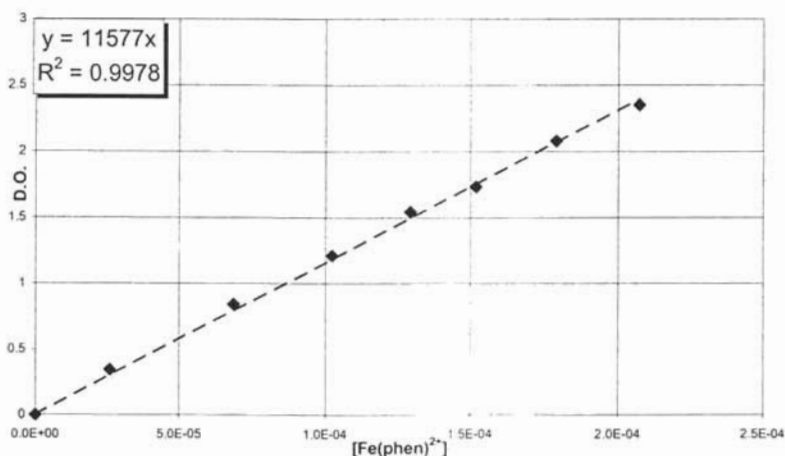


Fig. 1. Curva de calibración del Fe(phen)^{2+} a una longitud de onda de 510nm. Obtenido con un espectrofotómetro de UV Perkin-Elmer.

Sin embargo también se realizó un estudio con un barrido espectral amplio y así observar el máximo real, el cual resultó oscilar entre 509 y 511nm únicamente. (Fig. y Tabla 2)

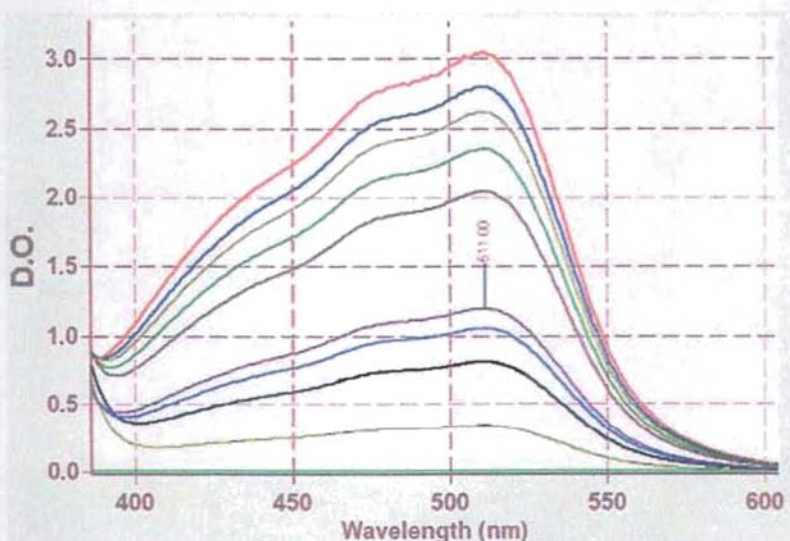


Fig. 2. Aumento en la DO del complejo Fe(phen)^{2+} a diferentes concentraciones en un espectrofotómetro de UV Cary 100.

Tabla 2. D.O. máxima con diferentes concentraciones de Fe(phen)^{2+}

Disolución de sulfato ferroso (ml)	Vol. total (ml)	$[\text{Fe(phen)}^{2+}]$ total (mol/L) $\times 10^{-4}$	D.O max
0	0	0	0
0.25	3.75	0.25	0.339
0.75	4.25	0.67	0.811
1.75	5.25	1.27	1.054
2.25	5.75	1.49	1.196
3	6.5	1.76	2.042
4	7.5	2.03	2.351
5	8.5	2.24	2.625
6	9.5	2.41	2.808
8	11.5	2.65	3.054

Con estos valores se realizaron graficas para obtener así la curva de calibración para el hierro (II) como complejo de ortofenantrolina estimando un coeficiente de extinción molar experimental (ϵ) de $11,163\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.9613. Dicho valor de coeficiente de extinción molar es más cercano al que reportan los autores Hatchard y Parker en sus artículos el cual es de 11,100. (Hatchard, 1956) (Murov, 1993)

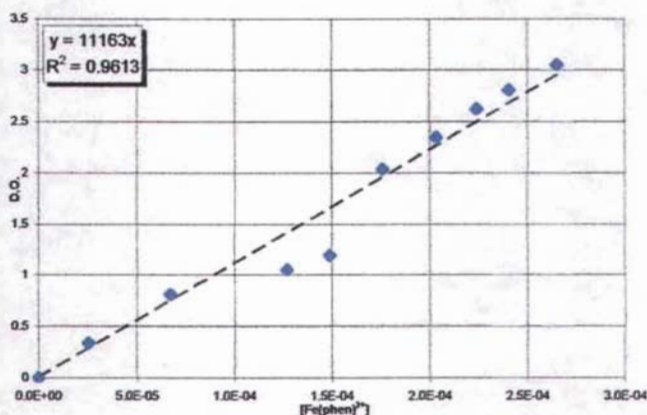


Fig. 3. Curva de calibración del Fe(phen) con DO en el máximo de absorción en un espectrofotómetro de UV Cary 100.

La curva de calibración se realizó varias veces para corroborar los resultados y los datos fueron muy cercanos a los anteriores, aquí mostramos el espectro completo.

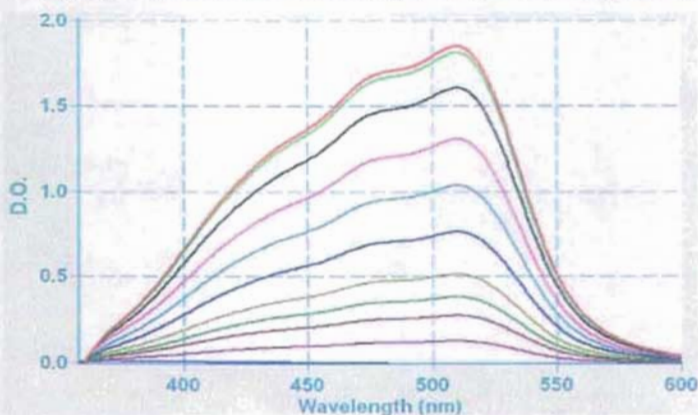


Fig. 4. Aumento en la DO del complejo Fe(phen)²⁺ a diferentes concentraciones en un espectrofotómetro de UV Cary 100.

c. Determinación de la Intensidad de la lámpara.

El ferrioxalato de potasio se irradió por triplicado, a diferentes tiempos y se normalizaron los resultados en unidades de segundo, a continuación se promedió, como se realiza normalmente en cualquier dosimetría química, todo esto se hizo a diferentes alturas de la lámpara, considerando la siguiente ecuación⁽¹⁾:

$$I = \frac{d[Fe^{2+}]/dt}{\phi} * N_A = \frac{[Fe^{2+}]}{\phi t} * N_A$$

Donde:

$$\phi = 1.23 \text{ (Murov, 1993)}$$

Se obtuvo que;

La intensidad de la lámpara fue de 3.136×10^{13} quantum/cm³s a 40cm de distancia entre la muestra y la lámpara.

Debido a que la lámpara tiene una vida media limitada, ésta se fundió y hubo que repetir la calibración de la nueva lámpara la cual tuvo una intensidad de:

3.056×10^{14} quantum/cm³s a 40cm de distancia, y

3.482×10^{14} quantum/cm³s a 56cm de distancia.

Por lo tanto, se tomó en cuenta la lámpara utilizada para cada serie de experimentos.

