



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Inmovilización de Cu y Zn en dos tipos
de Hidrogeles tipo peine, sintetizados
mediante radiación gamma.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ROBERTO GONZÁLEZ GÓMEZ



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: Profesor: SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: Profesor: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

1er. SUPLENTE: Profesor: MARIA TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO

2do SUPLENTE: Profesor: 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

SUSTENTANTE:

Roberto González Gómez

Agradecimientos

A todos mis maestros, familiares, amigos que me apoyaron en la larga carrera de la vida.

Dedico este trabajo en especial a mi abuela que Dios la tenga en su gloria.

Los avances de esta tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- International Conference on Polymers and Advanced Materials “Polymat 2011”.

(Huatulco, Oax, México, Octubre 16 - 21, 2011)

- XXI Congreso Técnico Científico ININ – SUTIN “Usos Pacíficos de la Energía Nuclear”.

(Centro Nuclear de México “Dr. Nabor Carillo Flores”, Edo. de Mex., México, Diciembre 2011)

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos.....	4
2.1 Objetivos generales.....	5
2.1.1 Objetivos particulares.....	5
3. Antecedentes.....	6
4. Generalidades.....	10
4.1 Radiactividad.....	11
4.1.1 Espectro electromagnético.....	12
4.1.2 Radiación ionizante.....	13
4.1.2.1 Rayos X.....	13
4.1.2.2 Rayos γ	14
4.1.3 Fuentes de radiación.....	17
4.1.3.1 Rayos γ a partir de ^{137}Cs y ^{60}Co	17
4.1.3.2 Unidades manejadas en radiación.....	18
4.1.4 Dosimetría.....	19
4.1.5 Rendimiento radioquímico.....	20
4.2 Polímeros.....	20
4.2.1 Propiedades de los polímeros.....	21
4.2.1.1 Propiedades térmicas de los polímeros.....	26
4.2.1.2 Propiedades mecánicas de los polímeros.....	27
4.2.1.3 Otras propiedades de los polímeros.....	28
4.2.2 Copolímeros.....	30
4.2.2.1 Copolímeros de injerto.....	31
4.2.2.1.1 Copolímeros de injertos inducidos vía radiación ionizante.....	33
4.2.2.1.2 Factores que controlan el grado de injerto.....	35
4.2.2.1.3 Rendimiento del injerto.....	36
4.2.3 Reticulación.....	36

4.2.4	Gel.....	37
4.2.4.1	Hidrogel.	37
4.2.4.1.1	Hidrogeles tipo peine.	38
4.2.5	Sistemas poliméricos sensibles a estímulos externos “inteligentes”	38
4.2.5.1	Polímeros sensibles a un cambio de pH.	39
4.3	Propiedades del AAc y de la 4VP	40
4.4	Propiedades térmicas de los homopolímeros.....	40
4.5	Técnicas principales de caracterización de polímeros.	41
4.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	41
4.5.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	42
4.5.3	Espectroscopia ATR-IR.	43
4.6	Metales pesados.....	44
4.6.1	Cobre (Cu).	45
4.6.2	Zinc (Zn).	46
4.7	Inmovilización de metales.	47
4.7.1	Hidrogeles sensibles a un cambio de pH aplicados en la inmovilización de iones....	49
4.7.2	Determinación de la concentración de iones metálicos (ppm) de una disolución. ...	49
5.	Desarrollo Experimental.....	52
5.1	Materiales y reactivos.	53
5.1.1	Disolventes.	55
5.1.2	Reactivos utilizados para la cuantificación de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+}	56
5.2	Equipos utilizados.	57
5.3	Síntesis del sistema [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP.....	59
5.3.1	Síntesis del copolímero de injerto PP-g-PAAc.	60
5.3.2	Reticulación del ácido acrílico injertado PP-g-(net-PAAc).	65
5.3.3	Injerto de 4VP en las películas de PP injertadas con ácido acrílico PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP. 67	
5.4	Síntesis del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.....	71
5.4.1	Síntesis del hidrogel de ácido acrílico. net-PAAc.....	71
5.4.2	Síntesis del injerto de 4VP en el hidrogel de ácido acrílico. (net-PAAc)-g-P4VP	73
5.5	Obtención del hinchamiento límite de los hidrogeles sintetizados.	74
5.6	Determinación de la curva de calibración para inmovilización de iones metálicos.....	75

5.6.1	Curva de calibración [Zincon-Zn].	77
5.6.2	Curva de calibración [Zincon-Cu].	78
5.7	Inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} .	79
5.7.1	Determinación del tiempo de retención máximo de los iones metálicos de las muestras sintetizadas.	79
5.7.2	Medición de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} .	80
5.7.3	Desorción de los iones metálicos.	81
5.8	Inmovilización y desorción a distintos pH.	83
5.9	Obtención de isothermas de adsorción.	83
6.	Análisis de Resultados	86
6.1	Síntesis de los hidrogeles tipo peine.	87
6.1.1	Síntesis del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.	87
6.1.2	Síntesis del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.	89
6.1.3	Diferencias entre las variables de síntesis de los hidrogeles sintetizados.	92
6.2	Hinchamiento límite de los hidrogeles sintetizados.	94
6.2.1	Hinchamiento límite del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.	95
6.2.2	Hinchamiento límite del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.	97
6.2.3	Diferencias del hinchamiento límite entre el sistema (net-PAAc)-g-P4VP y el sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.	99
6.3	Curva de patrón de calibración para la determinación [M^{2+} -Zincon].	99
6.3.1	Curva de calibración [Zn^{2+} -zincon].	101
6.3.2	Curva de calibración [Cu^{2+} -zincon].	103
6.4	Inmovilización de cationes metálicos en las estructuras poliméricas.	104
6.4.1	Tiempo de retención máxima.	104
6.4.2	Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema PP-g-(net-g-PAAc)-g-P4VP.	105
6.4.3	Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema PP-g-(net-g-PAAc)-g-P4VP.	106
6.4.4	Comparación de la inmovilización de Zn^{2+} y de Cu^{2+} en el sistema polimérico PP-g-(net-g-PAAc)-g-P4VP.	107
6.4.5	Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-g-PAAc)-g-P4VP.	108
6.4.6	Comparación de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema polimérico (net-g-PAAc)-g-P4VP a distintas dosis de entrecruzamiento del AAc.	112
6.4.7	Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-g-PAAc)-g-P4VP.	112

6.4.8	Comparación de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-g-PAAC)-g-P4VP a distintas dosis de entrecruzamiento.	116
6.4.9	Comparación de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} en el sistema (net-g-PAAC)-g-P4VP.	116
6.5	Inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} en (net-g-PAAC)-g-P4VP y en PP-g-(net-g-PAAC)-g-P4VP	116
6.6	Isotermas de adsorción.	118
6.6.1	Isotermas de adsorción del sistema (net-PAAC)-g-P4VP.	119
6.6.2	Isotermas de adsorción del sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.	120
6.6.3	Comparación de las isotermas de adsorción de los sistemas poliméricos PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP y PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.	123
6.7	Eficiencia de la inmovilización de iones metálicos en los sistemas poliméricos.	124
6.8	Retención de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} a una concentración de ppm.	125
6.9	Reversibilidad de los sistemas poliméricos sintetizados.	125
7.	Conclusiones.	127
8.	Bibliografía.	130

Índice de figuras.

Figura 1. (Izq) Contaminación por cobre en el arroyo Bucktail, Idaho, EUA; (Der) Contaminación por zinc y aluminio en el Rio Santiago, Jal, Mex.	9
Figura 2. Símbolo de la radiactividad.	11
Figura 3. Capacidad de penetración de los distintos rayos producidos por una sustancia radiactiva.	12
Figura 4. Representación del espectro electromagnético.....	12
Figura 5. Esquema de un tubo de rayos catódicos (rayos X).....	13
Figura 6. Efecto fotoeléctrico.	14
Figura 7. Efecto Compton.	15
Figura 8. Efecto de producción de pares.	16
Figura 9. Región de dominio de los distintos efectos de interacción de los rayos gamma dependiendo de la energía del fotón incidente y de la naturaleza del núcleo absorbente.....	16
Figura 10. Decaimiento radiactivo del ^{137}Cs	17
Figura 11. Decaimiento radioactivo del ^{60}Co	18
Figura 12. Primera esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol.	22
Figura 13. Polimerización del etileno.	22
Figura 14. Polimerización del poliestireno vía radicales libres.....	23
Figura 15. Polimerización del polisobutileno.	23
Figura 16. Polimerización del poliestireno vía polimerización aniónica.....	24
Figura 17. Diferentes arquitecturas de copolímeros.....	30
Figura 18. Injerto de estireno en PVC en presencia de un ácido de Lewis.....	31
Figura 19. Obtención del copolímero de injerto de acrilonitrilo con poli-p-cloroestireno.	32
Figura 20. Polimerización de TBA.	32
Figura 21. Copolimerización de compuestos insaturados vía catalizadores de Ziegler-Natta.	32
Figura 22. Copolimerización por radicales libres.....	33
Figura 23. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método de preirradiación. ...	34
Figura 24. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método directo.	34
Figura 25. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método de preirradiación oxidativa.	35
Figura 26. Esquema de un polímero reticulado.	37
Figura 27. Estructura idealizada de un hidrogel tipo peine.....	38
Figura 28. Cambio de conformación de los polímeros en función del pH.	39
Figura 29. Estructura plana del ácido acrílico.....	40
Figura 30. Estructura plana de la 4-vinilpiridina.....	40
Figura 31. Estructuras planas de los homopolímeros.	41
Figura 32. Microscopio electrónico de barrido.	42
Figura 33. Gráfico ejemplo de un análisis de DSC.	43
Figura 34. Esquema de un sistema ATR-IR.	44
Figura 35. Análisis gráfico de la toxicidad y peligrosidad de los metales pesados.....	45
Figura 36. Mineral de cobre.	46

Figura 37. Mineral de zinc.	47
Figura 38. Esquema general de las partes fundamentales del espectrofotómetro de absorción atómica.	50
Figura 39. Esquema general de las partes fundamentales de un espectrofotómetro de UV-Vis.	51
Figura 40. Estructura plana del metanol.	55
Figura 41. Estructura plana del tolueno.	56
Figura 42. Estructura plana de la dimetilformamida.	56
Figura 43. Estructura plana de la sal de zincon monosódico.	57
Figura 44. Espectrofotómetro de UV-Visible utilizado.	58
Figura 45. Voltímetro utilizado para las mediciones de pH.	58
Figura 46. Esquema del irradiado GAMMABEAM 651-PT.	59
Figura 47. Esquema de síntesis del sistema PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP. • Polipropileno (PP) • Poli(ácido acrílico) (PAAc) • Poli(4-vinilpiridina) (P4VP).	59
Figura 48. Posibles especies radicalarias formadas en el PP al irradiarlo con rayos gamma.	61
Figura 49. Formación de peróxidos e hidropéroxidos en polipropileno.	62
Figura 50. Ruptura de peróxidos e hidropéroxidos por acción térmica en el polipropileno (iniciación).	63
Figura 51. Injerto de AAc en el polipropileno y la formación de homopolímero (propagación).	63
Figura 52. Reacciones de terminación más comunes en PP-g-PAAc.	64
Figura 53. Radiólisis del agua.	66
Figura 54. Formación de radicales libres en el PAAc.	66
Figura 55. Esquema de reacción de reticulación del PAAc.	67
Figura 56. Formación de radicales libres de las especies encontradas en el sistema PP-g-(net-PAAc) con 4VP (iniciación); a) polipropileno; b) poli(ácido acrílico); c) 4-vinilpiridina.	68
Figura 57. Reacción de propagación del injerto de 4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) en el polipropileno.	69
Figura 58. Reacción de propagación del injerto de 4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) en el poli(ácido acrílico).	70
Figura 59. Terminación de la reacción de injerto de P4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) por transferencia de radicales.	70
Figura 60. Esquema de síntesis del sistema (net-PAAc)-g-4VP; •Poli(ácido acrílico) • Poli(4-vinilpiridina).	71
Figura 61. Polimerización del ácido acrílico.	73
Figura 62. Gráfico de precipitación de hidróxidos metálicos de acuerdo al pH.	76
Figura 63. Complejo formado [Zincon-Zn].	77
Figura 64. Formación del complejo [Zinconz-Cu]	78
Figura 65. Gráfica de hinchamiento del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP dependiente del pH.	82
Figura 66. Gráfica de hinchamiento del sistema (net-PAAc)-g-P4VP dependiente del pH.	82
Figura 67. Tipos de isotermas de adsorción.	84
Figura 68. Porcentaje de injerto de AAc en películas de PP en función del tiempo de reacción.	88
Figura 69. Porcentaje de injerto de AAc en películas de PP en función del porcentaje de injerto de 4VP en películas de PP.	89

Figura 70. Porcentaje de injerto de 4VP en relación al tiempo de absorción de la solución de 4VP en cuatro diferentes ocasiones; 2h; 4 h.	90
Figura 71. Porcentaje de injerto de 4VP en hidrogeles de AAc reticulados a: 8 kGy; 10 kGy; 15kGy.	91
Figura 72. % de injerto de 4VP en función de la dosis de reticulación del (net-PAAc).	92
Figura 73. Estructuras idealizadas del polímero PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP en sus formas de colapso y expansión.....	94
Figura 74. Estructuras idealizadas del polímero (net-PAAc)-g-P4VP en sus formas de colapso y expansión.....	94
Figura 75. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión de los sistemas: PP-g-PAAc(35%); PP-g-PAAc(88%).	95
Figura 76. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión de los sistemas: PP-g-PAAc(35%); PP-g-(net-PAAc(39%)); PP-g-(net-PAAc(41%))-g-P4VP(63%).....	96
Figura 77. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en los hidrogeles tipo peines net-PAAc. 8 kGy; 10 kGy; 15kGy.	98
Figura 78. Mecanismo de reacción de la complejación de [M-zincon] de acuerdo a las constantes cinéticas en soluciones acuosas.	101
Figura 79. Curva de calibración [Zn ²⁺ -zincon].	102
Figura 80. Curva de calibración [Cu ²⁺ -zincon].	103
Figura 81. Retención de Zn ²⁺ 0.1 M en función del tiempo de inmersión de los dos sistemas. PP-g-(net-PAAc(89%))-g-P4VP(34%); (net-PAAc(10 kGy))-g-P4VP(8%).....	105
Figura 82. Inmovilización de Zn ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 8 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.	109
Figura 83. Inmovilización de Zn ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.....	110
Figura 84. Inmovilización de Zn ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis 15 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.....	111
Figura 85. Inmovilización de Cu ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 8 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.....	113
Figura 86. Inmovilización de Cu ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.....	114
Figura 87. Inmovilización de Cu ²⁺ en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 15 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.....	115
Figura 88. Retención de iones por el polímero (net-PAAc)-g-P4VP(9-10%) con AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función de la concentración; Zn ²⁺ ; Cu ²⁺	119
Figura 89. Isooterma de Freundlich linearizada para el sistema (net-PAAc)-g-P4VP(9-10%) con el AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy; Zn ²⁺ ; Cu ²⁺	120
Figura 90. Retención de iones por el polímero PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP, en función de la concentración; 1; 2; 3.	121
Figura 91. Isooterma de Freundlich linearizada para el sistema PP-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%).	121

Figura 92. Retención de iones por el polímero PP-g-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%) en función de la concentración; Zn^{2+} ; Cu^{2+}	122
Figura 93. Isotherma de Freundlich linearizada para el sistema PP-g-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%); Zn^{2+} ; Cu^{2+}	123
Figura 94. Retención de iones metálicos en los proceso de inmovilización y desorción en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP.....	126
Figura 95. Retención de iones metálicos en los proceso de retención y desorción en el sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.....	126

Índice de tablas.

Tabla 1. Límites permisibles (ppm) de algunos metales; obtenida de la NOM-127-SSA1-1994.....	9
Tabla 2. Síntomas producidos en la salud debido a la exposición a la radiación.....	19
Tabla 3. Propiedades térmicas de los homopolímeros.....	41
Tabla 4. Constantes de formación de complejos metálicos.....	76
Tabla 5. Datos para la curva de calibración [Zincon-Zn].....	77
Tabla 6. Datos para la curva de calibración [Zincon-Cu].....	78
Tabla 7. Datos para la inmovilización de iones metálicos.....	79
Tabla 8. Datos para la obtención del tiempo máximo de retención.....	80
Tabla 9. Estudio estadístico de porcentaje de injerto de 4VP en relación a la dosis de reticulación (net-PAAc).....	91
Tabla 10. Constantes cinéticas de formación de complejos de iones metálicos con zincon.....	100
Tabla 11. λ máxima encontrada para las disoluciones de zinc con diferentes concentraciones....	102
Tabla 12. Datos para la obtención de la curva de calibración [Cu-zincon] a una λ de 602 nm.....	103
Tabla 13. Resultados de la retención de Zn^{2+} en el sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.....	106
Tabla 14. Resultados de la retención de Cu^{2+} en el sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.....	107
Tabla 15. Eficiencia de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 8 kGy.....	109
Tabla 16. Eficiencia de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy.....	110
Tabla 17. Eficiencia de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 15 kGy.....	112
Tabla 18. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 8 kGy.....	113
Tabla 19. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy.....	114
Tabla 20. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 15 kGy.....	115
Tabla 21. Condiciones óptimas de retención del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP en una disolución 0.1 M.....	117
Tabla 22. Condiciones óptimas de retención del sistema (net-PAAc)-g-P4VP en una disolución 0.1 M.....	117
Tabla 23. Eficiencia de inmovilización de iones metálicos a distintas concentraciones; A (net-PAAc)-g-P4VP; B PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.....	124
Tabla 24. Eficiencia de los polímeros en concentraciones de ppm; A (net-PAAc)-g-P4VP; B PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.....	125

Índice de ecuaciones.

Ecuación 1. Energía de electrón expulsado en el efecto fotoeléctrico.	14
Ecuación 2. Energía del fotón dispersado en el efecto Compton.	15
Ecuación 3. Medición de la actividad radioactiva.	18
Ecuación 4. Rendimiento radioquímico.....	20
Ecuación 5. Obtención lineal del coeficiente de expansión térmica.....	26
Ecuación 6. Descripción de la compresibilidad isotérmica.....	26
Ecuación 7. Obtención del calor de fusión.	26
Ecuación 8. Ley de Hooke.....	27
Ecuación 9. Obtención del modulo de flexión.....	27
Ecuación 10. Ley de Snell.....	28
Ecuación 11. Obtención de la constante dieléctrica.	28
Ecuación 12. Obtención de la resistividad del volumen.....	29
Ecuación 13. Rendimiento del injerto.	36
Ecuación 14. Obtención del porcentaje en peso de injerto de un monómero.	65
Ecuación 15. Obtención del porcentaje de hinchamiento.	75
Ecuación 16. Determinación de la inmovilización de iones metálicos.....	80
Ecuación 17. Obtención de la masa inicial de iones metálicos.	81
Ecuación 18. Obtención de la masa sobrenadante de los iones metálicos.....	81
Ecuación 19. Ecuaciones para la isoterma de Freundlich.....	84
Ecuación 20. Ecuaciones para la isoterma de Langmuir.....	84
Ecuación 21. Obtención del porcentaje mol de injerto de un copolímero.	88
Ecuación 22. Obtención de la densidad de entrecruzamiento de un polímero.....	93
Ecuación 23. Formación del complejo $[M^{2+}$ -zincon].....	100
Ecuación 24. Ley de Lambert-Beer.	100
Ecuación 25. Ecuación de la línea recta.....	100
Ecuación 26. Obtención de la ecuación lineal de la curva de calibración.	100
Ecuación 27. linearización de la isoterma de Langmuir.	118

Introducción

1

En los inicios de la humanidad, cuando el hombre deambulo por primera vez en la tierra tomó, recogió e utilizó todas las cosas que la naturaleza le proveía, para cubrir sus necesidades básicas, al inicio tenía hambre entonces mataba a otros animales o comía plantas para alimentarse, tenía sed y buscaba cualquier fuente de agua dulce y la bebía, tenía frio entonces utilizaba las pieles de los animales que cazaba, necesitaba protección del medio ambiente y buscaba zonas con la orografía adecuada para su protección. Tiempo después el hombre fue evolucionando y descubrió la forma de hacer fuego, para lo cual empezó a talar madera, posteriormente descubrió los metales e inicio la explotación de la metalurgia, se volvió sedentario y fue así que se estableció en lugares fértiles donde poder cultivar. Aún no existían problemas pero no conforme con todo lo que la naturaleza le proveía, empezaron a aumentar en número y crecer, derivando en mayor cantidad de necesidades sociales. Al inicio el planeta era muy vasto en todos sus recursos y la gente decía un árbol más un árbol menos, pero ahora que ya estamos viendo las verdaderas repercusiones, nos ponemos a pensar y a tratar de resolver el problema que generaron nuestros antepasados y que generamos con el buen vivir de la sociedad humana. El hombre con su mentalidad de grandeza sobre las demás criaturas existentes en la tierra, despreció todo lo que la naturaleza le otorgaba, no la protegió, causo guerras, taló bosques, mató animales, generó hambruna, devastó territorios enteros, arrebató todos los recursos que el planeta otorgaba y no devolvió nada a cambio, al contrario lo contaminó con todo lo que ya no deseaba.

La contaminación en el mundo es uno de los principales problemas existentes en nuestros días, no solo para los países subdesarrollados, sino que también para las potencias mundiales, desde que el hombre descubrió la máquina de vapor y comenzó la revolución industrial la generación de residuos aumento exponencialmente, se sustituyo el trabajo manual por la industrialización y manufactura. El desarrollo de nuevas técnicas y procesos para la fabricación de producción en serie dio entrada a la generación de un sinfín de productos, posteriormente se realizaron muchos avances tecnológicos impresionantes en todos los ramos de la ciencia, todos investigaron en cómo realizar nuevos materiales, nuevos productos, etc. Pero nunca se pensó que hacer con todo lo que quede obsoleto, con todos los residuos. Si ha sido una época de un avance tecnológico a pasos agigantados, pero hoy en día sufrimos las consecuencias, hambruna, calentamiento global, efecto invernadero, escases de agua, derretimiento de los polos, cambios climáticos.

Dentro de la contaminación global existente, una parte muy importante es la contaminación del agua ya que es de vital importancia para nuestra subsistencia y la de cualquier ser vivo. Los iones metálicos son una gran fuente de contaminación, son generados principalmente por desechos industriales, provocando un aumento de la dureza del agua, mayor salinidad de la misma, pero el problema principal para los seres vivos es la acumulación en los organismos de estos iones, lo cual causa daños irreparables en el ser viviente e incluso la muerte.

Para eliminar la contaminación de las aguas excedentes de las industrias se utilizan muchos métodos, dentro de los cuales se encuentran, el uso de membranas de intercambio iónico, el uso de sales inorgánicas, de compuestos acomplejantes, etc. Pero los iones metálicos son dañinos a niveles muy bajos como son las ppm, las normas mexicanas nos dicen cual es la cantidad permitida

de ppm que debe tener el agua como máximo para que sea potable, ésta concentración es difícil de lograr y costosa para las industrias.

Hoy en día los científicos tienen el compromiso de mejorar la situación, se han estado desarrollando técnicas de limpieza de suelos, de agua, de aire, etc. La entrada en vigor de la química ambiental, de la química verde modificando procesos que anteriormente eran muy contaminantes. La generación de energías alternativas que sean más amigables con el medio ambiente.

En la actualidad se han producido membranas de adsorción basadas en sistemas poliméricos que tienen una gran diversidad de arquitecturas, desde los años cincuentas se han desarrollado toda una gama de polímeros los cuales con distintas características químicas pueden realizar funciones específicas. Tal es el caso de los hidrogeles tipo peine, los cuales han sido orientados a la remoción de iones metálicos por varios autores anteriormente, una funcionalidad que se busca es la generación de polímeros inteligentes, los cuales son capaces de reaccionar a ciertos estímulos externos a los que se someten estos sistemas ya sea temperatura, presión, pH, etc. Estos sistemas se siguen estudiando para encontrar una optimización de los mismos, es decir, que tengan mejores propiedades mecánicas, mayor velocidad de respuesta, controlen la liberación de fármacos, inmovilicen metales, etc.

La tesis presentada tiene como fin unir todos los problemas presentados anteriormente y buscar una forma de solucionarlos, esto se realizó mediante el estudio de dos sistemas poliméricos el hidrogel tipo peine que consta de 4-vinilpiridina injertada en un hidrogel de poli(ácido acrílico) (net-PAAC)-g-P4VP y 4-vinilpiridina injertada en una red de poli(ácido acrílico), injertada a su vez en polipropileno [PP-g-(net-PAAC)]-g-P4VP). Se compararon ambos sistemas de hidrogeles en todos los aspectos, desde la síntesis, el nivel de injerto, entre otros, estableciendo como fin específico, el realizar un análisis formal de los beneficios que puede presentar uno u otro sistema, en cuanto a la inmovilización de ciertos cationes metálicos (Cu^{2+} y Zn^{2+}) y si estos polímeros podrían ser aplicados a la industria.

Por el propósito antes señalado se realiza una síntesis de sistemas poliméricos usando como beneficio principal la química verde, es decir, se utiliza la radiación gamma como promotor de la polimerización con lo cual se elimina el uso de muchos reactivos químicos e iniciadores de la polimerización, otro punto fundamental es el uso del agua como disolvente en casi todos los casos y la recuperación de los cationes.

Los sistemas se estudiaron para la retención de iones metálicos llegando a la reducción de los mismos en medio acuoso, este hecho es importante dado al grado de contaminación que pueden producir en aguas residuales, en este trabajo se busca dar un panorama general de los beneficios de síntesis mediante radiación gamma y la presentación formal de dos sistemas que pueden ayudar a solucionar el grave problema de contaminación acuífera que se tiene hoy en día en nuestras fuentes de agua dulce.

Objetivos

2

2.1 Objetivos generales.

- ∞ Sintetizar hidrogeles tipo peine que contengan injertos de 4-vinilpiridina (4VP) en una red de ácido acrílico (AAc), injertados a su vez en una matriz polimérica de polipropileno (PP) e hidrogeles tipo peine con injertos de 4VP en poliácido acrílico reticulado.
- ∞ Realizar un estudio diferencial de los sistemas sintetizados, sobre la inmovilización y desorción de iones metálicos (Cu^{2+} y Zn^{2+}) en ambos tipos de hidrogeles, bajo distintas condiciones.

2.1.1 Objetivos particulares.

- ∞ Sintetizar el hidrogel tipo peine (net-PAAc)-g-P4VP con distintos porcentajes de injerto de 4VP. (Condiciones experimentales estudiadas anteriormente en la tesis de licenciatura de Ricardo Neri).
- ∞ Sintetizar el hidrogel tipo peine injertado en películas de polipropileno [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP con diferentes porcentajes de injerto de AAc y de 4VP. (Restricciones de síntesis estudiadas previamente en la tesis doctoral de Luz Ma. Lazo).
- ∞ Estudiar las condiciones óptimas de inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} en los sistemas poliméricos sintetizados.
- ∞ Comparar los dos sistemas en cuanto a su velocidad de respuesta, captación de iones máxima y su reversibilidad.

Antecedentes

3

Desde la antigüedad existieron grupos de personas las cuales se preguntaban ¿Cómo funcionan las cosas? o reflexionaban ¿Por qué suceden estos eventos? fue así como surgieron los primeros científicos. Estos al inicio los llamaron brujos, magos, sacerdotes, hechiceros, profetas, entre otros; con el tiempo fueron forjando una reputación fundamentada en todas sus buenas conjeturas y grandes conocimientos, es así como hoy en día existen instituciones y sociedades dedicadas únicamente a la investigación, desarrollando día a día nuevo conocimiento, tratando de que al unir todas estas conclusiones científicas se pueda dar un paso más a resolver los grandes enigmas de la vida y del universo. Recordando que “Ningún descubrimiento se haría ya, si nos contentásemos con lo que sabemos” *Lucio Anneo Séneca*.

De acuerdo a la teoría más aceptada en éste momento, en el Big Bang se creó el universo, inició la existencia de la materia y de la mano la del tiempo. Cuanto más avanza el tiempo, mayor es la cantidad de eventos que son parte del pasado, a éste fenómeno le denominaron historia. Como todo, los polímeros también cuentan con la suya, la manipulación de los polímeros inició con los antiguos indígenas que poblaban en ese entonces Mesoamérica, ellos fabricaron con goma de caucho natural cuerpos esféricos los cuales eran utilizados en sus ritos ceremoniales para la celebración del juego de pelota. Cerca del siglo XVI los exploradores ingleses descubrieron lo que los antiguos mayas hacían con el caucho y lo difundieron por el viejo mundo, pero fue hasta 1839 que Charles Goodyear descubrió la vulcanización, la cual se presentaba al combinar caucho natural con sulfuro y se calentaba, éste se usa comúnmente en las llantas de los autos ya que es mucho mas durable que el caucho natural. En 1907 Leo Bakeland fabrico el primer plástico sintético (Bakelita) el cual fue desarrollado como un excelente aislante eléctrico. En 1917 se descubre la cristalografía de rayos-x con lo cual ocho años después se encontró la estructura química de la celulosa, para 1927 se realiza la producción a gran escala del policloruro de vinilo (PVC), en 1930 se inventa el poliestireno y en 1938 se da una revolución total al crear las fibras sintéticas (Nylon producido por Dupont). Posteriormente en 1941 se fabricó el polietileno. Miles de polímeros se fueron descubriendo con grandes aplicaciones, como los chalecos antibalas los cuales contienen el kevlar, hoy en día se utiliza mucho más plástico por unidad de volumen que de la suma de acero, aluminio y cobre.

Los fundamentos de los polímeros desarrollados se remontan a finales de la década de los cincuenta cuando el crecimiento exponencial de la industria de la energía nuclear se enfocó con gran interés a los efectos que se suscitaban en las cosas al ser expuestas a la radiación. Se buscaron materiales los cuales fueran resistentes a la radiación, y que se pudiesen usar en campos de intensa radiación presentes en reactores y plantas nucleares. En el ámbito industrial se iniciaron investigaciones para inducir cambios funcionales en los materiales usando la radiación, los cuales pudieran ser útiles para algún fin determinado.

Se observó que la exposición de los materiales a radiación de alta energía producía fuertes cambios tanto físicamente como químicamente, al igual se dio un gran impacto al ver la reducción drástica de los tiempos de reacción. Los estudios sobre los efectos de la energía nuclear y el desarrollo de la ciencia de los polímeros permitieron generar cambios a nivel microscópico en

muchas macromoléculas, observando así, que hasta un pequeño cambio producido mediante radiación, puede producir grandes modificaciones en sus propiedades físicas.

Referenciando a estos sucesos Charlesby y Alexander (1957) demostraron que la exposición de algunas soluciones acuosas de polímeros a radiación ionizante producía la gelación del polímero, debido al entrecruzamiento generado. Entre los cuales se encuentran el alcohol polivinílico (PVA), la polivinilpirrolidona (PVP), y el ácido acrílico (PAAc) (Warren y Li-Chen, 1979; Jabbari y Nozari, 2000). Estos polímeros entrecruzados cuentan con redes tridimensionales insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes. Estos hidrogeles han sido orientados hacia la inmovilización de iones metálicos tales como Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , entre otros. Así es como se sintetizó y caracterizó un hidrogel de poli(vinilpirrolidona) contenida en el hidrogel de poli(ácido acrílico). Este hidrogel PVP/AAc se utilizó para la remoción de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} en medio acuoso (Ali et al. 2003).

Las membranas formadas por hidrogeles sensibles a estímulos externos (polímeros inteligentes) como la temperatura o el pH, son materiales poliméricos interesantes que han atraído la atención debido a sus novedosas propiedades y su potencial aplicación en la industria.

Los hidrogeles presentan algunas desventajas, entre ellas sus bajas propiedades mecánicas en el momento en que absorben agua (hinchan). Para mejorar la pérdida de éstas se ha sugerido injertar polímeros solubles en agua sobre superficies de matrices poliméricas. Como la copolimerización de poli(ácido acrílico) en LDPE y PP, LDPE-g-AAc, PP-g-AAc, (Hegazy *et al.* 1997).