2. Obtención de las películas injertadas y esterificadas con RD1.

Las películas obtenidas con una relación de 70% cloruro de acrililo (AC) y 30% tolueno, en un volumen total de 9ml e irradiadas a diferentes dosis con una intensidad de radiación γ de 4.3kGy/h, revelaron que el porcentaje de injerto del ACRD1-g-PP es función de la dosis de radiación γ . (Tabla y Fig. 1)

⁽¹⁾ ver en: Dosimetría; Actinómetro de ferrioxalato de potasio

Tabla1. Porcentaje de injerto del ACRD1-g-PP

Dosis (kGy)	%injerto del ACRD1	Color y apariencia de la película obtenida
15	633.43	Rojo oscuro opaco
10	597.17	Rojo oscuro opaco
5	151.18	Rojo claro
2	68.80	Rojo oscuro translúcido
1.5	47.53	Rojo claro translúcido
1	25.59	Naranja oscuro translúcido
0.5	10.65	Naranja claro translúcido

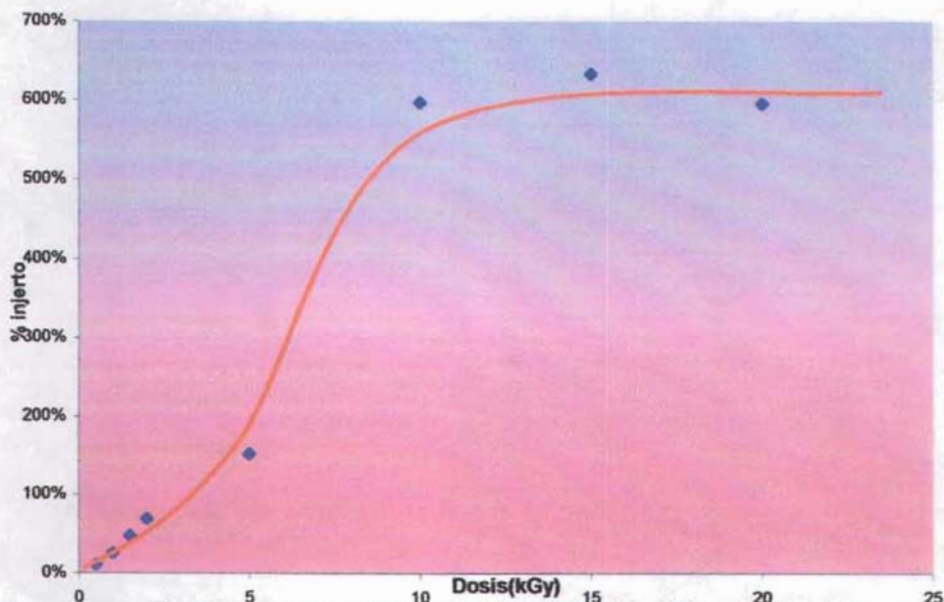


Fig 1. Aumento en el porcentaje de injerto ACRD1-g-PP en función de la dosis de radiación y en una relación AC/Tolueno: 70/30

Las películas obtenidas con porcentaje de injerto del ACRD1 mayor a 10.5% saturaron el espectrofotómetro de UV (figura 2). También fue obtenido el espectro de IR de ésta película comparado con el de polipropileno solo (figura 3).

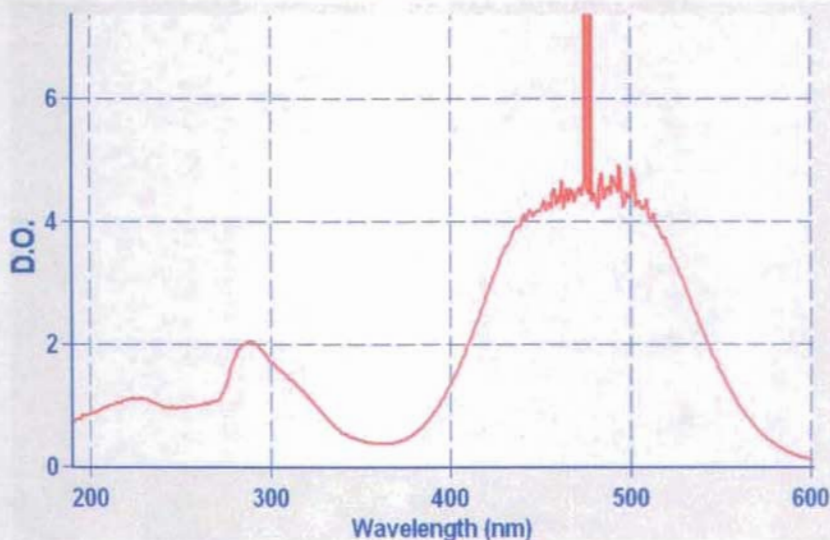


Fig. 2. Espectro UV de la película ACRD1-g-PP a: 70/30 de AC/Tolueno con concentración de RD1 de 5mM y 10.65% de injerto, saturó el espectrofotómetro de UV

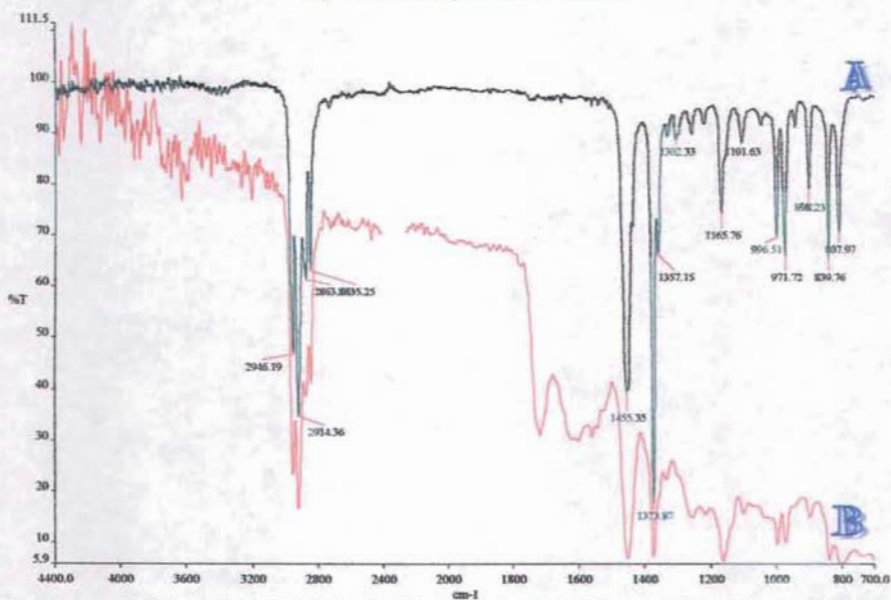


Fig.3. Comparación de los espectro de IR de la película de PP (A) y la película de injerto ACRD1-g-PP a: 70/30 de AC/Tolueno con concentración de RD1 de 5mM, y 10.65% de injerto (B)

La figura 3, presenta la comparación de los espectros de polipropileno virgen y del ACRD1-g-PP obtenido, observamos las bandas características de los grupos

CH_3 , CH_2 y CH en 2946.19 , 2914.36 , 2863.25 , 2835.25 , 1455.35 y 1373.87cm^{-1} en ambos espectros, sin embargo, en el espectro del ACRD1-g-PP, las bandas se ensanchan debido a la presencia de las vibraciones de los anillos aromáticos presentes, confirmamos esto con los sobretonos que se observan entre 2000 y 1700cm^{-1} y las bandas del doble enlace en 1650.8 y 1508cm^{-1} , la señal del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) se encuentra a 1719.41cm^{-1} , las vibraciones que confirman que dicho grupo se deba a la presencia del grupo éster están en la región de 1256.97 y 1163.13cm^{-1} , siendo ésta última la señal de un grupo metil éster, la banda del grupo NO_2 se encuentra en 1328.5cm^{-1} y por último observamos la banda de 1622.42cm^{-1} que nos indica la presencia de un grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$).

Se observó, además, que al aumentar la concentración del RD1, de 5mM a 0.4M , con una dosis de radiación de 1kGy el espectro que se obtiene también satura al espectrofotómetro (figura 4).

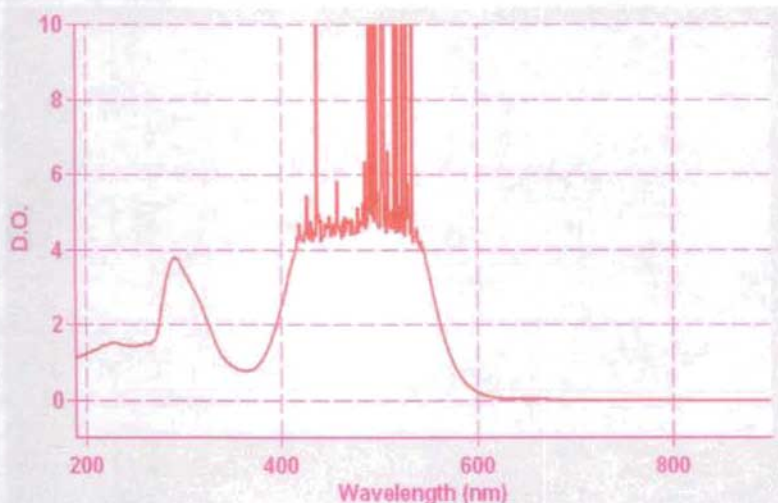


Fig.4. Espectro de UV de la película de injerto ACRD1-g-PP a: 70/30 de AC/Tolueno con concentración de RD1 de 0.4M , saturó el espectrofotómetro de UV

Por lo que se trabajó con dosis de radiación γ bajas (0.5 y 1kGy), concentraciones de RD1 de 5mM , cuidando de limpiar muy bien la película, y diferentes porcentajes de cloruro de acrilóilo en tolueno, para estudiar el efecto de

la concentración del monómero y la dosis de irradiación en el porcentaje de injerto obtenido, de tal manera que los valores de densidad óptica no superen el valor máximo que alcanza a leer el equipo, el cual es de 3.7.

Las diferentes relaciones de AC/Tolueno revelaron que los porcentajes de injerto son mayores al aumentar la proporción de AC, como lo muestra la tabla 2 y la figura 6.

Tabla 2 Porcentaje de injerto del ACRD1-g-PP

Dosis (kGy)	AC/Tolueno	%injerto del ACRD1	Color y apariencia de la película obtenida
0.5	70/30	10.65	Naranja claro translúcido
0.5	50/50	4.78	rojo claro translúcido
0.5	30/70	1.15	rosa claro translúcido
1	70/30	25.59	Naranja oscuro translúcido
1	50/50	10.16	rojo translúcido
1	30/70	3.41	rosa translúcido

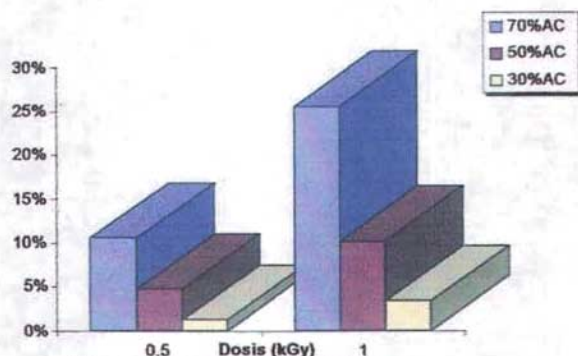


Fig 5. Diferencia en el porcentaje de injerto ACRD1-g-PP en función de la relación de AC/Tolueno en la misma dosis de radiación γ

Se realizaron películas de mayor área (2 X 10cm) bajo las mismas condiciones (tabla 3)

Tabla 3 Porcentaje de injerto del ACRD1-g-PP

Dosis (kGy)	AC/Tolueno	%injerto del ACRD1
0.5	50/50	10.41
0.5	50/50	8.56
0.5	50/50	12.45

Se repitió el procedimiento con condiciones semejantes, pero en esta ocasión, a diferentes dosis de radiación γ (tabla 4 y figura 6)

Tabla 4 Porcentaje de injerto del ACRD1-g-PP

Dosis (kGy)	%injerto del ACRD1
0.5	4.98
0.8	8.46
1.0	9.00
1.5	17.22

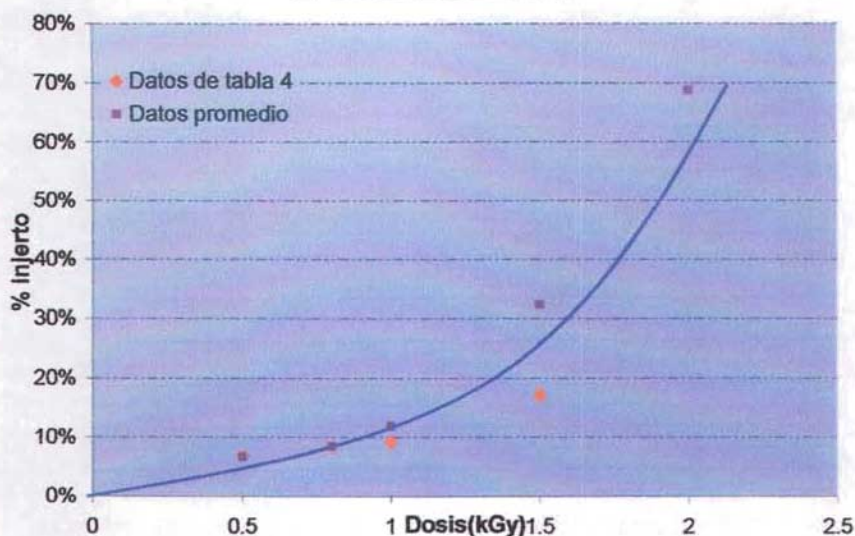


Fig. 6. Aumento en el porcentaje de injerto de la película en función de la dosis de radiación γ .

La tendencia de la dependencia del porcentaje de injerto con respecto a la dosis de radiación gamma irradiada, como podemos observar es exponencial y en el intervalo establecido, los porcentajes por arriba de 10.5% no son de nuestro interés por las razones antes mencionadas, así que se trabajará con dosis de radiación γ de 0.5kGy y una relación AC/Tolueno de 50/50

Se realizó una serie de películas con las siguientes condiciones: intensidad de radiación γ de 2.5kGy/h con una dosis de 0.5kGy, relación AC/Tolueno de 50/50 en un volumen total de 9ml, así como concentraciones de RD1 de 5mM.

Tabla 5 Porcentaje de injerto del ACRD₁-g-PP
en las condiciones óptimas

Dosis (kGy)	%injerto del ACRD ₁
0.5	9.5
0.5	9.6
0.5	10.0

Se realizó una nueva película, con las condiciones anteriores, la diferencia de ésta película fue que se esterificó con metanol únicamente, para comprobar que el metanol no absorbiera en la región del RD1 (tabla 6)

Tabla 6 Porcentaje de injerto y esterificación de las películas con metanol

Dosis (kGy)	%injerto y esterificación del MeOH
0.5	5.6

Se observó que la película esterificada con metanol (ACMeOH-g-PP) no absorbe en la región del RD1, por lo tanto, es posible utilizarlo como esterificante de los sitios donde no fue realizado por el RD1 en la lectura experimental, sin mayor problema, debido a que no interfiere en la longitud de onda de éste.

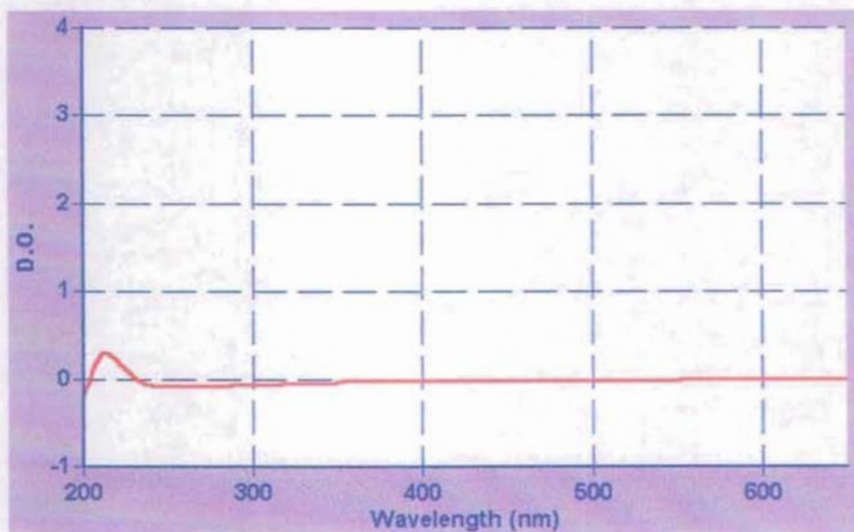


Fig.7. Espectro de UV de la película de injerto ACMeOH-g-PP a: 50/50 de AC/Tolueno absorbe únicamente cerca de 200nm

3. Lectura en el espectrofotómetro de las irradiaciones realizadas.

a. Disoluciones del RD1 sin injertar con diferentes solventes.

Se obtuvo el espectro de una disolución de RD1 sin injertar, variando el solvente en cada ocasión, para determinar las longitudes de onda máximas propias del RD1, observando el comportamiento de los máximos, dependiendo del solvente utilizado.