En el proyecto presentado, el uso de polímeros inteligentes nos permite cambiar la conformación de forma colapsada a extendida, cambiando así su volumen y la absorción de agua en forma drástica, como los dos monómeros utilizados (AAc y 4VP) son pH sensibles el sistema presentará una fase colapsada hidrofóbica antes de su pH crítico y una extendida hidrofílica arriba de su pH crítico. Con los dos sistemas poliméricos ([PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP y (net-PAAc)-g-P4VP) se inmoviliza y libera iones Cu^{+2} y Zn^{+2} . Se comparan sus propiedades en cuanto a eficiencia y velocidad de respuesta, a diferentes concentraciones de iones, distintos pH de la solución y diferentes porcentajes de injerto.

Ahora bien gran parte de este trabajo es el enfoque que se tiene sobre el vertimiento de iones metálicos producto de desechos industriales en aguas residuales, aunque estas pueden ser purificadas usando EDTA o carbón activado, el agua aún contiene partes por millón las cuales son dañinas para los organismos vivos.



Figura 1. (Izq) Contaminación por cobre en el arroyo Bucktail, Idaho, EUA; (Der) Contaminación por zinc y aluminio en el Rio Santiago, Jal, Mex.

En las fotos se puede observar la contaminación a gran escala existente en estos sistemas fluviales de Norteamérica. La situación en México se rige por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”.

Tabla 1. Límites permisibles (ppm) de algunos metales; obtenida de la NOM-127-SSA1-1994.

Característica	Límite permisible (ppm)
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cobre	2.00
Cromo	0.05
Fierro	0.30
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Plomo	0.025
Zinc	5.00

La concentración se refiere a la concentración total en agua, tanto de partículas suspendidas como de las disueltas. En este trabajo se verán los beneficios observados desde todos los ámbitos de la radiación de polímeros y de su síntesis química, además de la comparación con otros materiales usados en este momento para la remoción de iones metálicos en aguas residuales.

Generalidades

4

4.1 Radiactividad.

La radiactividad es una energía que emiten ciertos elementos radiactivos naturales o artificiales. Ésta tiene varias aplicaciones, tales como la datación de minerales, investigación biológica, tratamiento de enfermedades, etc.

La radiactividad natural es una propiedad que tienen ciertos cuerpos de modificarse espontáneamente emitiendo radiación. La mayoría de los átomos son estables, es decir, no varía su composición, sin embargo, una pequeña porción de ellos tienen una tendencia a descomponerse con el transcurso del tiempo, transformándose en otros elementos diferentes y más estables. Existe un tiempo de vida media de estos elementos que varía según la naturaleza del mismo; por ejemplo, el del uranio 238 se estima de miles de millones de años mientras que existen otros elementos de vida corta, como el estroncio 90 con 28 años o el tritio con doce años.

Por su parte, la radiactividad artificial es la descomposición de los átomos por colisión con otras partículas atómicas. Para producir esta energía artificial es preciso bombardear intencionadamente el núcleo de un átomo de un determinado material. En las centrales nucleares el combustible habitualmente usado es el uranio enriquecido. La fisión se produce cuando se golpea el núcleo del átomo de uranio con un neutrón a 16.000 Km/s. El resultado de esa división es la liberación de una energía veinte millones de veces más potente.



Figura 2. Símbolo de la radiactividad.

Henri Becquerel descubrió en 1896 que el uranio poseía la propiedad natural de emitir radiactividad, al analizar una sal de uranio e intentar observar los rayos X de esta sustancia fluorescente por medio de una película virgen, observó que al aproximar la sal, ésta se velaba, para lo cual planteo la existencia de una radiación desconocida la cual fue nombrada posteriormente como radiactividad. Pierre y Marie Curie encontraron que la radiactividad no era un fenómeno molecular sino atómico, encontrando que el torio y uranio eran radioactivos, posteriormente un análisis químico de una sal de uranio los condujo a encontrar dos nuevos elementos el polonio y el radio, éste último era un millón de veces más radiactivo que el uranio.

Para 1899 Ernest Rutherford demostró que las sustancias radioactivas producen tres tipos de emanaciones a las que llamó rayos alfa (α), rayos beta (β) y rayos gamma (γ).

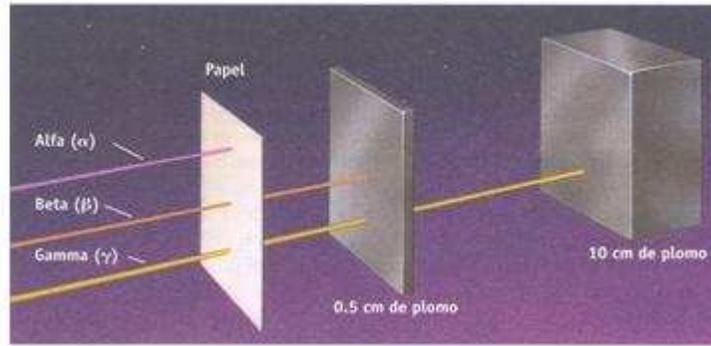


Figura 3. Capacidad de penetración de los distintos rayos producidos por una sustancia radiactiva.

4.1.1 Espectro electromagnético.

Las ondas electromagnéticas cubren una amplia gama de frecuencias o de longitudes de ondas y pueden clasificarse según su principal fuente de producción. La clasificación no tiene límites precisos.

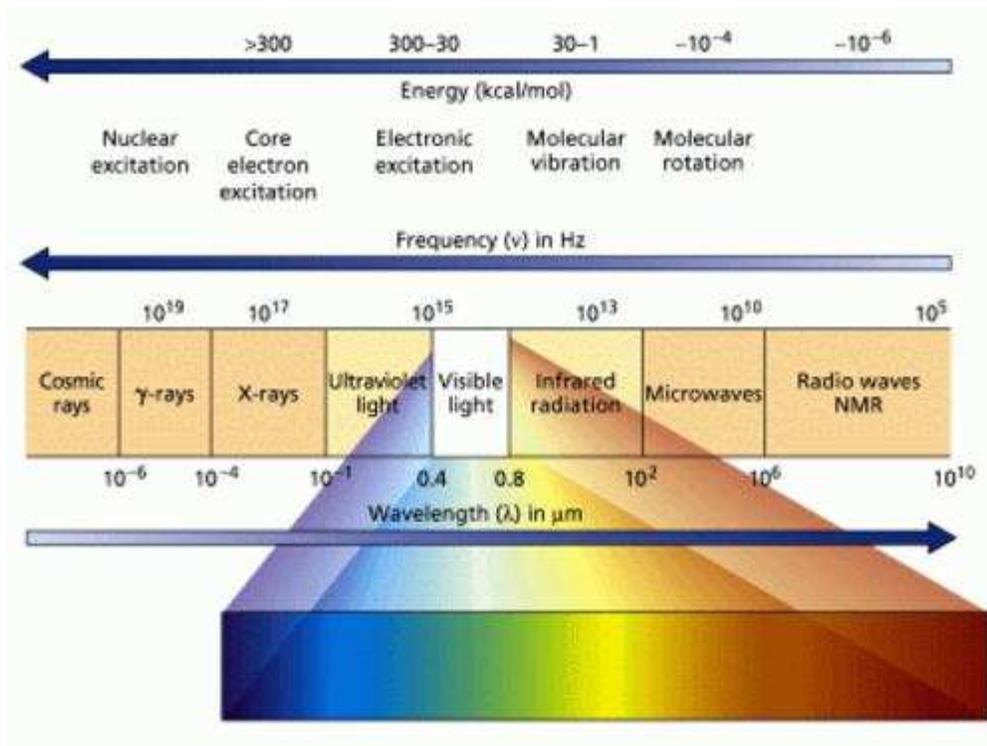


Figura 4. Representación del espectro electromagnético.

La energía de la radiación electromagnética es función únicamente de la frecuencia, a altas longitudes de onda la radiación puede interactuar de manera muy baja con la materia y su aporte es únicamente calorífico.

4.1.2 Radiación ionizante.

Es la radiación que cuenta con la energía necesaria para ionizar la materia, extrayendo electrones que se encuentran ligados a sus respectivos átomos, ésta energía adquiere gran penetración, pero produce una alteración a la materia que atraviesa ionizándola (absorción), modificando así su estructura. La radiación correspondiente a esta zona proviene desde la radiación UV producida por el sol, los rayos X y los rayos γ .

Ésta radiación a su vez se clasifica en la radiación por partículas y por fotones, la primera incluye partículas cargadas como electrones, portones, partículas α y iones pesados. Mientras que la radiación con fotones incluye los rayos X y los rayos γ .

4.1.2.1 Rayos X.

Son radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, etc. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen; los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por el paso en un núcleo de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por la desaceleración de electrones.

Su descubrimiento es atribuido a Wilhelm Röntgen quien trabaja con un tubo de rayos catódicos cuando inesperadamente una pantalla fluorescente que se encontraba fuera del aparato emitió luz, concluyendo así que salían otro tipo de rayos desconocidos del tubo a los cuales nombró "X". Pero su descubrimiento fue mayor cuando colocó su mano en la trayectoria de éstos y sobre la pantalla vio su esqueleto.

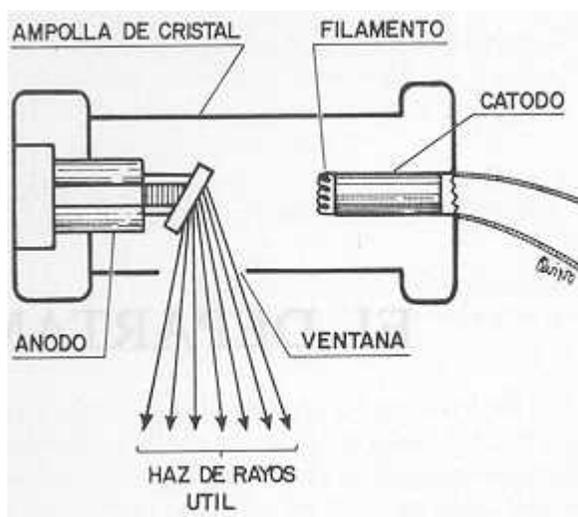


Figura 5. Esquema de un tubo de rayos catódicos (rayos X).

4.1.2.2 Rayos γ .

Debido a la alta energía que poseen estos rayos constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que cualquier otra, por lo cual pueden causar daños profundos en las células, es por eso que se usan en aplicaciones biomédicas. Los rayos gamma proceden de las materias radiactivas. Son los que cuentan con frecuencias más altas de todas las ondas electromagnéticas.

Se emiten de ciertos núcleos atómicos al pasar de un estado excitado a otro que de menor energía. La interacción de los rayos gamma con la materia se puede efectuar de tres formas.

- Efecto fotoeléctrico.

Cuando un fotón incidente interacciona con el medio absorbente como un paquete de energía que es absorbido completamente ocurre este efecto. Por lo tanto se da cuando las interacciones electromagnéticas son de baja energía. Como resultado de la absorción de energía un electrón del átomo es expulsado fuera del mismo con un cierto valor de energía.

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_0$$

Ecuación 1. Energía de electrón expulsado en el efecto fotoeléctrico.

Donde E_{e^-} es la energía del fotoelectrón; E_{γ} es la energía del fotón incidente absorbido; E_0 es la energía de enlace original del electrón expulsado. El fotoelectrón pierde energía causando una producción de pares iónicos, la vacancia producida es ocupada por un electrón proveniente de una órbita exterior al núcleo, acompañado por la emisión de rayos X, esta energía puede ser transferida a otro electrón cercano de baja energía mismo que es expulsado del átomo y es conocido como el electrón Auger.

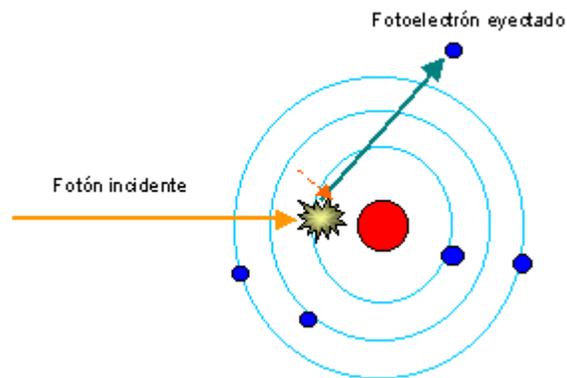


Figura 6. Efecto fotoeléctrico.

- Efecto Compton.

Cuando el fotón tiene una mayor energía, ésta no se absorbe toda en una sola colisión. Al expulsar un electrón con el que colisiona este desvía su trayectoria continuando así su camino con una menor energía y mayor longitud de onda, por lo cual el electrón fotodispersado ahora tendrá mayor posibilidad de encontrar electrones en su camino y transferirles así su energía.

$$E_{\gamma 2} = E_{\gamma 1} - E_o$$

Ecuación 2. Energía del fotón dispersado en el efecto Compton.

Donde $E_{\gamma 2}$ es la energía del fotón dispersado; $E_{\gamma 1}$ es la energía del fotón incidente; E_o es la energía de enlace original del electrón expulsado. El fotón dispersado puede producir varias colisiones antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico.

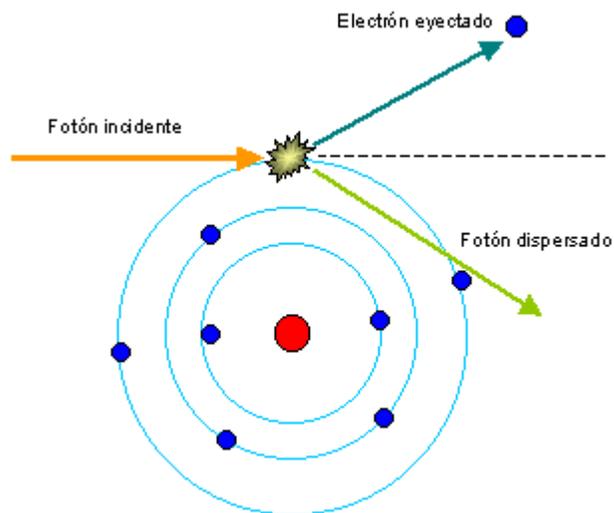


Figura 7. Efecto Compton.

- Producción de pares.

Cuando la energía del fotón incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia e interactuar con el campo magnético del núcleo, se transforma en masa y produce dos partículas β ; una negativa (β^- , negatrón) y una positiva (β^+ , positrón). Como se producen dos masas de electrón, es necesario al menos la energía equivalente entre ellas (1.02 MeV). Si la energía del rayo γ inicial es mayor a este umbral, entonces el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón causa a su vez ionización y el positrón existe hasta que interactúe con otro electrón para aniquilar el par, produciendo ahora dos rayos γ de 0.51 MeV, conocidos como radiación de aniquilación.

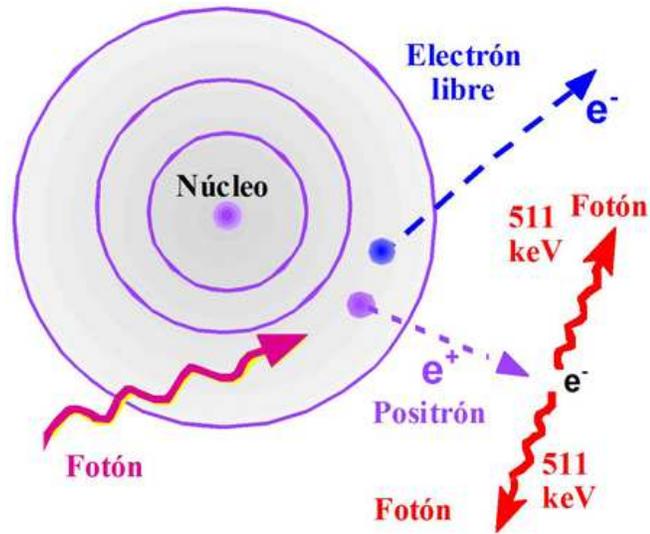


Figura 8. Efecto de producción de pares.

La aparición de estos fenómenos dependen de dos cosas principalmente, la energía del fotón incidente y la naturaleza del núcleo irradiado, como se muestra a continuación, con la siguiente figura se puede vislumbrar que efectos ocurren..