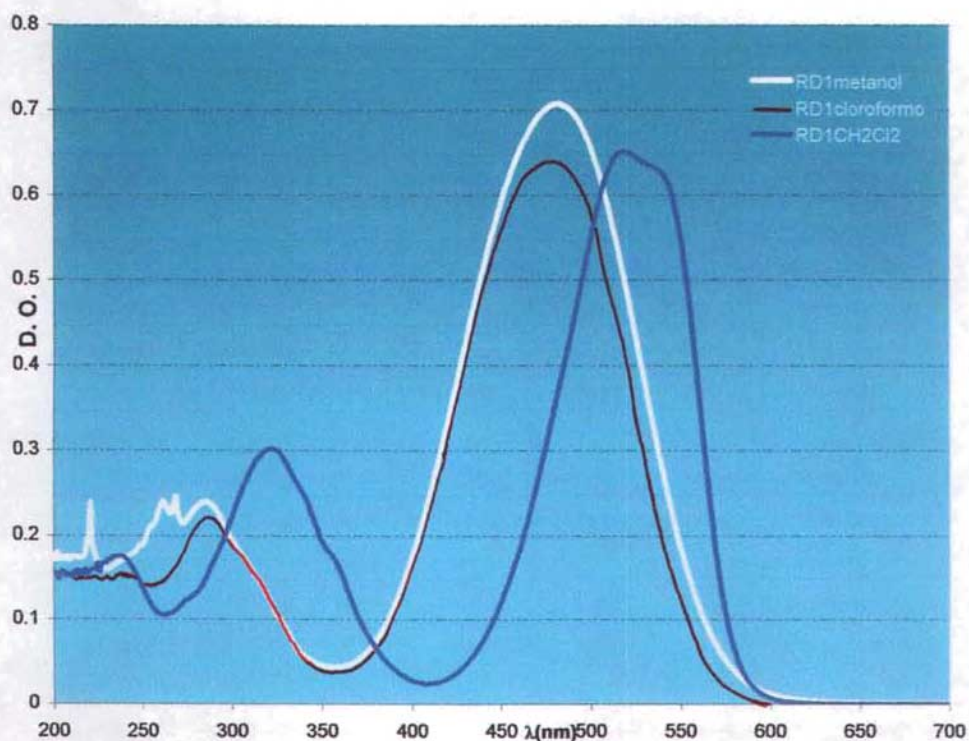
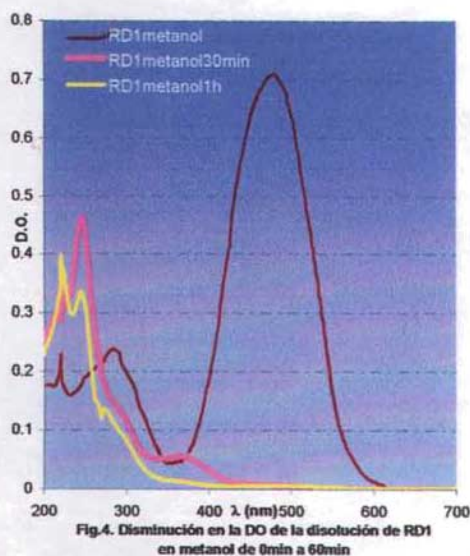
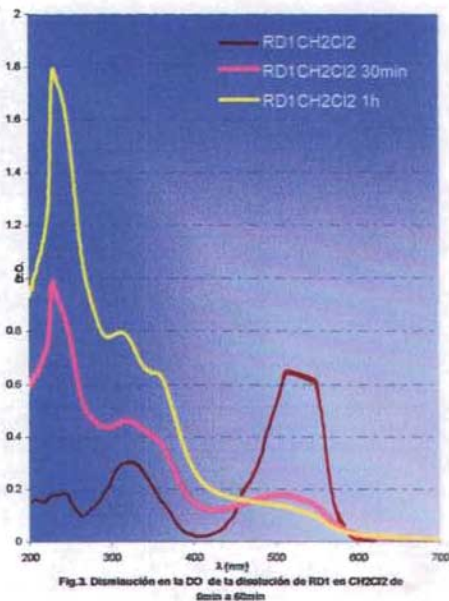
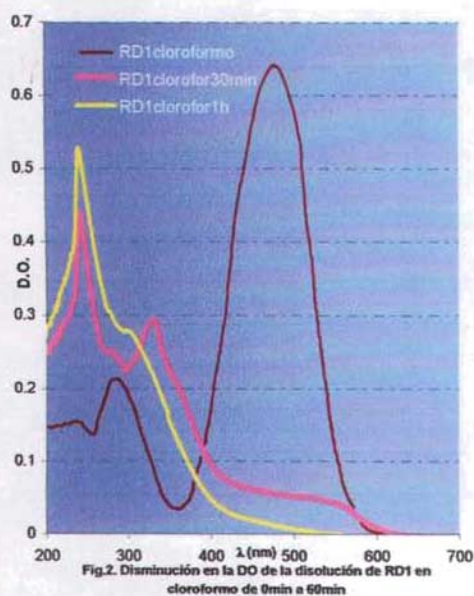


Fig.1. Diferencias del espectro de UV de las disoluciones de rojo disperso1 al cambiar los disolventes.

Con esto, determinamos que, el RD1 sin ser irradiado, se comporta ligeramente diferente frente a diversos solventes, sin embargo el intervalo de absorción es de 478 a 519nm.

Ahora se presentan las gráficas de cada disolución irradiada con la lámpara UV.



Lo que se observa en las figuras 2, 3 y 4, es que al ser irradiadas cada una de las disoluciones, la absorción disminuye, independientemente del solvente en el que se encuentren, sin embargo, éste cambio es mayor o menor durante el mismo tiempo de irradiación, dependiendo del solvente utilizado en cada caso, por ejemplo, en metanol, con 30min de irradiación UV, la lectura de su D.O. a 510nm llega a ser de cero, en cambio, en cloroforfo es de 0.051 y en diclorometano es de

0.177. Así también la banda cercana a los 200nm se ve afectada por el solvente utilizado, siendo mayor para el diclorometano.

Con esto concluimos que, el RD1 en disolución, no es útil como dosímetro químico, debido a su inestabilidad al cambiar el solvente con el que está presente y las complicaciones que se tienen por ser una muestra líquida.

b. Irradiaciones de las películas injertadas en el intervalo óptimo.

El espectro de la D.O. para las películas ACRD1-g-PP de 10.10%, 9.64% y 9.55% de injerto es:

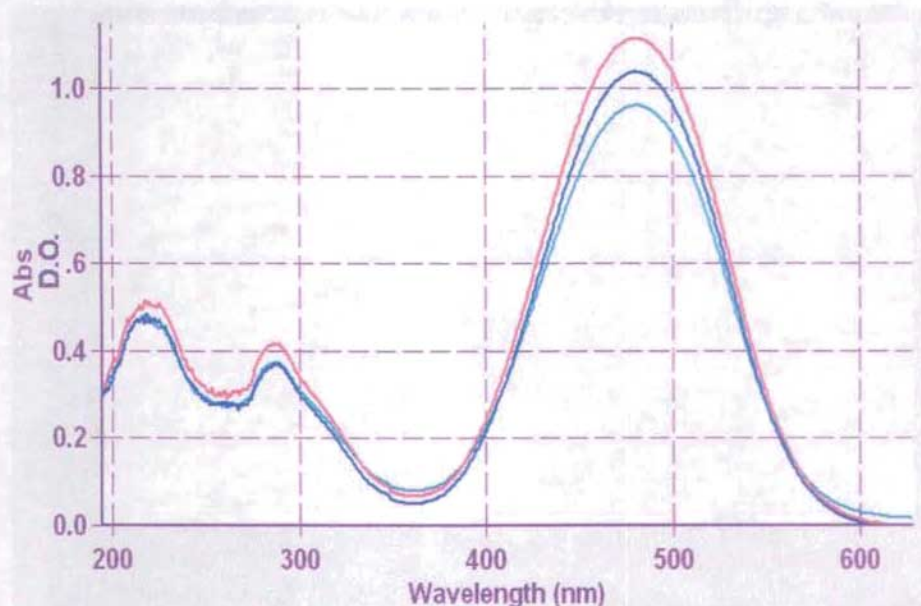


Fig. 1. Disminución en la D.O. en función del porcentaje de injerto sobre la película de polipropileno.

La diferencia de la D.O. en el punto máximo se debe al porcentaje de injerto sobre el polipropileno, con esto, se puede apreciar que, el espectro con mayor valor de D.O. corresponde a la película de 10.10% de injerto, disminuyendo así hasta llegar al valor menor de 9.55% de injerto. Sin embargo, observamos que el compuesto tiene el mismo espectro independientemente del porcentaje de injerto que se tenga, presentando las bandas características del RD1 cerca de los 500 y 300nm.

Con la película ACRD₁-g-PP de 10.10% de injerto se realizó una nueva irradiación UV y se obtuvo el siguiente espectro:

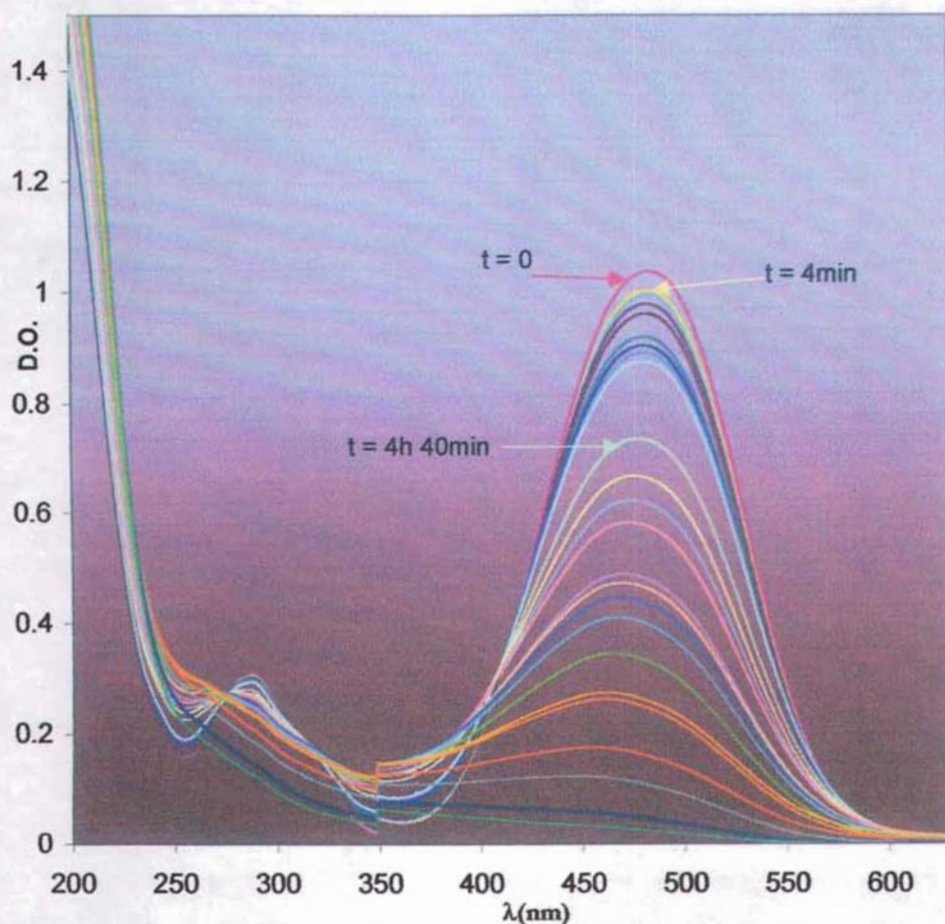


Fig 2. Disminución en la D.O. de las películas en función del tiempo de irradiación, de 0h a 24h 30min.

Esto se realizó en seis ocasiones y se llegó a la misma tendencia, la cual se representa gráficamente en la figura 3.

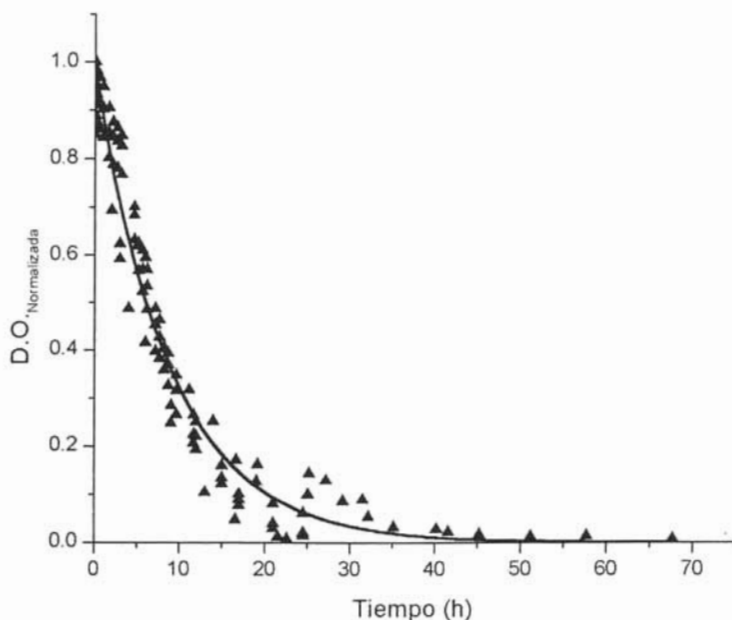


Fig. 3. Disminución en la DO con función del tiempo de irradiación.

La figura 3 representa la gráfica normalizada. La $DO_{Normalizada}$ se expresa de la siguiente manera:

$$DO_{Normalizada} = \frac{DO_t - DO_\infty}{DO_0 - DO_\infty}$$

Donde;

DO_t = DO del tiempo irradiado.

DO_0 = DO sin irradiar.

DO_∞ = DO del último dato obtenido experimentalmente (tiempo infinito)

De la gráfica observada en la figura 3, obtenida con todos los puntos experimentales, se encontró la siguiente ecuación: $y = 0.83e^{-0.0014x}$. Con esto, determinamos que la tendencia de la película injertada, al ser irradiada, se comporta de manera exponencial.

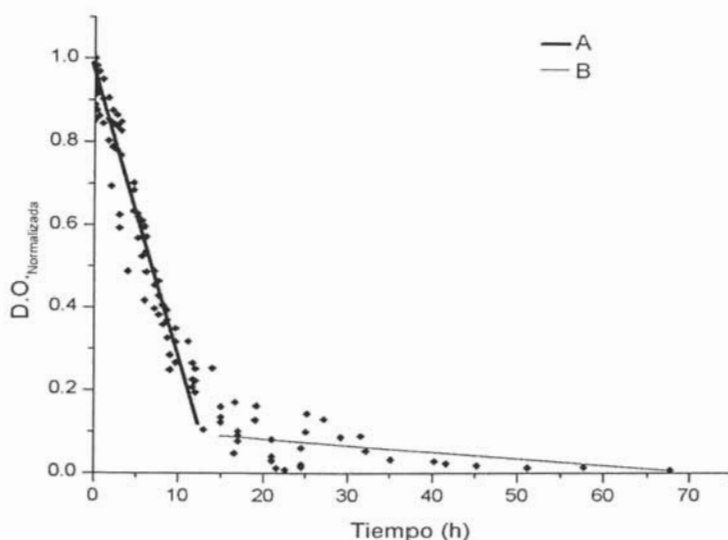


Fig. 4. Disminución en la DO con función del tiempo de irradiación.

La figura 4 muestra que, con los mismos puntos experimentales de la gráfica exponencial, se puede observar una tendencia lineal (A) desde 0 min, hasta un tiempo de irradiación de 894min (14.9h) y una segunda tendencia lineal (B) con una pendiente diferente desde 894 (14.9h) aproximadamente, hasta 4000min, como suele suceder en todos los dosímetros conocidos, en los cuales la respuesta es lineal en un intervalo determinado.

Las ecuaciones de cada recta son:

$$A: y = 1.0 - 1.1 \times 10^{-3} x$$

$$B: y = 0.13 - 3.9 \times 10^{-5} x$$

El intervalo donde se forma la línea recta A, es óptimo para utilizarlo como un dosímetro químico debido a que la correlación lineal es de 0.966, en cambio, en el caso del intervalo de la recta B, su correlación es de 0.579. Esta correlación baja, se debe a que llega a degradarse la película por efecto de la irradiación recibida, observándose físicamente en una desaparición del color en dicha película que ya no recupera.

Por lo tanto, la película ACRD1-g-PP, es útil como dosímetro fotoquímico en el intervalo de 0 a 894min según la ecuación: $y = 1.0 - 1.1 \times 10^{-3} x$

Con el valor de intensidad de la lámpara a $40\text{cm}^{(2)}$ y el tiempo de cada irradiación sobre la película, se obtuvo la dosis de irradiación, por otra parte, los valores de D. O. obtenidos con cada tiempo irradiado y el coeficiente de extinción molar (ϵ) ayudaron a calcular la concentración de $\text{Fe}(\text{phen})^{2+}$ y así, la gráfica de ésta en función de la dosis ayudó conocer el valor del rendimiento cuántico para la película con 10.10% de injerto (Fig. 5)

La ecuación que resulta de la figura 4 es: $y = -0.0034x + 6 \times 10^{16}$ con esto vemos claramente que la pendiente es el valor para el rendimiento cuántico. Por lo tanto, el rendimiento cuántico de la película es de 3.4×10^{-3} moléculas/fotón cuando la película tiene 10.10% de injerto.