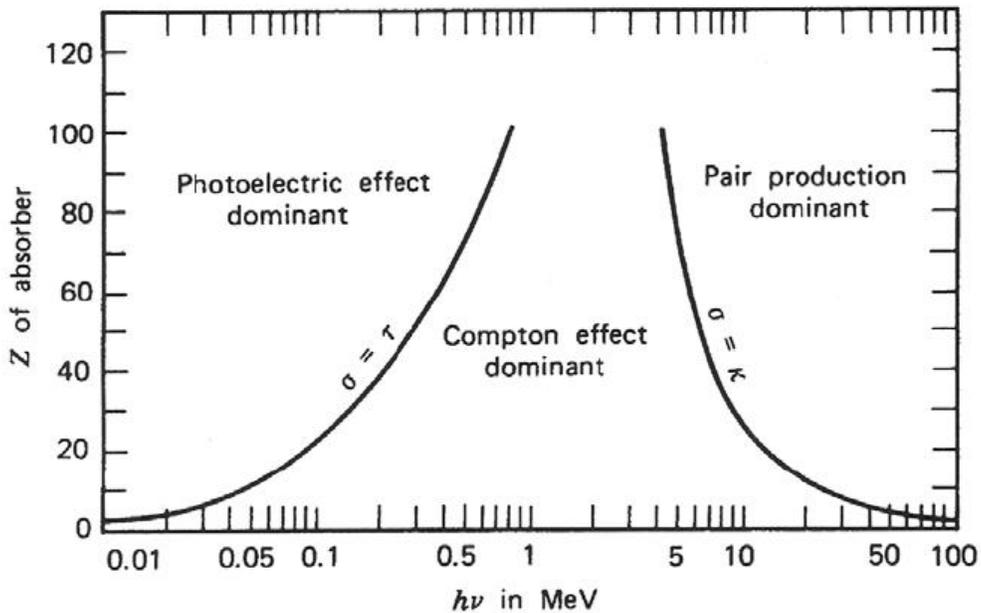


Figura 9. Región de dominio de los distintos efectos de interacción de los rayos gamma dependiendo de la energía del fotón incidente y de la naturaleza del núcleo absorbente.

4.1.3 Fuentes de radiación.

La radiación ionizante es proveniente principalmente de la radiación gamma y de los electrones acelerados estos se pueden dividir en tres grupos principalmente.

- Isótopos radiactivos –Dentro de los cuales se encuentran isótopos radiactivos naturales como son el radio y el radón, también se encuentran los artificiales tales como cobalto-60 (^{60}Co), cesio-137 (^{137}Cs) y estroncio-90 (^{90}Sr).
- Partículas aceleradas – En las que se encuentran los generadores de rayos X, varios tipos de aceleradores de electrones como el Van de Graaff, y el ciclotrón usado para generar haces de iones positivos acelerados.
- Reactores nucleares – Éstos han sido usados como fuentes de radiación, generalmente de neutrones pero pueden actuar como fuentes de radiación mixta.

Actualmente las fuentes más utilizadas son de rayos gamma ^{60}Co y aceleradores de electrones.

4.1.3.1 Rayos γ a partir de ^{137}Cs y ^{60}Co .

Éstos isotopos radiactivos son utilizados en la química de radiaciones como fuente de rayos gamma, lo que decide el tipo de isótopo que conviene usar es principalmente la vida media del material, el costo y el nivel energético con que se emiten los rayos gamma.

El ^{137}Cs se produce principalmente por fisión nuclear. Su vida media es de 30.23 años, y decae emitiendo partículas beta a un isómero nuclear metaestable de Bario-137m. Éste tiene una vida media de 2.55 min y es el responsable de todas las emisiones de rayos gamma. El Bario-137 es estable. También un 5% produce una beta directa a un estado estable la cual no produce ninguna radiación gamma.

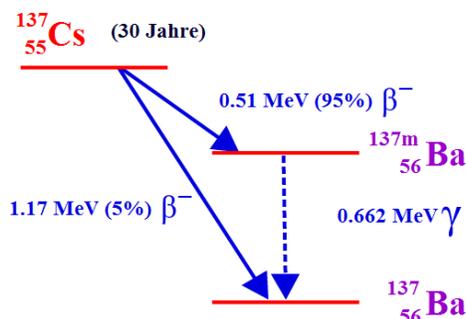


Figura 10. Decaimiento radiactivo del ^{137}Cs .

El ^{60}Co se sintetiza cuando el ^{59}Co es bombardeado con una fuente de neutrones lentos, normalmente provenientes de ^{252}Cf moderados con agua para desacelerarlos, tiene una vida

media de 5.27 años. Decae por desintegración beta a un estado metaestable de ^{60}Ni el cual produce un rayo gamma de 1.17 MeV permaneciendo en un segundo estado metaestable del ^{60}Ni el cual decae produciendo un rayo gamma de 1.33 MeV para encontrarse en ^{60}Ni estable, una pequeña cantidad del cobalto-60 produce una beta de alta energía la cual cae en e segundo estado metaestable y ofrece solo un rayo gamma para estabilizarse de 1.33 MeV como se muestra en la siguiente figura.

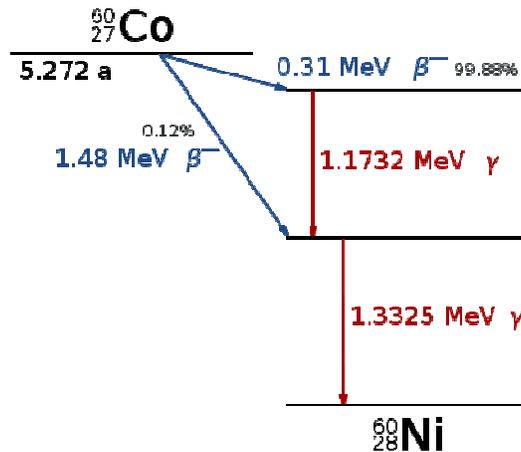


Figura 11. Decaimiento radioactivo del ^{60}Co

Dependiendo de la cantidad de material radioactivo que se tiene es la estructura blindada que se utiliza, y el área necesaria para su control. Las fuentes más grandes de cobalto-60, es decir, mayores a 10,000 Ci producen alrededor de 370 TBq, ésta cantidad podría generar 100 Gy por minuto.

4.1.3.2 Unidades manejadas en radiación.

Antiguamente se usaban el Curie, el rad y el rem, pero estas fueron desplazadas por el Becquerel, el Gray y el Sievert de acuerdo con el Sistema Internacional (SI) y la Comisión Internacional de Unidades de Radiación (CIUR).

- Curie (Ci) – Es la antigua unidad de radiactividad, nombrada en homenaje a Pierre y Marie Curie, ésta fue remplazada por el becquerel. $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$.
- Becquerel (Bq) – Es la unidad derivada del SI que mide la actividad radioactiva, equivale a la desintegración nuclear por segundo. Se calcula derivando el número de núcleos radioactivos sin desintegrarse con respecto al tiempo.

Ecuación 3. Medición de la actividad radioactiva.

- Roentgen equivalent in man (rem) – Es una unidad de dosis de radiación equivalente, es el producto de la dosis absorbida en rads y el factor de peso, lo que significa que es la efectividad de la radiación para causar daño biológico. $1 \text{ rem} = 0.01 \text{ Sv}$.
- Sievert (Sv) – Unidad del SI que mide la dosis de radiación absorbida por la materia viva, es equivalente a (J/Kg). A diferencia del gray esta unidad está correlacionada por el daño biológico, mientras que el gray solo mide la energía absorbida por un cuerpo.

Tabla 2. Síntomas producidos en la salud debido a la exposición a la radiación.

Radiación acumulada en un día (Sv).	Síntomas y efectos.	Radiación acumulada en un año (mSv).	Síntomas y efectos.
0 -0.25	Ninguno.	2.5	Radiación media anual.
0.25 – 1	Mareo, pérdida de apetito, daños en la medula.	5.5 – 10.2	Sin efectos nocivos.
1 – 3	Infecciones, daños en los ganglios linfáticos y bazo.	50 -250	Límite para trabajadores.
3 – 6	Hemorragias, infecciones, diarrea, esterilidad y posible muerte.		
6 – 10	Deterioro del sistema nervioso central, muerte probable.		
10 < x	Parálisis y muerte.		

- Radiation absorbed dose (rad) – Es la unidad antiguamente usada para la descripción de la dosis que generan 100 ergs de energía absorbida por gramo de materia. $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$
- Gray (Gy) – Es la unidad utilizada por el SI definida como la absorción de un joule de radiación ionizante por kilogramo de materia (J/Kg). Un gray es igual a un sievert cuando se tiene radiaciones ionizantes o haz de electrones, pero para las demás radiaciones electromagnéticas se debe usar un factor de corrección; por ejemplo para la radiación alfa es de 20.

4.1.4 Dosimetría.

La dosimetría permite tener una medida cuantitativa de la intensidad de la radiación en un punto exacto, a través de la medición de cambios físicos o químicos que produce la energía.

- Dosimetría de Fricke – Desarrollada como método de medición de la dosis de irradiación, se utiliza una solución estándar de 1 mmol de FeSO₄ en 0.8 N de H₂SO₄, al irradiarse el Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺, que puede ser cuantificado por un espectrofotómetro en una longitud de onda máxima, ésta medición es lineal hasta 400 Gy y se completa la oxidación cuando nos encontramos cercanos a 700 Gy.
- Dosimetría de Fricke modificado – Para la obtención de intensidad de radiación más altas se realiza una disolución igual que la anterior pero se le adiciona 1 mmol de CuSO₄, lo que produce que una vez que el Cu²⁺ sea reducido a Cu⁺ éste a su vez reduzca al Fe³⁺ provocando la oxidación del Cu⁺, lo que nos produce una buena medición de 1,000 – 100,000 Gy.

4.1.5 Rendimiento radioquímico.

Éste parámetro de suma importancia, ya que nos permite evaluar el número de transformaciones que se generan mediante la radiación por cada 100 eV (1.6x10⁻¹⁷ J) de energía absorbida. Éste número de transformaciones hace referencia a la cantidad de iones, radicales, etc. que se forman en el proceso.

$$G = \frac{\# \text{ de cambios}}{100 \text{ eV}}$$

Ecuación 4. Rendimiento radioquímico.

4.2 Polímeros.

Un polímero es una macromolécula la cual está compuesta por la unión de miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Estos términos provienen del griego poli (muchos), mono (uno) y meros (parte). Se considera una macromolécula cuando se tiene moléculas cuya masa es superior a la 10,000 uma (unidad de masa atómica), si ésta macromolécula se obtiene al repetirse un patrón de átomos (monómeros) a lo largo de la misma se obtiene un polímero, generalmente estas subunidades se encuentran unidas por enlaces covalentes.

El primer polímero desarrollado científicamente fue el nitrato de celulosa en 1886, el cual era un derivado de la madera que se trataba con distintos productos químicos para la obtención de un material conocido como celuloide, éste fue usado en películas delgadas por la industria naciente de la cinematografía. En 1907 se creó el primer polímero completamente sintético, la bakelita, el cual fue el resultado de la copolimerización del fenol y el formaldehído, éste aún se sigue utilizando como aislante eléctrico. Al finalizar la primera guerra mundial se inició el estudio formal de esta rama de la ciencia, lo cual produjo la creación del neopreno el cual sustituyó al hule, se sintetizó el policloruro de vinilo (PVC) muy utilizado en la construcción y es uno de los tres

polímeros mas producidos en el mundo, finalmente para aumentar el impacto de estos materiales DuPont anunció la creación de un material que podía ser hilado como la seda, éste era el nylon, con esto generó una revolución impactante en la industria de los textiles.

En 1920 los químicos dudaban de la existencia de moléculas de alto peso molecular, fue cuando Hermann Staudinger, un químico alemán, el cual trabajaba con compuestos como la celulosa y una goma llamada latex, propuso que estos compuestos eran formados por macromoléculas compuestas por una cantidad mayor a diez mil átomos y formuló la primera estructura polimérica de goma de latex, basada en la unidades repetidas de isopropano, dado por esto recibió en 1953 el Premio Nobel.

Los polímeros han sido usados por cientos de años (naturales), pero hoy en día son claves en nuestra vida cotidiana, se encuentran implicados en muchos procesos que realizamos diariamente, es decir, tienen aplicaciones en todas las industrias; plásticos, textiles, adhesivos, construcción, solo por mencionar algunas.

Generalmente los polímeros se conforman de hidrocarburos, como por ejemplo el polietileno, el cual se basa en unidades repetidas de etileno, pero existen otros átomos involucrados como es el oxígeno el cual está presente en los polisacáridos, otro átomo importante es el fósforo el cual lo podemos encontrar en polímeros como es el ADN, también encontramos átomos de nitrógeno en la polivinilpiridina, al igual existen estructuras las cuales contienen silicio como son todos los silicatos, entre otros.

Las reacciones químicas que transforman un monómero en un polímero se denomina como reacciones de polimerización, dado a la gran cantidad de polímeros que hay, se han desarrollado distintas clasificaciones, como las que se muestran a continuación.

Por su origen.

- Polímeros naturales – Son aquellos que se encuentran directamente en las plantas o animales, estas biomoléculas las sintetizan los seres vivos; como son la seda, el algodón, la celulosa, el almidón, las proteínas, los ácidos nucleicos y el caucho natural.
- Polímeros semisintéticos – Éstos se obtiene por la transformación de los polímeros naturales; como la nitrocelulosa o el caucho vulcanizado.
- Polímeros sintéticos – Son los cuales se generan industrialmente, es decir, aquellos que el hombre ha modificado, en este rubro existen muchos hasta se ha llegado a pensar que se debe nombrar a esta era del hombre como la era del plástico; algunos ejemplos comunes son el nylon, el poliestireno, el PVC y el polietileno.

Por su mecanismo de polimerización.

- Polimerización por condensación – En éste tipo de reacción el polímero se va formando poco a poco, es decir, de monómero a dímero, de dímero a trímero, de trímero a tetrámero, y así sucesivamente. En la condensación participan dos moléculas las cuales contienen distintos grupos funcionales y en el momento de reaccionar desprenden moléculas de bajo peso molecular, generalmente agua. Por ejemplo tenemos la reacción de esterificación que se realiza para la fabricación del polietilentereftalato (PET). En el cual se tiene un diácido y otra molécula con dos hidroxilos, lo cual inicialmente nos producirá un grupo carboxilo libre por un lado y por el otro un grupo hidroxilo.

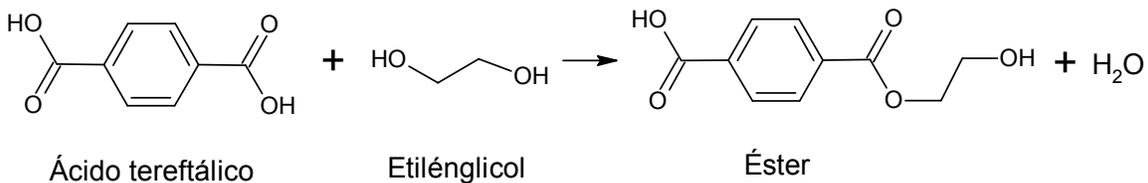


Figura 12. Primera esterificación del ácido tereftálico con etilenglicol.

Posteriormente los dos grupos funcionales libres en las orillas podrán seguir reaccionando con otras moléculas realizando el proceso de polimerización, hasta tener largas cadenas de polímero.

Existen otros ejemplos muy importantes como son la formación de nylon, el cual sigue el mismo proceso pero se tiene un grupo carboxilo el cual reacciona con un grupo amino, para producir la amida, fundamental en los organismos vivos (proteínas). En este tipo de reacciones se consume más tiempo, por lo mismo el peso molecular del polímero va aumentando poco a poco, pero el monómero usado se consume casi en su totalidad.

- Polimerización por adición – En esta reacción no implica la liberación de ningún compuesto de bajo peso molecular, solo se lleva a cabo en los extremos de la cadena y va creciendo rápidamente, al final tendremos un poco de monómero sobrante, la reacción puede ser muy rápida pero ha mayor tiempo de reacción, mayor será su rendimiento. Se inicia la reacción con la presencia de un catalizador, el cual rompe la doble ligadura que existe en los carbonos del monómero, generándose electrones libres los cuales se unen a otros monómeros hasta finalizar la polimerización; un ejemplo clásico es la generación del polietileno.

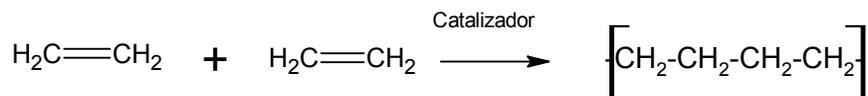


Figura 13. Polimerización del etileno.

Dentro de ésta clasificación podemos distinguir una subclasificación dependiendo cual es el iniciador de la misma.