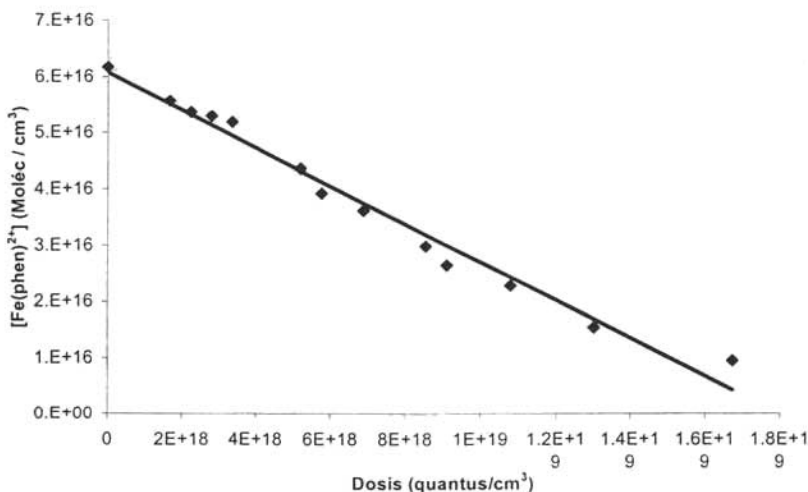


Fig. 5. Determinación del Rendimiento Cuántico de la Película ACRD1-g-PP con 10.10% de injerto

Para observar que la película llega a degradarse se utilizaron técnicas como son, la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Con TGA lo que se buscó fue encontrar la temperatura del 5% de descomposición de la película ACRD1-g-PP para después, realizar un termograma

(2) Ver en 1) Actinometría de la lámpara de UV utilizando ferrioxalato de potasio; $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
d. Determinación de la intensidad de la lámpara

en el equipo de DSC tomando en cuenta dicha temperatura y evitar que hubiera descomposición total de la muestra, lo que se obtuvo fue que la temperatura de 5% de descomposición para la película es de 339.28°C con un instrumento 2950 TGA HR V5.4A y una velocidad de calentamiento de 10^o/min

Con DSC se requirió encontrar la temperatura de transición vítrea (T_g), en el estado vítreo la viscosidad es tan alta que los átomos y moléculas no pueden desplazarse y su estructura puede ser considerada como congelada, en el intervalo de transformación vítrea la viscosidad del líquido incrementa dramáticamente y el tiempo necesario para alcanzar el nuevo equilibrio estructural es del orden de 10²s, esto significa que en el tiempo en el que se realiza un experimento (unos segundos), el material no recupera su equilibrio, en otras palabras, el material se está relajando, deformando o evolucionando continuamente en este intervalo de temperatura. Cada material tuvo una T_g distinta (Fig. 6)

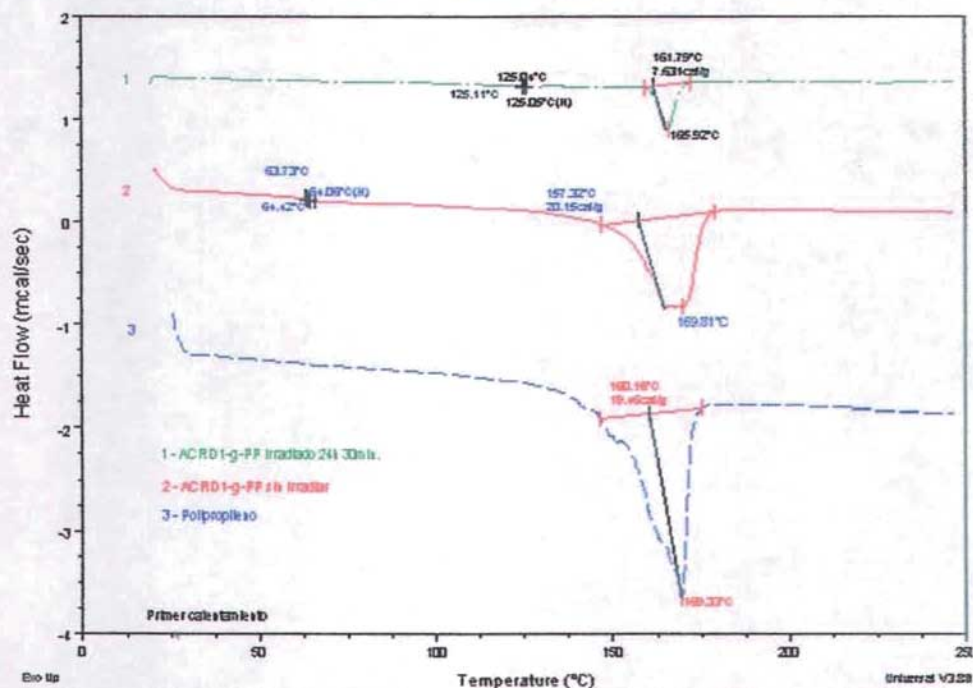


Fig. 6. Obtención de DSC de las películas ACRD1-g-PP con 10.10% de injerto irradiada con la lámpara UV 24h 30min (1), sin irradiar (2) y de polipropileno solamente (3), para observar la T_g de cada uno.

Lo que obtuvimos de la figura 4 fue comprobar que la Tg de las tres películas son distintas, a pesar de que éstas no se observan claramente, esto nos da a pensar que la prolongación de la irradiación descompone la estructura de dicha película y por ello el cambio en la Tg de la película ACRD₁-g-PP antes y después de irradiarse. La diferencia en la Tg del polipropileno con la película ACRD₁-g-PP sin irradiar nos muestra simplemente que se efectuó el injerto, pero para comprobar que los cambios fueron los que aseguramos, se utiliza un espectro de IR como lo muestra la figura 7.

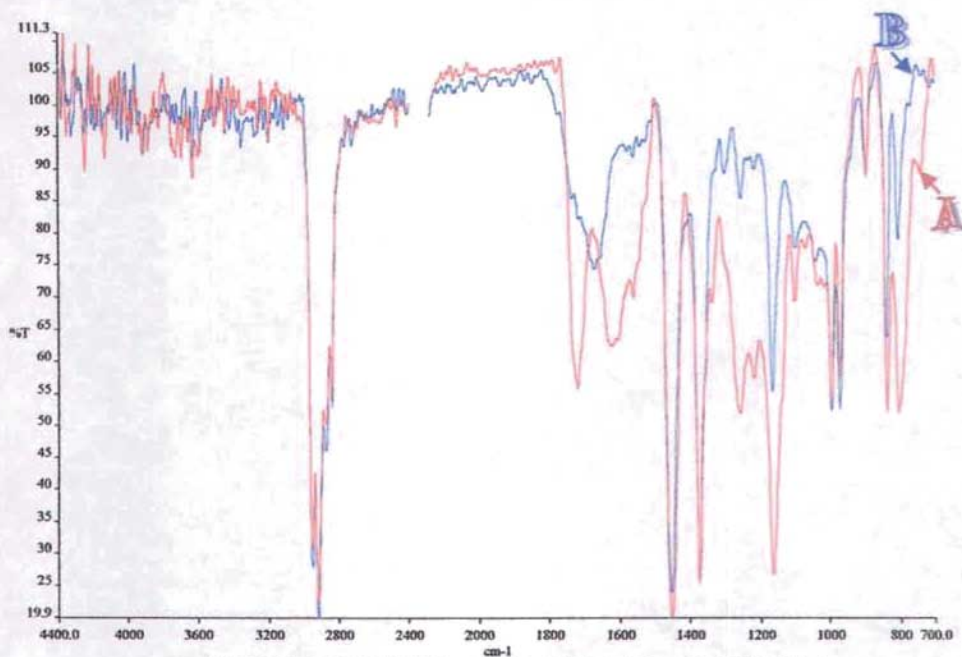


Fig. 7. Obtención de IR de las películas ACRD₁-g-PP con 10.10% de injerto.

A) Película sin irradiar, B) Película irradiada 12h 30min

La figura 7, representa la comparación de los espectros para una película de ACRD₁-g-PP antes y después de irradiarse 24h 30min. Para el caso del espectro A observamos las bandas características de los grupos CH₃, CH₂ y CH en 2946.4, 2914.5, 2864.5, 2834.6, 1454.9 y 1373.7cm⁻¹, los sobretonos que indican la presencia de los anillos aromáticos entre 2000 y 1700cm⁻¹ y las bandas del doble enlace entre 1640 y 1500cm⁻¹, la señal del grupo éster, se encuentra en 1734.8cm⁻¹, las vibraciones

que confirman la presencia del grupo éster están en 1256.97 y 1163.13cm^{-1} , siendo ésta última la señal de un grupo metil éster, la banda del grupo NO_2 se encuentra en 1328.5cm^{-1} y la banda del grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) se encuentra en 1622.42cm^{-1} . En el espectro **B** lo que observamos son bandas debidas a vibraciones semejantes, como en el caso de los anillos aromáticos, metilos y metilenos, sin embargo, en la región de 1735 a 1500cm^{-1} existen cambios notables, que nos dan a entender que existen diferencias en la estructura de la película al irradiarse durante $12\text{h } 30\text{min}$, lo que puede comprobar la idea que se tenía al realizar el termograma producido por el DSC y explicar la diferencia en Tg de cada película.

En esta zona de cambios encontramos las señales de los aldehídos alrededor de 1720cm^{-1} y cetonas en 1671.28cm^{-1} además de las señales en 1300cm^{-1} y 1100cm^{-1} característica de la comprobación de las cetonas, sin embargo, lo más importante es la desaparición de la banda característica del grupo azo, ya que con esto, justificamos el crecimiento en el espectro UV de banda en la zona cercana a la longitud de onda de 200nm correspondiente a los bifenilos, los cuales se debieron formar al eliminarse el grupo azo, debido a su degradación fotoquímica.

c. Comportamiento de las películas con diferentes condiciones.