Polimerización por radicales – En ésta, el iniciador es un radical generado generalmente por la ruptura de un peróxido en presencia de calor, una vez que se tenga el radical generará la reacción por radicales la cual conlleva las etapas de iniciación, propagación y terminación.

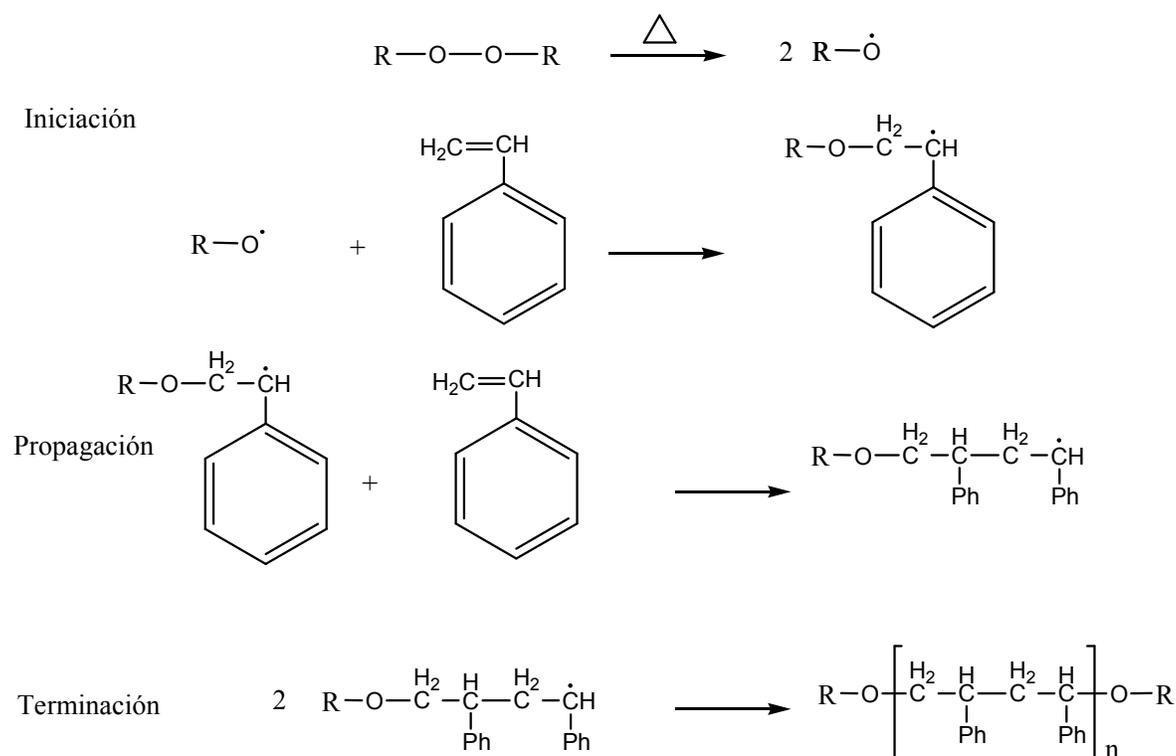


Figura 14. Polimerización del poliestireno vía radicales libres.

Polimerización catiónica – En éste caso se usa como iniciador un ácido y la reacción se propaga sobre el carbocatión formado.

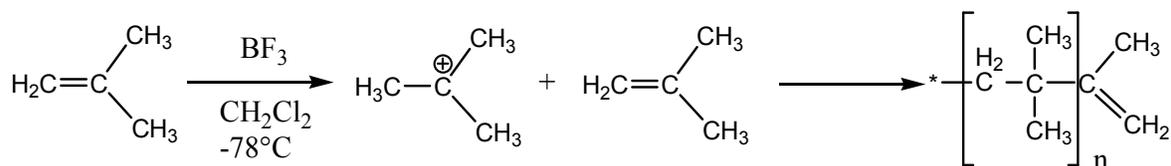


Figura 15. Polimerización del polisobutileno.

Polimerización aniónica – Éste tipo de polimerización el iniciador es un nucleófilo.

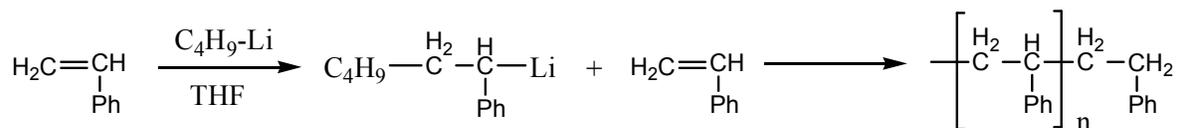


Figura 16. Polimerización del poliestireno vía polimerización aniónica.

Por su composición química.

- Polímeros orgánicos vinílicos – Son aquellos donde la cadena principal de moléculas se forma por átomos de carbono, dentro de éste grupo podemos encontrar los siguiente subgrupos.

Polioleofinas – Formados por la polimerización de olefinas (alquenos). Como son el polietileno y el polipropileno.

Polímeros estirénicos – Éstos son los polímeros que incluyen al estireno dentro de su unidad monomérica. Por ejemplo el poliestireno y el caucho estireno-butadieno.

Polímeros vinílicos halogenados – Los cuales en su composición monomérica contiene algún halógeno. Por mencionar algunos como PVC y PTFE.

Polímeros acrílicos – Son aquellos los cuales cuentan en su esqueleto con la estructura del ácido acrílico. Por ejemplo PMMA.

- Polímeros orgánicos no vinílicos – Éstos se caracterizan por que además de tener carbono en su estructura también contiene átomos de oxígeno o nitrógeno, dentro de estos se encuentran los poliésteres, las poliamidas y los poliuretanos.
- Polímeros inorgánicos – Estos no cuentan con carbono en su esqueleto principal, existen los basados en azufre (polisulfuros) o los basados en silicio (siliconas), entre otros.

Por sus distintas aplicaciones.

- Elastómeros – Son polímeros que se pueden deformar cuando se les aplica esfuerzo, pero éstos recuperan su forma inicial al eliminar el mismo, es decir, cuentan con gran extensibilidad y bajo módulo de elasticidad.
- Plásticos – Comúnmente estos son confundidos, pero son los polímeros que al aplicarse un esfuerzo suficientemente grande no pueden regresar a su forma original, queriendo decir, que su proceso es irreversible.

- Fibras – En éste caso se tiene un alto modulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que les confiere estabilidad permitiendo así su uso en la confección de distintos tejidos.
- Recubrimientos – Son sustancias por lo general líquidas las cuales les otorgan propiedades a algún otro material cuando se adhieren a su superficie.
- Adhesivos – Son sustancias las cuales tiene una alta cohesión, lo que les permite por adhesión unir dos o más cuerpos.

Por su comportamiento con la temperatura.

- Termoplásticos – se refiere a que fluyen se transforman al estado líquido al calentarlos y regresan al estado sólido al disminuir la temperatura. Su estructura presenta poca reticulación; algunos ejemplos son el polietileno, el polipropileno o el cloruro de polivinilo.
- Termoestables – Son polímeros que no fluyen, al calentarlos se descomponen, debido a que la estructura polimérica se encuentra entrecruzada, lo que impide que fluyan y que las moléculas se desplacen.
- Elastómero – Son polímeros con un comportamiento elástico que pueden ser deformados fácilmente sin que se rompan sus enlaces, es decir, no se modifica su estructura.

Debido al extraordinario rango de propiedades existentes en los polímeros, juegan un papel esencial en nuestra vida diaria. Tiene un rango tan amplio que van desde los plásticos sintéticos, polímeros naturales, proteínas hasta los ácidos nucleídos.

4.2.1 Propiedades de los polímeros.

Los polímeros cuentan con ciertas características físicas y químicas que los hacen útiles para distintos propósitos, cada vez que modificamos la composición de alguno de estos materiales, las propiedades se modifican y ofrecen distinta funcionalidad, dado por lo cual es necesario conocerlas.

Algunas de las propiedades determinadas por la composición química son; el peso molecular de la unidad repetida, las bandas localizadas en el Infrarrojo (IR), los picos localizados en la resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$), la densidad, solubilidad (dependiente de la temperatura), entre otros.

4.2.1.1 Propiedades térmicas de los polímeros.

Coefficiente lineal de expansión térmica [K^{-1}] – Una de las causas de que los materiales se expandan o contraigan es el aumento o disminución de la temperatura, la cual aumenta la energía vibracional de los átomos que componen al material, dando como resultado la separación de los átomos adyacentes, éste coeficiente describe la expansión existente en el material por grado de temperatura.

$$\alpha = \frac{dl}{(l)(dT)}$$

Ecuación 5. Obtención lineal del coeficiente de expansión térmica.

Compresibilidad isotérmica [bar^{-1}] – Al aumentar o disminuir la presión existente en el sistema ocurren una serie de cambios en el volumen y en la temperatura del sistema, la compresibilidad isotérmica es la medida del cambio de volumen al aumentar la presión cuando se encuentra el sistema a una temperatura constante.

$$B = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{1}{\rho}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,N}$$

Ecuación 6. Descripción de la compresibilidad isotérmica.

Temperatura theta [K] – También conocida como la temperatura de Flory, es la temperatura a la cual el segundo coeficiente viral no es significativo, es decir, cuando las interacción entre la misma molécula no se dan, significado que las moléculas del polímero enrollado se desenvolverán ampliando por completo su longitud o contorno.

Cristalinidad – Dentro de los polímeros existen algunos que tiene una fase cristalina dentro de su estructura, éste parámetro nos dice cual es el sistema cristalino presente en alguna de las fases cristalinas que presenta el polímero.

Calor de fusión [J] – Es la cantidad de calor absorbido, cuando cierta cantidad de sólido se convierte a líquido. Ya que la temperatura se mantiene constante mientras se da este fenómeno de transición entre estos estados de la materia.

$$q = mH_f$$

Ecuación 7. Obtención del calor de fusión.

Temperatura de transición vítrea (T_g) [K] – Cuando un polímero tiene cierto grado de cristalinidad o es amorfo cuenta con la propiedad mencionada en la cual pasamos de un estado vítreo donde las moléculas no tienen movimiento a un estado flexible, en el que las moléculas muestran menos rigidez y mayor movimiento, al superar ésta barrera es más fácil manipular el material, es importante el grado de cristalinidad que se tenga en el polímero ya que este permanecerá en su estado aunque se haya alcanzado la temperatura de transición vítrea.

Punto de fusión (T_m) [K] – Es la temperatura en la cual existe un cambio de estado de la materia de sólido a líquido, en los polímeros si existen un grado de cristalinidad este se rompe al superar la temperatura donde se encuentra el punto de fusión.

Conductividad térmica [$Wm^{-1}K^{-1}$] – es la propiedad que tiene un material de conducir el calor en un medio, es dependiente de la temperatura ya que conforme esta aumenta la conductividad térmica también lo hace, lo reciproco a esta propiedad es la resistividad térmica.

Temperatura de descomposición [K] – Es la temperatura a la cual una sustancia se descompone químicamente, se da por el fenómeno de la termólisis en la cual ocurre la descomposición química provocada por calor.

Temperatura de ignición [K] – Es la temperatura mínima a la cual una sustancia debe ser calentada antes de que ocurra una autoignición, es decir, que el material o sustancia se quemara espontáneamente e independientemente de la fuente de calor.

4.2.1.2 Propiedades mecánicas de los polímeros.

Elasticidad [MPa] – Es la presión máxima que puede soportar un material sin fracturarse, es decir, es la medición de una carga aplicada sobre el polímero.

Tensión – Es la medición de la deformación de la muestra en distintos parámetros como pueden ser elongación, compresión o distorsión. Es directamente proporcional a la elasticidad y se determina por la ley de Hooke, en la cual es considerada esta constante de proporcionalidad como la rigidez del material, conocida también como el modulo de corte.

$$[stress] = \mu[strain]$$

Ecuación 8. Ley de Hooke.

Modulo de flexión [MPa] – Es la relación existente entre la elasticidad y la tensión en un tiempo determinado con condiciones establecidas, se puede obtener de la relación de las curvas de elasticidad y tensión o se puede obtener realizando la prueba de flexión de Creep.

$$E_t = \frac{L^3 F}{4bh^3 s_t}$$

Ecuación 9. Obtención del modulo de flexión.

Fuerza de impacto IZOD [Jm^{-1}] –Es muy importante tener ciertas características de resistencia al impacto, esta medida nos da una parámetro de dureza del material, IZOD es el método para medir éste parámetro más usado en América del Norte, representa la habilidad del material de absorber energía durante la deformación generada por algún impacto.

Dureza – Es la propiedad que permite a un material resistir la deformación plástica por lo general en un área pequeña (penetración), pero dependiendo la propiedad que busquemos también puede referirse a la resistencia a la abrasión, corte, etc. Existen varios experimentos para la determinación de este parámetro; como el de Rockwell, Brinell, Vicker, entre otros.

Temperatura de deflexión [K] – Es la temperatura a la cual inicia la distorsión del polímero, al tener este parámetro se tiene la medida de la resistencia del polímero a la distorsión, dependiendo la composición que tenga el polímero, esta temperatura puede llegar a ser muy parecida o similar a la de fusión. El método principal para su cuantificación es el ASTM D648.

4.2.1.3 Otras propiedades de los polímeros.

Modulo de Young [MPa] – Se utiliza cuando se tiene un sólido viscoelástico, es decir en polímeros que se encuentra entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, se refiere a la energía almacenada, representando la cantidad de elasticidad que puede tener el material y la energía que puede ser disipada en calor.

Relación de Poisson – Cuando un material está comprimido en una sola dirección, tiende por lo general a expandirse en otras direcciones perpendiculares a la compresión, este fenómeno se conoce como el efecto de Poisson, la relación de la expansión y de la compresión del material, es decir, la medida del efecto.

Índice de refracción – Cuando la luz es irradiada ésta busca el camino más rápido para desplazarse en el medio, dado por lo cual siempre va en línea recta, pero que sucede cuando es exhibida en distintos medios, la luz cambia de dirección para encontrar menos resistencia del material y que se tenga la máxima velocidad de desplazamiento, éste movimiento genera un cambio en el ángulo theta. La relación proporcional de estos cambios es nombrada como índice de refracción, el cual se explica con la ley de Snell.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Ecuación 10. Ley de Snell

Constante dieléctrica – Se refiere a la permitividad de un material, nos ofrece el dato de cómo un material tiende a polarizarse cuando se le aplica un campo eléctrico, es decir, como es afectado por el medio.

$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Ecuación 11. Obtención de la constante dieléctrica.

Fuerza dieléctrica [Vcm⁻¹] – Es la fuerza máxima del campo eléctrico que puede aplicarse a un material sin perder sus propiedades aislantes.

Factor de disipación – Es la medida de la pérdida de energía en un modo de oscilación, es decir, de forma mecánica, eléctrica o electromecánica. Es el recíproco del factor de calidad, el cual nos dice que tan factible es la oscilación que aplicamos en el material.

Resistividad del volumen [ohms cm] – Implica la resistencia que tiene un material al paso de la corriente, es un parámetro muy importante para determinar si un material es conductor, semiconductor o aislante, ésta disminuye conforme se aumenta la temperatura.

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

Ecuación 12. Obtención de la resistividad del volumen.

Tensión superficial [Nm^{-1}] – Es una propiedad de la superficie de los líquidos las cuales interactúan con un medio diferente, se refiere al grado de resistencia que tiene las moléculas sobre una fuerza externa.

Energía superficial [Jm^{-2}] – Nos dice la cuantificación de la interrupción de los enlaces intermoleculares cuando se produce una superficie, ésta puede decirse que es el exceso de energía en la superficie de un material en comparación con el centro del mismo. Cuando hablamos de líquidos el resultado de éste parámetro y de la tensión superficial es el mismo.

Angulo de contacto [$^{\circ}$] – Es el ángulo en el cual interaccionan las tres interfases, un sólido un fluido y el medio en el que se encuentren, normalmente es ilustrado midiendo el ángulo que genera una gota de agua sobre una superficie, nos habla de las interacciones que existen entre los dos sistemas (fluido y sólido), entre mayor repulsión exista entre el fluido y el sólido obtendremos un ángulo de contacto mayor.

Coefficiente de permeabilidad – Se refiere al volumen de un fluido incompresible que se mueve por una unidad de tiempo a través del área de un material poroso, el cual se mantiene a una diferencia de presión constante.

Índice de fluidez [g (10 min)^{-1}] – Es la cantidad de masa de un sólido fundido que fluye a través de una matriz estandarizada durante diez minutos, el experimento se realiza obligando al polímero a fluir en la matriz bajo una presión determinada aplicando una carga estática en un pistón calentando así el cilindro del mismo.

Velocidad del sonido [ms^{-1}] – El sonido es una onda mecánica que causa una perturbación en el medio a causa de la presión que genera en su desplazamiento, es decir, la perturbación que genera a través de la interacción de partícula a partícula, la velocidad del sonido se refiere a la rapidez que la perturbación es transmitida de una partícula a otra en un medio específico.

Índice de oxígeno – Es una prueba que se realiza a los polímeros siguiendo el método ATM D2863, en el cual se determina la concentración mínima de oxígeno en una mezcla de oxígeno : nitrógeno que puede soportar una flama en una muestra de algún polímero.

Rendimiento radioquímico de degradación o rompimiento – Es la cantidad de rupturas que se dan en las moléculas del polímero por cada 100 eV de energía (γ) absorbida, existen dos datos que ofrece este parámetro el que se da al inicio y el que se tiene por arriba del punto de gel.

Rendimiento radioquímico de entrecruzamiento – Es la cantidad de enlaces moleculares que se producen para formar la red tridimensional por cada 100 eV de energía (γ) absorbida.

Estos factores se puede determinar para muchas variables como son de oxidación, de formación de radicales, etc. Es muy importante ya que nos dice cómo se comporta el polímero al ser irradiado con cierta cantidad de energía.

4.2.2 Copolímeros.

Es la formación de macromoléculas a partir de dos o más unidades repetitivas de estructura química diferente, lo que ofrece nuevas propiedades poliméricas dependientes de los tipos de monómeros, la distribución de los mismos y la relación de los compuestos, obteniendo características determinadas para distintas aplicaciones.

Cuando la macromolécula es sintetizada por un solo monómero es nombrado homopolímero, pero si se tiene como reactivos dos distintos tipos de monómeros, entonces constituimos la formación de un copolímero.

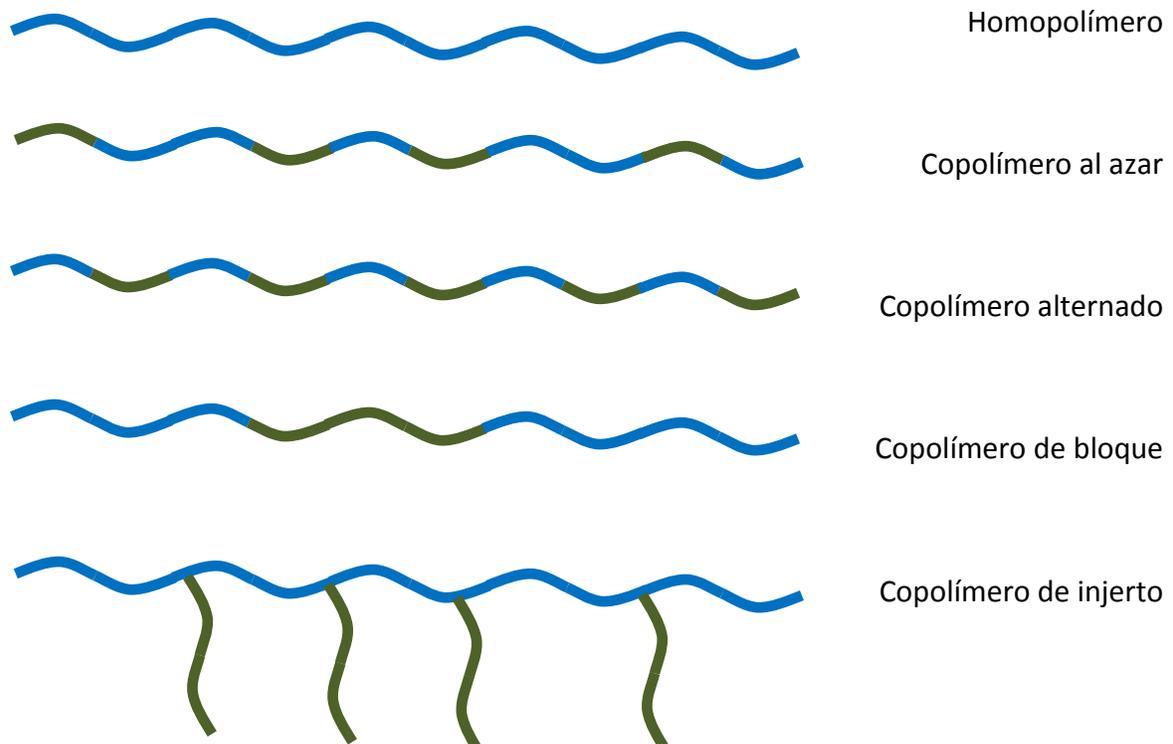


Figura 17. Diferentes arquitecturas de copolímeros.

De acuerdo a la distribución de los monómeros pueden generarse distintas arquitecturas, lo que será parte fundamental de las nuevas propiedades que se tendrán. Si estos se distribuyen de forma aleatoria son nombrados copolímeros al azar, presentes en ácidos nucleicos y proteínas. Si estas unidades se encuentran distribuidas ordenadamente una después de la otra, se nombra copolímeros alternados, el cual se encuentra en el PET. Si se alternan largas secuencias de uno y otro monómero, se denomina copolímeros en bloques, por ejemplo Kraton (producto químico de Shell). Cuando se tiene un polímero como base y se añade otro ramificando al mismo, se le denomina copolímero de injerto, como el poliéster de alto impacto.

4.2.2.1 Copolímeros de injerto.

Éstos materiales son similares a los copolímeros de bloque, también pueden ser conocidos como pares de homopolímeros enlazados químicamente. La presencia de éste enlace y la generación de un polímero ramificado produce propiedades diferentes e importantes para estos sistemas. Su arquitectura radica en dos estructuras; un esqueleto de un polímero en el cual tendrá injertado una secuencia de unidades repetidas de un monómero.

Existen varias formas de síntesis de copolímeros de injerto, dentro de las cuales se tienen las siguientes, que son las más conocidas y utilizadas.

- Ácido de Lewis.

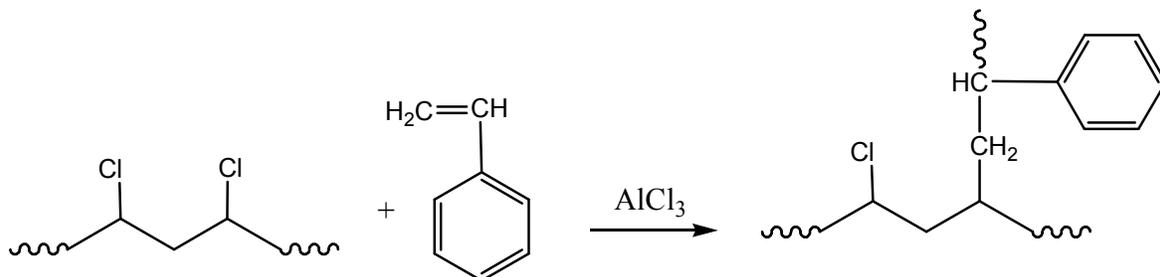


Figura 18. Injerto de estireno en PVC en presencia de un ácido de Lewis.

- Polimerización aniónica.

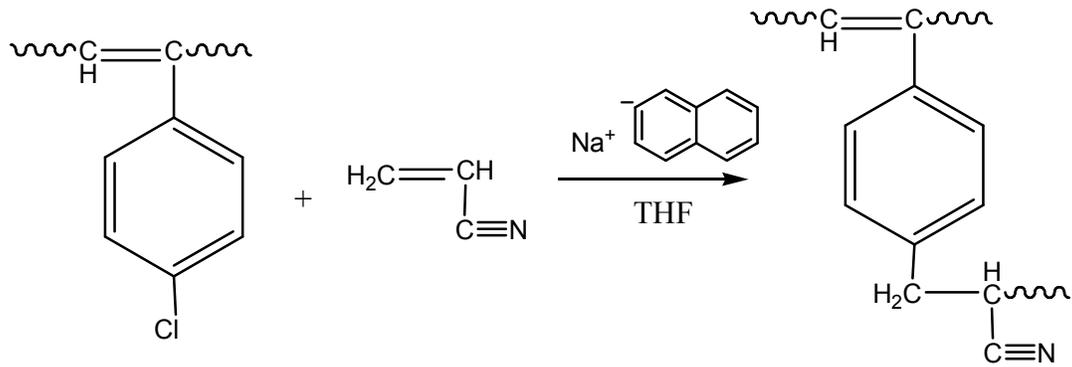


Figura 19. Obtención del copolímero de injerto de acrilonitrilo con poli-p-cloroestireno.

- Polimerización catiónica.

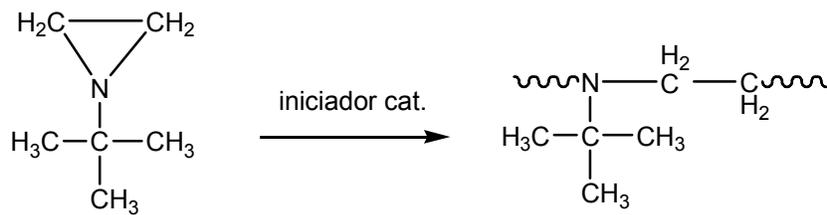


Figura 20. Polimerización de TBA.

- Polimerización vía catalizador Ziegler-Natta.

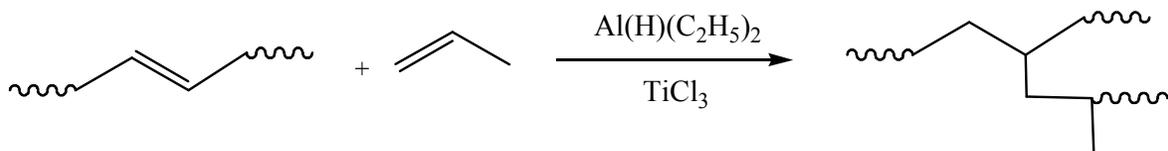


Figura 21. Copolimerización de compuestos insaturados vía catalizadores de Ziegler-Natta.

Éstas son algunas de las formas de obtención de un copolímero de injerto, iniciado por algún método químico, pero en los últimos años se ha presenciado especialmente la utilidad de realizar las reacciones vía radicales libres.

- Polimerización vía radicales libres.

La polimerización consiste en tres pasos; iniciación, propagación y terminación. El primer paso consiste fundamentalmente en la ruptura homolítica de un enlace provocado por la acción de un iniciador, éste puede ser energía o la aplicación de un compuesto químico que provoque ésta

ruptura, algunos de los compuestos más comunes son el peróxido de benzoilo (BPO) y el azoisobutironitrilo (AIBN).

La propagación que es el segundo paso, consiste en el choque del radical libre (generado en el paso anterior) con un monómero, lo cual genera la formación de un enlace entre la molécula y el monómero, como consecuencia se produce un rompiendo de un enlace del monómero, produciendo así un segundo radical libre al cual se adiciona otro monómero y así sucesivamente.

En cuanto al último paso llamado terminación, sucede cuando algún proceso detiene la propagación de la polimerización, es decir, finaliza la reacción, ésta puede ser de muchas formas; como el encuentro de dos cadenas radicalarias en la cual sus radicales libres se unan para formar un enlace y no se generen nuevos, observando así una terminación por combinación. Otra reacción existente es la de desproporción, en el cual una de las cadenas terminadas tendrá un insaturación, mientras que la otra en su última parte estará completamente saturada. Existen muchas otras formas como es la transferencia de cadena, la adición de un compuesto que impida la propagación, entre otros.

Éste método es muy rápido por lo cual en muy poco tiempo se pueden obtener cadenas de alto peso molecular.

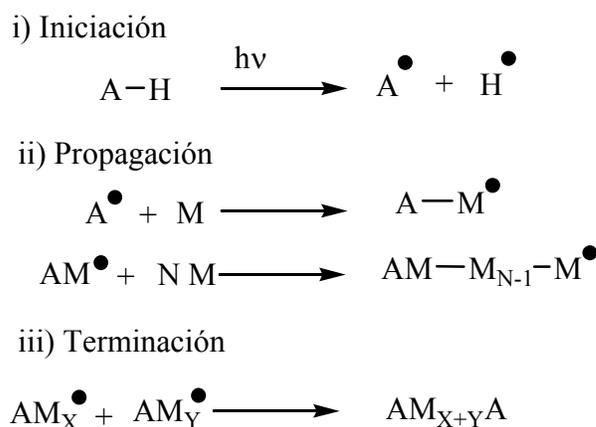


Figura 22. Copolimerización por radicales libres.

4.2.2.1.1 Copolímeros de injertos inducidos vía radiación ionizante.

Para la realización de un injerto de éste es necesario que exista una activación en la cadena principal del polímero, éstos pueden ser generados por gran cantidad de métodos, pero el uso de la radiación ionizante es de gran utilidad. Éste método es independiente de la temperatura y de la estructura de los monómeros o polímeros, haciendo uso de éste método la activación de las moléculas ocurre debido a que la radiación transfiere la energía vía la interacción con los electrones de los átomos de capas externas generando en ellos estados excitados o ionizados.

Ésta técnica es capaz de activar cualquier molécula, mientras que otras como son el uso de radiación UV-Vis es limitada ya que debe de contener grupos cromóforos capaces de absorber la energía emanada en un intervalo dado aunado a que su poder de penetración es superficial.

Otro punto muy importante, es que no se utilizan iniciadores químicos como son el AIBN y el BPO, esto es de suma importancia ya que así se prevé la formación de mezclas explosivas por un sobrecalentamiento que se llegase a dar en el seno de la reacción.

Existen tres métodos principalmente para la síntesis de copolímeros de injerto; la preirradiación, preirradiación oxidativa y el método de irradiación directa. El primer método es la técnica de preirradiación, el cual se da al irradiar una matriz polimérica que se encuentre a alto vacío o en una atmosfera de un gas inerte, formando así radicales libres los cuales reaccionarán cuando se les adicione un monómero, que puede encontrarse en una disolución, en estado líquido o en estado gaseoso.

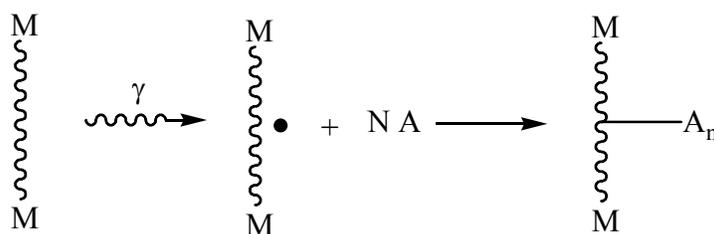


Figura 23. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método de preirradiación.

El método de irradiación directa es la técnica más simple, ya que usando éste método el polímero se irradia en presencia del monómero, la irradiación puede darse en presencia de oxígeno, un gas inerte o para un mayor rendimiento en vacío.

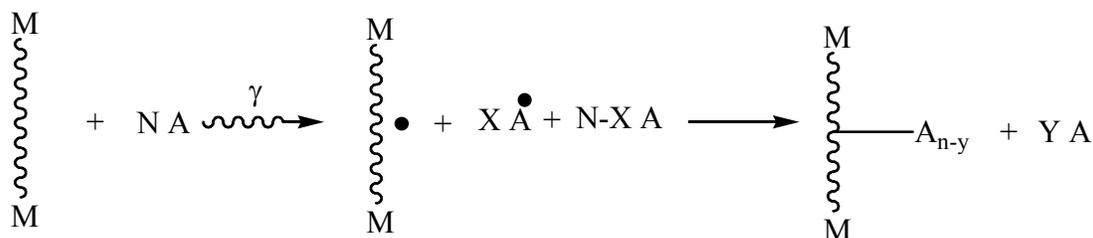


Figura 24. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método directo.

En este método existe una alta posibilidad de que ocurra una desactivación de los radicales primarios de la matriz polimérica por recombinación. También se presenta el problema de la reactividad del monómero, la cual se origina a partir de pequeños fragmentos que resultan del inicio de la reacción, los cuales pueden reaccionar con el monómero remanente.

Para que el injerto sea favorable, el rendimiento radioquímico de radicales libres de la matriz polimérica debe ser mucho mayor que la del monómero o que la concentración del monómero sea mucho menor que la del polímero.