Las pruebas que se realizaron con otras dos películas sin irradiar del mismo porcentaje de injerto que la irradiada con la lámpara UV (10.10%), donde la primera película fue leída 234 veces en el espectrofotómetro de UV únicamente y la segunda fue expuesta durante varios días a la luz solar, presentaron el siguiente comportamiento:

Para el caso en que la película fue irradiada con la lámpara UV del espectrofotómetro de UV debido a lecturas sucesivas de la película en éste, sin ser expuesta a la irradiación de otro tipo, se observó que después de 234 veces de haberse irradiado por dichas lecturas, la diferencia que presenta entre la primera y la última lectura es insignificante, por lo que podemos decir que, las lecturas que se realicen a la película no cuentan como factor de irradiación sobre ésta (Fig. 1)

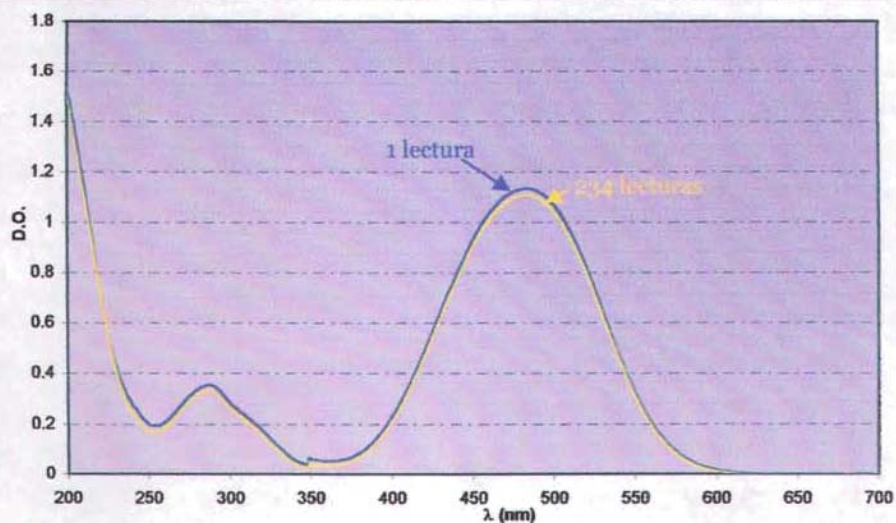


Fig 1. Disminución en la D.O. de la película en función de las lecturas en el espectrofotómetro de UV.

En cambio, para el caso en que la película fue expuesta a la irradiación de la luz solar durante varios días, se observó que existen diferencias entre el espectro de la primera y las lecturas a diferentes tiempos de exposición, este comportamiento es muy semejante al de la película irradiada con la lámpara UV, sin embargo el tiempo en que la DO disminuye es *1000 veces* menor en este caso. (Fig. 2)

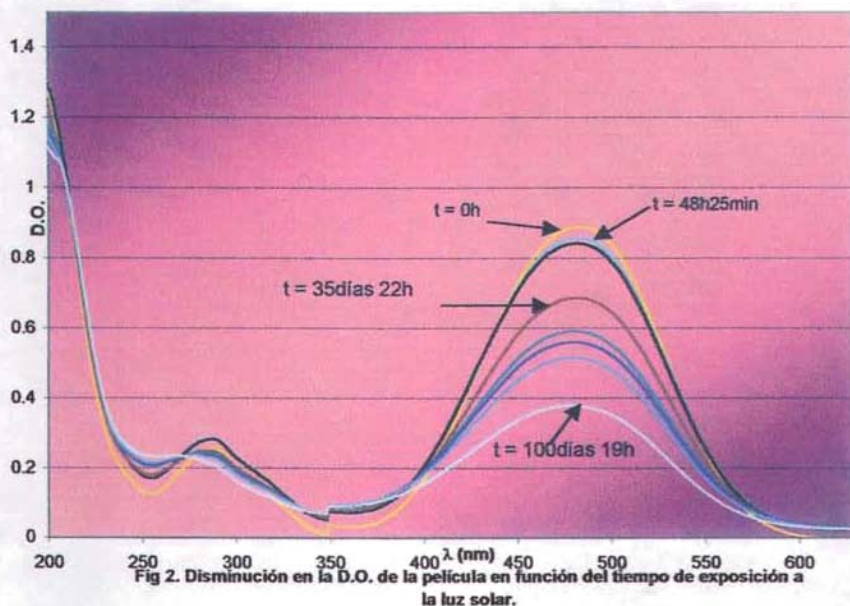


Fig 2. Disminución en la D.O. de la película en función del tiempo de exposición a la luz solar.

Para esquematizar el efecto que se presenta en cada caso tenemos que; si a una película la irradiáramos con una lámpara UV durante 4min, la DO disminuiría 0.035 unidades, por otra parte, si la dejáramos al sol, el tiempo que se tardaría para disminuir la misma cantidad sería de 48h 25min.

La representación gráfica normalizada de la disminución en la DO al ser expuesta a la irradiación del sol, se observa en la figura 3

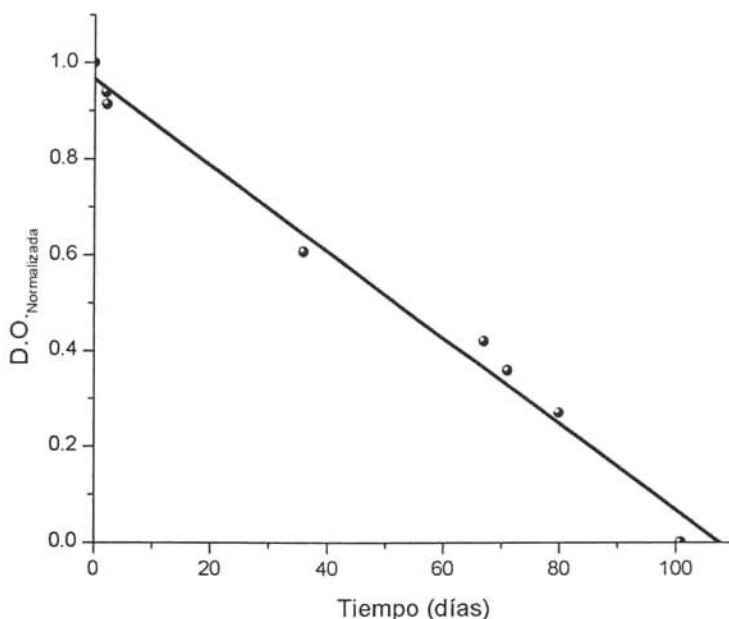


Fig. 3. Gráfica normalizada de la disminución en la DO en función del tiempo de irradiación.

Donde la ecuación de regresión lineal es: $y = 0.961 - 6.2189 \times 10^{-6} x$

Si comparamos la pendiente de la ecuación que obtuvimos con la irradiación de la lámpara UV de $-0.0011^{(3)}$ contra la pendiente de la figura 3, de -6.2189×10^{-6} observamos que la pendiente es menor al irradiarla con luz solar en lugar de la lámpara UV, pero que la tendencia es igual.

⁽³⁾ Ver la recta A de la Fig. 3 en 3) Lectura en el espectrofotómetro de la irradiaciones realizadas, b) Irradiaciones de las películas injertadas en el intervalo óptimo.

Una vez que se realizaron todas estas pruebas, las películas irradiadas con la lámpara UV fueron seleccionadas para ser llevadas a diferentes temperaturas y observar su comportamiento frente al calor.

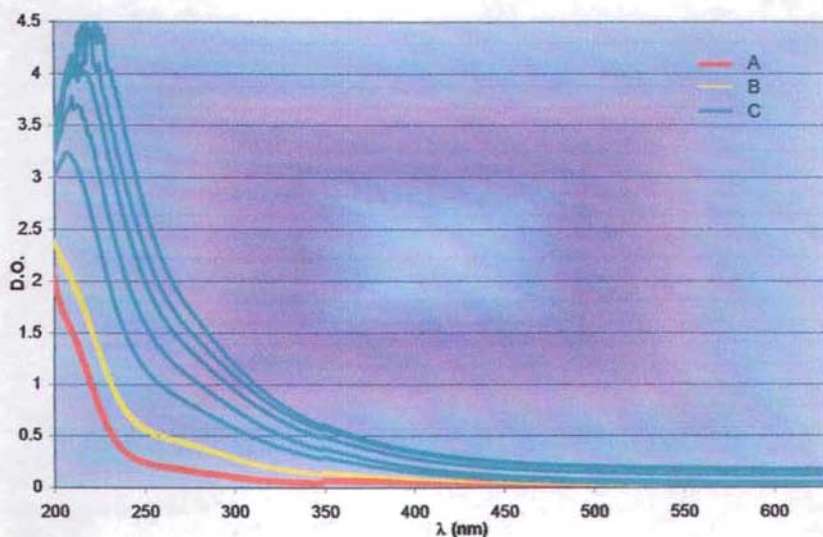


Fig 4. Calentamiento de la película decolorada por efecto de la irradiación UV a diferentes temperaturas A)20°C, 24h, B)110°C, de 1 a 2h, C)140°C, de 1 a 5h