Éste método resulta más eficiente que los demás para obtener copolimerización de injerto por radiación ionizante, pero cuenta con grandes limitaciones, las cuales se pueden resolver con dosis altas de irradiación, lo que permitirá mantener la formación de radicales de la cadena principal del polímero preferentemente o bien la adición de inhibidores de la polimerización (Fe^{2+} y Cu^{2+}).

El método de preirradiación oxidativa, es caracterizado por dos pasos fundamentales que ocurren en él para obtener el injerto de copolímero, a diferencia del método de preirradiación en éste se tiene la formación de peróxidos e hidropéroxidos debido a la presencia de aire en la atmósfera de reacción. En el primer paso de éste método se irradia la matriz polimérica en presencia de oxígeno, posteriormente en el segundo paso se adiciona el monómero y con la ayuda de energía calorífica se produce el injerto deseado.

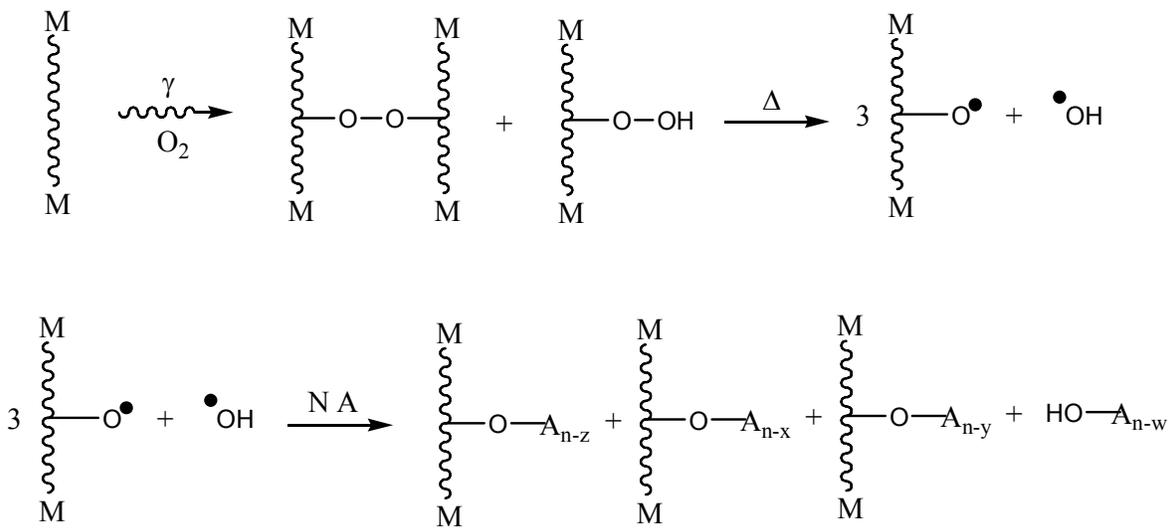


Figura 25. Injerto de copolímero vía radiación ionizante mediante el método de preirradiación oxidativa.

Existen varios métodos más como puede ser el injerto por método iónico en el cual se forman iones poliméricos (cationes o aniones) utilizando radiación de alta energía, para posteriormente hacer reaccionar con el monómero en cuestión y formar así el injerto, la gran ventaja que tiene este método es que a bajas dosis de irradiación son suficientes para obtener injerto considerables, es decir, su ventaja radica en la alta velocidad de reacción que presenta.

4.2.2.1.2 Factores que controlan el grado de injerto.

Para obtener cierta arquitectura en un polímero injertado es necesario poder controlar la reacción, ya observamos algunos puntos fundamentales de ventajas y desventajas de los distintos métodos de síntesis y que resultado nos puede producir pero existen otros factores los cuales pueden controlar el grado de injerto, además determinar que método será el preferente a utilizar.

- Naturaleza de la cadena polimérica – El injerto envuelve la parte covalente de una estructura polimérica preformada, por lo que la naturaleza de la misma y sus propiedades juega un papel fundamental en el proceso.
- Efecto del monómero – La reactividad de éste es un punto crucial, ya que la polaridad del mismo, el factor estérico, la capacidad de hinchamiento con la que cuente y la concentración del mismo dictaran el método de síntesis a utilizar.
- Efecto del disolvente – El disolvente es el medio por el cual es transportado el monómero a la cadena polimérica, la elección del mismo depende de la solubilidad, miscibilidad, pero además de esto también contribuye a la formación del injerto ya que también se generan radicales en el mismo disolvente.
- Efecto de la intensidad de radiación – Ésta es muy importante ya que nos permite controlar la forma en que se va a realizar el injerto, es decir, a altas intensidades la polimerización vía radicales libres decrece debido a la recombinación de los radicales producidos.
- Efecto de la dosis – Cuando se tiene altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa por un incremento de la viscosidad del sistema y puede producir un incremento en la terminación del mismo, produciendo un efecto gel.

4.2.2.1.3 Rendimiento del injerto.

El rendimiento del injerto se determina de forma gravimétrica, mediante el cálculo del incremento del porcentaje de masa, esta se obtiene una vez que mediante la extracción del homopolímero y del monómero que no reaccionó, con el uso de disolvente. En todos los casos se realiza con la siguiente ecuación.

$$\%Injerto = \frac{P_f - P_i}{P_i} (100)$$

Ecuación 13. Rendimiento del injerto.

4.2.3 Reticulación.

Es una forma intermolecular que representa enlaces químicos permanentes entre lo que originalmente eran moléculas separadas, estos pueden darse de manera directa o pueden ser de manera indirecta vía una cadena química corta como son los puentes de azufre.

El efecto depende no solo de la densidad y estructura química de los enlaces individuales sino que también de la morfología, movilidad molecular y de la distribución de estos entrecruzamientos.

Muchas propiedades que adquieren los polímeros son debidas al grado de entrecruzamiento presente.

El entrecruzamiento puede ser producido en cadenas largas de polímeros con el uso de agentes químicos, pero también puede ser inducido mediante el uso de energía ionizante, lo cual nos ofrece muchas ventajas como son la no dependencia de la temperatura, el tiempo de reacción, el uso de química verde, además que muchas de estas reacciones de entrecruzamiento son directamente proporcionales a la dosis de irradiación.

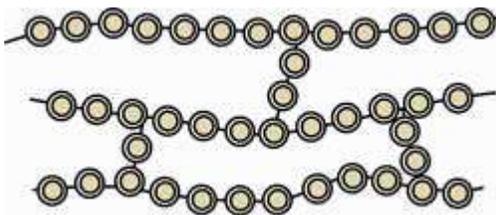


Figura 26. Esquema de un polímero reticulado.

4.2.4 Gel.

Es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la fase dispersa es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos, sin embargo su estructura se asemeja más a la de un sólido.

Ciertos geles presentan la capacidad de pasar de un estado coloidal a otro, es decir, permanecen fluidos cuando son agitados y se solidifican cuando permanecen inmóviles, ésta característica se denomina tixotropía. El proceso por el cual se forma un gel se denomina gelación.

4.2.4.1 Hidrogel.

Son redes tridimensionales entrecruzadas de cadenas poliméricas, debido a ésta estructura son insolubles en la mayoría de los disolventes. Éstos son de naturaleza hidrofílica ya que en su estructura presenta grupos funcionales como son los alcoholes, ácidos carboxílicos, entre otros. Debido a esta afinidad han sido utilizados en la agricultura, procesos de separación, inmovilización de iones, etc.

Dependiendo del método de preparación podemos tener hidrogeles convencionales formados por homopolímeros, hidrogeles formados por copolímeros, hidrogeles formados por multipolímeros e hidrogeles con estructuras interpenetradas.

Debido a las cargas iónicas que presentan pueden clasificarse como hidrogeles neutros, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

4.2.4.1.1 Hidrogeles tipo peine.

Son hidrogeles con cadenas laterales libres y móviles injertadas covalentemente a su estructura, debido a las propiedades específicas que generan, éste tipo de polímeros se pueden clasificar como una ramificación del mismo o como un injerto que difiere de su comportamiento de manera considerable con respecto a un polímero lineal. También son conocidos como hidrogeles tipo peine, monómero a injertar puede ser de la misma unidad o diferente, su ventaja radica en tener un hidrogel con propiedades de hinchamiento controlado, según la densidad de reticulación que presente de sus cadenas libres (movilidad).

Queriendo decir así, que los hidrogeles tipo peine son pequeñas cadenas de un polímero injertadas en un gel, estas pueden mejorar el poder de retención de iones metálicos, la rapidez de respuesta a un estímulo externo y sus propiedades mecánicas en alguna medida.

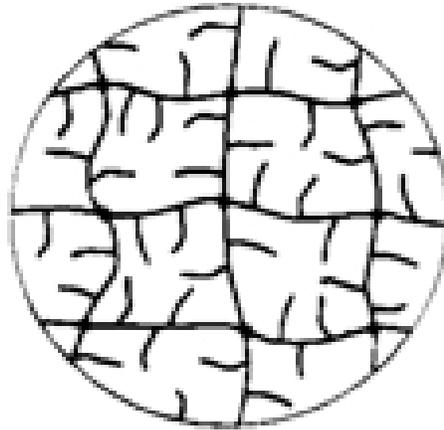


Figura 27. Estructura idealizada de un hidrogel tipo peine.

4.2.5 Sistemas poliméricos sensibles a estímulos externos “inteligentes”.

Son materiales capaces de responder a un estímulo externo ya sea físico o químico, provocando una modificación drástica en alguna de las propiedades del sistema, años atrás se han estado estudiando materiales los cuales al modificar una propiedad externa provoquen que el material realice una tarea específica. Los estímulos pueden ser pH, temperatura, fuerza iónica, presión, campo eléctrico, agentes químicos, solventes, etc.

Anteriormente se estudió y comprobó que la conformación de los polímeros gobiernan sus propiedades fisicoquímicas, es decir, si un monómero es sensible a un estímulo “x”, no quiere decir que el polímero o un copolímero cuente con éste. Dado por lo cual cada sistema debe de estudiarse por separado.

4.2.5.1 Polímeros sensibles a un cambio de pH.

Los polímeros sensibles al pH consisten fundamentalmente de grupos colgantes que pueden ionizarse, es decir, que pueden aceptar o donar protones como respuesta a un cambio de pH del medio, el grado de ionización en éste tipo de polímeros que contiene grupos ionizables débiles es drásticamente alterado cuando se encuentran alrededor del pKa.

Dependiendo de los grupos que contengan los hidrogeles es como se comportarán, si como poli(bases) o como poli(ácidos). Conforme el grado de ionización se incrementa, el número de cargas sobre las cadenas se incrementa, generando así un incremento en la repulsión electrostática, provocando un incremento en la hidrofiliidad del polímero y un incremento en la repulsión hidrostática, los cuales aunados generan un hinchamiento considerable que puede alcanzar niveles del 1000% de su peso.

Los polímeros que tengan en su estructura poli(ácidos) se protonarán por debajo del pKa y liberarán protones cuando se encuentre por arriba de este parámetro, en forma contraria con las poli(bases) se tiene que éstas retienen un protón a pH por debajo de su pKa y lo liberan cuando están por arriba del mismo. Las cargas se generan cuando la base se encuentra por debajo del pKa y el ácido por arriba del mismo.

Siguiendo la ecuación de Henderson-Hasselbach, tenemos entonces que cuando nos encontramos en el pKa, tenemos la mitad de polímero ionizado y la mitad neutra. A partir de este punto podemos ver que si el polímero cuenta con grupos ionizables exhibirán gradualmente una transición de conformación reversible de un estado extendido a uno colapsado y viceversa al modificar el pH de sistema.

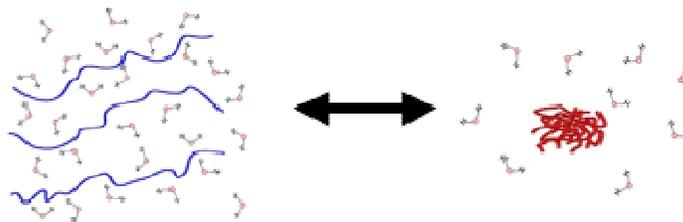


Figura 28. Cambio de conformación de los polímeros en función del pH.

Los grupos aniónicos más frecuentes son $(-\text{COO}^-)$, $(-\text{OPO}_3^-)$, $(-\text{OSO}_3^-)$, $(-\text{OCS}_2^-)$, (SiO_2^-) , mientras que los catiónicos son $(-\text{S}^+)$, $(-\text{NH}_3^+)$, $(-\text{NR}_2\text{H}^+)$, $(-\text{NH}_2^+)$, $(-\text{NRNH}_2^+)$.

4.3 Propiedades del AAC y de la 4VP

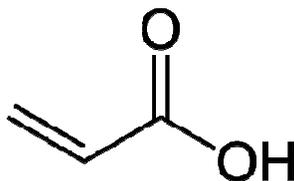


Figura 29. Estructura plana del ácido acrílico.

También llamado ácido 2-propenoico, ácido etilen-carboxílico o ácido acroleico, de fórmula condensada $C_3H_4O_2$, tiene un peso molecular de 72.06 g/mol. El ácido acrílico es un monómero el cual a temperatura y presión estándar es un líquido incoloro, de olor irritante que se puede detectar con una concentración de 0.092 ppm. Su densidad a 20 °C es de 1.05 g/mL mientras que es soluble en agua y en la mayoría de los disolventes polares, es también higroscópico. Tiene un punto de fusión de 13 °C, un punto de ebullición de 141 °C, a presión reducida (10 mmHg) su punto de ebullición disminuye a 40 °C. Cuenta con una constante de disociación (pK_a) de 4.25.

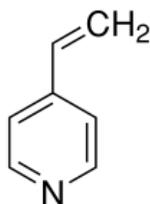


Figura 30. Estructura plana de la 4-vinilpiridina.

También llamado 4-etnil-piridina, de fórmula condensada C_7H_7N , tiene un peso molecular de 105.14 g/mol. La 4-vinilpiridina es un monómero el cual a temperatura y presión estándar se presenta como un líquido incoloro, de olor picante y desagradable. Su densidad es de 0.989 g/mL mientras que es soluble en agua, alcoholes, cloroformo, ácidos diluidos, ésteres e hidrocarburos. Tiene un punto de fusión de -39 °C, un punto de ebullición de 179 °C, a presión reducida (15 mmHg) su punto de ebullición disminuye a 62 °C. Cuenta con una constante de disociación (pK_a) de 5.62.

4.4 Propiedades térmicas de los homopolímeros.

Es importante conocer las propiedades térmicas de los homopolímeros que se van a generar (T_g y T_m), ya que nos indicará la temperatura de trabajo del polímero. La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella en la cual ocurre un pseudocambio de estado, hacen al material que pase de un estado semirrígido (más flexible) a un estado vítreo, ésta se encuentra por abajo de la temperatura de fusión (T_m). Entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, el polímero adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin que exista una

fractura. Los polímeros termoplásticos amorfos o semicristalinos presentan una Tg mientras que solo los semicristalinos presentan una Tm y una Tg.

Tabla 3. Propiedades térmicas de los homopolímeros.

	Tg (°C)	Tm (°C)
Polipropileno.	-10	160 -170
Poli(ácido acrílico).	142	
Poli(4-Vinilpiridina).	105 Atáctico	125 Sindiotáctico

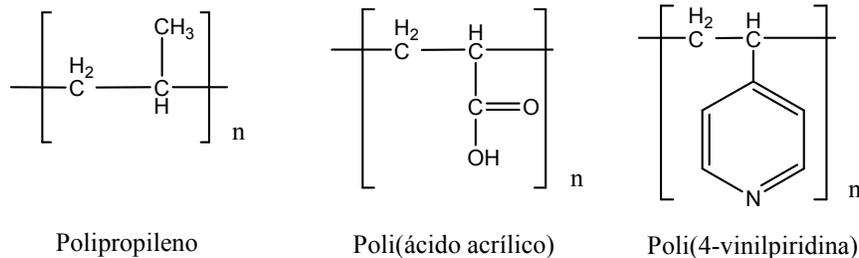


Figura 31. Estructuras planas de los homopolímeros.

4.5 Técnicas principales de caracterización de polímeros.

Consiste en la obtención de información acerca de un polímero bajo estudios de composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general a partir de la interacción de una señal con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del polímero a dicha modificación nos permite conocer las propiedades del mismo.

Se suele confundir el término caracterización con el de análisis. Toda caracterización implica realizar un análisis del material, sin embargo no todo análisis implica realizar una caracterización.