Después de calentar durante diferentes tiempos y temperatura, lo que se determinó fue que no existe efecto reversible alguno sobre las películas irradiadas hasta la decoloración cerca de 480nm, independientemente del tiempo o temperatura en el que se trabaje, como lo observamos en el figura 4, esto se debe a que, fueron degradadas por la irradiación UV desde el momento en que la pendiente cambio de valor⁽⁴⁾, a partir de dicho punto no será posible hacerlas reversibles y al calentarlas lo que ocasionamos es continuar con su degradación, es por ello que se observa una banda a una longitud de onda cercana a 200nm, que incrementa con la radiación UV, la cual corresponde a los bifenilos formados por la degradación del compuesto.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

⁽⁴⁾ Ver la recta B de la Fig. 3 en 3)Lectura en el espectrofotómetro de la irradiaciones realizadas, b)Irradiaciones de las películas injertadas en el intervalo óptimo.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- * La película ACRD1-g-PP cuando es sometida a la acción de la radiación UV, sufre una fotodegradación de tipo exponencial $y = ae^{bx}$, donde a y b deben determinarse para cada película.
- * Se determinó que la intensidad de la lámpara de UV (cuarzo de arco de mercurio, 200Watts, ACE GLASS) es de 3.1×10^{14} quanta/cm²s a 40cm de distancia con el dosímetro de ferrioxalato de potasio.
- * El rendimiento cuántico de la película ACRD1-g-PP es de 3.4×10^{-3} moléculas/fotón cuando la película tiene 10.10% de injerto.
- * Se determinó que el intervalo de dosis útil para su posible utilización como dosímetro fotoquímico, es de aproximadamente 12h.
- * La película de ACRD1-g-PP fue fotoblanqueada con radiación UV, y se determinó que al calentarla en el intervalo de 20 a 140°C, no recuperó el color, es decir, el fenómeno no es reversible, por lo tanto no hay efecto fotocromático.
- * Los espectros de absorción de las películas sometidas a la radiación UV y expuestas al sol son similares, con la diferencia de que, las películas fotodegradadas por el sol experimentan una tasa de disminución de densidad óptica en función del tiempo de 10^3 veces menor que los fotodegradados con la radiación UV de la lámpara utilizada.
- * La síntesis de la película no es reproducible, por lo cual, para que la película sirva como dosímetro es necesario determinar el rendimiento cuántico del lote para su utilización.
- * Si la película de ACRD1-g-PP se lee espectrofotométricamente en repetidas ocasiones, no se observa un cambio apreciable de la densidad óptica.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Artículos

1. Ahmed S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **2004**, 161, 151-154.
2. Allmand A. J, Webb W. W, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1518.
3. Comerford J. and Tregloan P. A., *Personal Communication*, The University of Melbourne, Australia, **1997**.
4. Fonseca S. M., Ahmed S., Kemp T. J., Unwin P. R., *Photochem. Photobiol. Sci.* (**2003**), 2 (2), 98.
5. Gauglitz, G *J. Photochem.* **1976**, 5, 41-47.
6. Gauglitz, G; Frank, C. *J. Photochem.* **1977**, 7, 355-357.
7. Gauglitz, G; Hubig, S. *J. Photochem.* **1981**, 15, 255-257.
8. Gauglitz, G; Hubig, S. *J. Photochem.* **1985**, 30, 121-125.
9. Gauglitz, G; *In Photochromism*; Durr, H., Laurent, H. B., Eds. ; Elsevier : New York, **1990**, 883-902.
10. Hatchard, C.G; Parker, C.A, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **1956**, 235, 518.
11. Hansson Mild. K., *Proc. IEEE*: **1980**, 68, 12-17.
12. Kirk A. D., Namasivayam C., *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2428.
13. Kumar G. S., Neckers D. C. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915.
14. Lingamurthy S., Bhanumathi V., Sethuram B., *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* **1992**, 68 (3), 395.
15. Liu Z.F., Morigaki K., Hashimoto K., Fujishima A., *Anal. Chem.* **1992**, 64, 134.
16. Livingston R, *J. Phys. Chem.*, **1939**, 44, 601.
17. Morigaki K., Liu Z.F., Hashimoto K., Fujishima A., *Sens. Actuators B: Chem.* **1993**, 13 (1-3), 226.
18. Morigaki K., Liu Z.F., Hashimoto K., Fujishima A., *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.* **1993**, 97 (7), 860.
19. Parker, C.A, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **1953**, 220, 104.
20. Parker, C.A, *Transf. Faraday Soc.*, **1954**, 50, 1213.

-
-
21. Rivera E., Belletete M., Natansohn G. D., *Canadian J. Chem.*, **2003**, 81, 1076-1082.
 22. Rivera E., *Materiales Avanzados (IIM, UNAM)*, **2004**, 2, 23-30.
 23. Sliney D. H., *Am Ind Hyg Assoc J* **1972**, 33, 644-653.
 24. Smith, G. F., McCurdy W. H. and Diehl, H. *Analyst*, **1952**, 77, 418.

Tesis

1. Cabrera Cruz Neftali, Preparación de películas de polímeros injertados con acrilatos funcionales, F.Q., UNAM. **2001**.

Libros

1. Calvert, J. G., Pitts, J. N. Jr., Photochemistry, Wiley, New York, **1966**.
2. Campbell, Jorge Rickards, Las radiaciones: reto y realidades, F.C.E., Ed. 2a, Mexico, **1997**.
3. Drobny J. G., Radiation Technology for Polymers, CRS PRESS, New York USA, **2003**.
4. Ferraudi G. J, Elements of inorganic photochemistry, New York, Wiley Interscience publication, **1988**.
5. Hobart h. Willard, Lynney L. Merritt Jr., et. al., Instrumental Methods of Analysis, 6a ed., Ed. D. Van Nostrand Co. New York, **1981**.
6. Keith J. Laidler, Fisicoquímica 2ª ed. Ed. Cia. Editorial Continental, México pp. 861-862, **1997**.
7. Murov Steven L., Handbook of Photochemistry, Ed. Marcel Dekker, New York, USA, **1973**.
8. Murov, Steven L., Carmichael Ian, Hug Gordon L., Handbook of Photochemistry, 2ª ed., Ed. Marcel Dekker, New York, USA, **1993**.
9. Orton, Colin G., Radiation Dosimetry Physical and biological aspects, New York and London, Ed. Plenum, **1986**.
10. Rabek J.F., Experimental Methods in Photochemistry and photophysics, part 2, Wiley, New York, **1983**.
11. Seely, G. R., Photophysiology (A. C. Giese, ed.) Vol. III, pp. 1-32, Academic, New York, **1968**.

12. Silverstein Robert M., et. al., Spectrometric identification of organic compounds, 3^a ed., Ed. Wiley international edition, USA, **1974**.
13. Skoog D.A., Holler F.J, Nieman T.A., Principios de análisis instrumental, 5^a ed, Ed. Mc Graw Hill, **2001**.
14. Smith D. Bryce, Gilbert A., Photochemistry Vol. 21, Ed. Royal society of chemistry, Great Britain, **1990**.
15. Spinks J. W. T., Woods R. J., An Introduction to radiation chemistry, 3^a ed., USA, **1990**.
16. Thomas Michael J. K., Ultraviolet and visible spectroscopy, 2^a ed., Ed. ACOLO UK, **1996**.
17. Vogel, Arthur I., Elementary Practical Organic Chemistry Part 2: Qualitative Organic Analysis, 2a ed., Ed. Longman, **1959**.
18. Wayne Carol E., Wayne Richard P., Oxford Chemistry Primers, Ed. Oxford University, **2002**.

Páginas electrónicas

1. <http://ciencianet.com/p33.html>
2. http://www.fisicaweb.com/mas/proceres/proceres_T.html
3. <http://www.us.es/fisica/dispersionluz.htm>
4. <http://ciencianet.com/p33.html>
5. http://www.ambientum.com/revista/2001_36/2001_36_ATMOSFERA/CLRZULCLO2.htm
6. <http://www.cielosur.com/polucion.htm>
7. <http://fisica.usach.cl/~uv/info.htm#1>
8. http://www.edu.aytolacoruna.es/aula/fisica/fisicaInteractiva/Ondasbachillerato/ondasEM/esc_espectro.htm
9. http://www.cida.ve/~briceno/cursos/astrof_observ/clase3/pag2.html
10. <http://www.ciencia.net/VerArticulo/?idTitulo=Quantum>
11. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/synth.htm>
12. <http://www.plastunivers.es/Tecnica/noticias/noticia.asp?ID=6256>
13. <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/spanish.htm>
14. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/cuantica/fotoelectrico/fotoelectrico.htm>