4.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar; un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En ésta técnica se forma una imagen de una región microscópica en la superficie de la muestra, ya que un haz de electrones de entre cinco y diez nanómetros choca con la muestra analizada, produciendo todo el análisis, las muestras que no son buenas conductoras no es posible analizarlas en éste equipo por lo cual se deben de recubrir de algún metal generalmente oro.

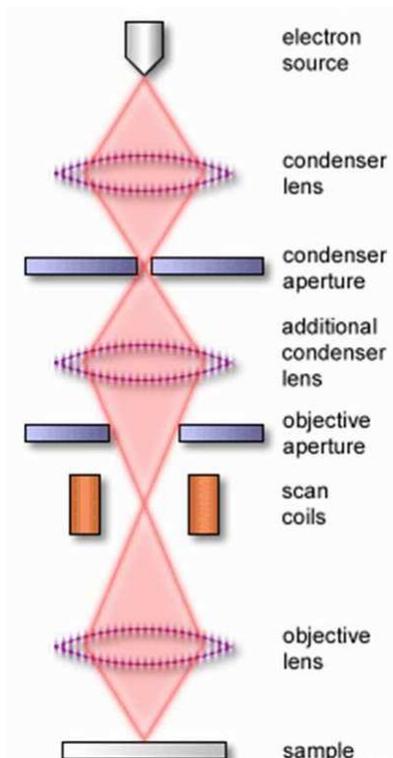


Figura 32. Microscopio electrónico de barrido.

4.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Es una técnica de análisis térmico empleada en la medida de temperaturas y flujos de calor asociados con transiciones de fases de la materia como cristalización, fusión, evaporización o con ciertas reacciones químicas como la oxidación o la hidrólisis. Éste se da en función del tiempo y de la temperatura.

En esta técnica la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura. Obteniendo entalpías de transición o de reacción.

En lo que refiere a un polímero, es una técnica la cual estudia los cambios ocurridos cuando un polímero es calentado, lo que se conoce como transiciones térmicas de un polímero, ésta técnica nos permite obtener datos como temperatura de transición vítrea, puntos de fusión, temperaturas de descomposición, etc.

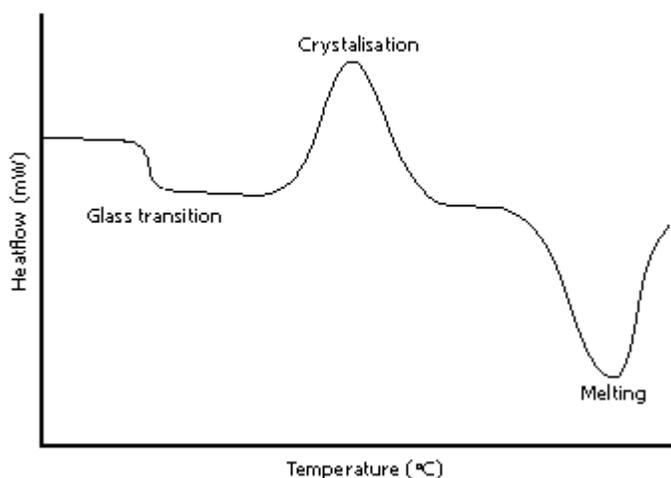


Figura 33. Gráfico ejemplo de un análisis de DSC.

4.5.3 Espectroscopia ATR-IR.

Ésta técnica mide la excitación vibracional de los átomos de acuerdo a los enlaces que contiene. Las bandas de absorción dependen del tipo de grupos funcionales presentes, el espectro en conjunto representa una identificación única de la molécula.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas que lo constituyen. La absorción de esta radiación por parte de la muestra es indicativa del tipo de enlace. El estudio se divide dependiendo del enfoque requerido en infrarrojo cercano, medio y lejano, la mayoría de las técnicas usan el infrarrojo medio ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$). Una vez que se tiene los datos vibracionales en el detector mediante un software se aplica la transformada de Fourier y es así como podemos obtener el gráfico de un espectro de infrarrojo.

La técnica Attenuated Total Reflection Infrared (ATR-IR), es una técnica no destructiva, en la cual las muestras no necesitan una preparación previa, con el uso del Golden Gate con cristal de

diamante permite la obtención de espectros de espumas, fibras, sólidos pulverulentos, etc. Los cuales con la técnica de pastillas de KBR son difíciles de obtener.

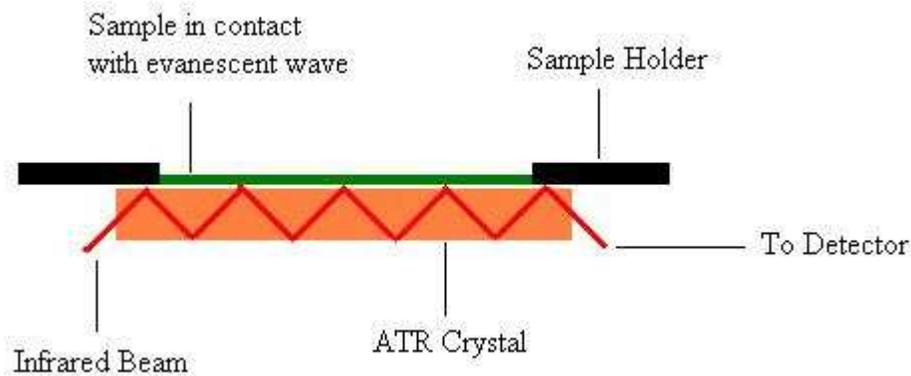


Figura 34. Esquema de un sistema ATR-IR.

4.6 Metales pesados.

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos, con elevado peso atómico y una densidad superior a 5 g/cm^3 , que presentan cierta toxicidad para el ser humano. Algunos, los denominados esenciales, son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos como por ejemplo, el cobalto (Co), cobre (Cu), hierro (Fe), magnesio (Mg), molibdeno (Mo) y zinc (Zn), pero en cantidades mayores son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos. Por otra parte existen metales no esenciales que son altamente tóxicos en cantidades pequeñas, éstos representan un gran problema de contaminación ambiental, como es el cromo (Cr), cadmio (Cd), Mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As) y antimonio (Sb).

Para evaluar el grado de toxicidad que un metal pesado presenta en el medio ambiente se deben considerar diversos factores. Algunos de los más relevantes son la propia naturaleza del metal, su biodisponibilidad (grado de absorción en los seres vivos) y las diversas fuentes que los introducen en el medio ambiente.

De acuerdo a las actividades que producen más contaminantes tenemos que el Mn es el que se encuentra en mayor proporción, fundamentalmente incorporado en las cenizas de combustión, seguido del Cr y Zn, mientras que en los desechos urbanos se encuentran básicamente Cu, Pb y Zn. De la industria metalúrgica provienen principalmente Zn, Pb y Cu, mientras que en el resto de las fuentes aparecen como contaminantes fundamentales Mn, Zn, Cu y Pb. En la mayor parte de las fuentes aparecen también otros metales en menor proporción como Cd y Hg.

En las siguientes tres elipses se presenta un análisis general de la toxicidad de los metales; en la elipse 1 figuran los metales procedentes de vertidos exógenos, en la elipse 2 aparecen los metales considerados como tóxicos y peligrosos, mientras que en la elipse 3 se muestran los metales que

se encuentran normalmente en el suelo. Según el análisis gráfico, la triple intersección de las elipses muestra que el Cd, Cr, Cu, As y Pb son los metales más relevantes y con un valor elevado de toxicidad y peligrosidad.

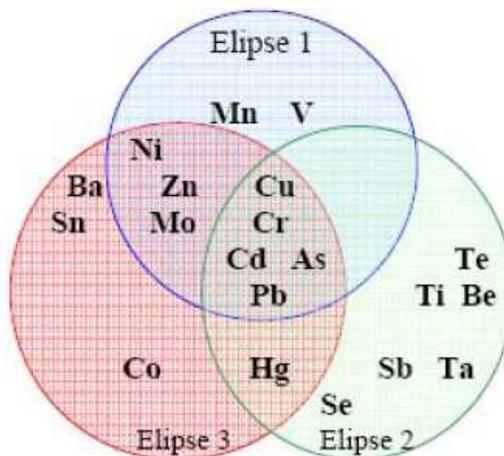


Figura 35. Análisis gráfico de la toxicidad y peligrosidad de los metales pesados.

4.6.1 Cobre (Cu).

Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29, es un metal de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia.

La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. El cobre es el primer elemento del grupo 11 de la tabla periódica y también incluye los otros metales de acuñación, plata y oro. Su átomo tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre (I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre (II) o ion cúprico Cu^{2+} , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$. El peso atómico del cobre es 63.546 g/mol, tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu . También se conocen nueve isótopos inestables (radiactivos). La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables.

Los compuestos solubles del cobre forman la mayor amenaza para la salud humana. Usualmente éstos se encuentran en el ambiente después de ser liberados a través de aplicaciones en la agricultura.

La exposición al cobre por largos períodos, pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte.

Cuando el cobre termina en el suelo este es fuertemente ligado a la materia orgánica y minerales, como resultado éste no viaja muy lejos antes de ser liberado y es difícil que entre en el agua subterránea. En el agua superficial el cobre puede viajar largas distancias suspendido sobre las partículas de lodos como iones libres.

El cobre no se degrada en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando éste se encuentra en suelos. El cobre puede seriamente influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica.



Figura 36. Mineral de cobre.

4.6.2 Zinc (Zn).

Elemento químico de símbolo Zn, número atómico 30 y peso atómico 65.37 g/mol. Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Se conocen 15 isótopos, cinco de los cuales son estables y tienen masas atómicas de 64, 66, 67, 68 y 70. Cerca de la mitad del zinc común se encuentra como isótopo de masa atómica 64.

Los usos más importantes del zinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con zinc se denominan galvanizados, y esto puede hacerse por inmersión del artículo en zinc fundido (proceso de hot-dip), depositando zinc electrolíticamente sobre el material como un baño chapeado (electro galvanizado), exponiendo el artículo a zinc en polvo cerca de su punto de fusión (sherardizing) o rociándolo con zinc fundido (metalizado).

El zinc es uno de los elementos menos comunes; se estima que forma parte de la corteza terrestre en un 0.0005-0.02%. Ocupa el lugar 25 en orden de abundancia entre los elementos. Su principal mineral es la blenda, ZnS. Es un elemento esencial para el desarrollo de muchas clases de

organismos vegetales y animales. La deficiencia de zinc en la dieta humana deteriora el crecimiento y la madurez y produce también anemia. La insulina es una proteína que contiene zinc. El zinc está presente en la mayor parte de los alimentos, especialmente en los que son ricos en proteínas. En promedio, el cuerpo humano contiene cerca de dos gramos de zinc.

Demasiada cantidad de zinc puede también causar problemas de salud eminentes, como es úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Niveles altos de zinc pueden dañar el páncreas, disturbar el metabolismo de las proteínas y causar arterioesclerosis. Exposiciones al clorato de zinc intensivas pueden causar desordenes respiratorios.

En el ambiente de trabajo el contacto con Zinc puede causar la gripe conocida como la fiebre del metal. La mayoría del zinc es adicionado durante actividades industriales, como es la minería, la combustión de carbón y el procesado del acero. La producción mundial de zinc está todavía creciendo, lo que significa básicamente que cada vez más zinc termina en el ambiente.

El zinc soluble en agua que está localizado en los suelos puede contaminar el agua subterránea, es una seria amenaza para las plantas, ya que éstas a menudo tienen un nivel mayor al máximo de zinc en sus sistemas que no pueden manejar, debido a la acumulación de zinc en el suelo.



Figura 37. Mineral de zinc.

4.7 Inmovilización de metales.

Existen muchas técnicas para limpiar aguas residuales de iones metálicos, estos procesos se aplican generalmente una vez que el agua fue tratada previamente, la descripción breve y sus puntos cruciales se explicarán a continuación.

- Precipitación química.

La tecnología de la precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados en la disolución. La capacidad de eliminación de los metales depende de dos factores, la solubilidad de la especie que pueda formarse, la cual es función del producto de solubilidad, pH del medio y concentración de la especie; y de la separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado y en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución.

Para lo cual se usa un tratamiento de coprecipitación que consiste en añadir hidróxido de hierro o de aluminio conjuntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulante o bien adsorban los metales que no han precipitado.

- Intercambio iónico.

Se trata de un mecanismo que se basa en las interacciones electrostáticas, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb, que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente pierden sus ventajas y no son efectivos.

Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido.

- Adsorción.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad de tamaño extremadamente pequeño que da lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa.

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

Por otro lado, la adsorción química o quimiadsorción es un proceso que depende de la temperatura, la naturaleza química del sólido y la concentración de la especie química a adsorber. Los dos tipos diferentes de adsorción no tienen que darse de forma

independiente así en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie sólida.

El carbón activado y los aluminosilicatos son los adsorbentes más usados en la eliminación de metales pesados. El carbón activado por su superficie no polar y su bajo costo, es el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes, sin embargo, como no es selectivo, puede adsorber también componentes inocuos que se encuentren en proporciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos como los metales pesados.

- Tecnología de membranas (ósmosis inversa).

Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Recientemente, esta técnica ha tenido una importante aplicación en el tratamiento de aguas para su desalinización mediante ósmosis inversa, que aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones, los iones no pueden atravesar la membrana mientras que el fluido portador (generalmente agua) sí lo hace, por los que dichos iones son separados.

4.7.1 Hidrogeles sensibles a un cambio de pH aplicados en la inmovilización de iones.

Los hidrogeles de ácido acrílico han sido aplicados para la remoción de iones metálicos desde años atrás; por ejemplo Ali y colaboradores (Ali *et al.* 2003) sintetizaron y caracterizaron un hidrogel base en poli(vinilpirrolidona) contenida en el hidrogel de poli(ácido acrílico). Éste hidrogel PVP/AAC se aplicó para la remoción de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} .

Dependiendo de la naturaleza del hidrogel, la remoción de iones o inmovilización de los mismos se puede dar debido a las interacciones iónicas que existen entre los cationes metálicos y los aniones en el caso de los poli(ácidos). Pero también si los iones metálicos actúan como ácidos de Lewis y en la estructura de los polímeros se encuentren grupos funcionales en los que los átomos que contiene puedan actuar como bases de Lewis, entonces dependiendo de la estabilidad del sistema se podrán inmovilizar iones por medio de la coordinación química de los mismos.

4.7.2 Determinación de la concentración de iones metálicos (ppm) de una disolución.

Para la cuantificación de esta variable en cantidades tan pequeñas existen dos métodos principalmente con los cuales se puede obtener una buena medición.

- Espectrometría de absorción atómica.

Es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra (metales pesados). Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución. Aunque la espectrometría de absorción atómica data del siglo XIX, la forma moderna fue desarrollada en gran medida durante la década de los cincuenta por un equipo de químicos australianos, dirigidos por Alan Walsh. La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert.

Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se irradia en la llama es conocida, y la cantidad restante se puede medir en el detector del instrumento; es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

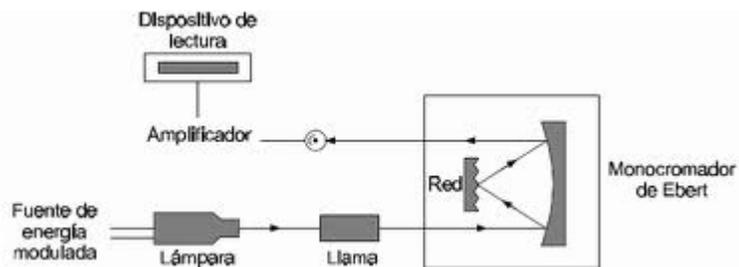


Figura 38. Esquema general de las partes fundamentales del espectrofotómetro de absorción atómica.

- Espectroscopia Ultravioleta/Visible.

La espectroscopia UV-Vis es una extensión de la colorimetría ya que permite determinar la absorción de luz en una muestra, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 y 700 nm. Para la determinación en la región ultravioleta es necesario emplear porta muestras de cuarzo que no absorbe en esta zona del espectro.

Ésta implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible, utilizando la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. El instrumento utilizado mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra, y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de un blanco. La relación se llama transmitancia y se expresa habitualmente en porcentaje (%T). La absorbancia (A) se obtiene de la variable anterior. $A = -\log (\%T)$.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos); el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo, es decir, no se restan de forma in-situ.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos.

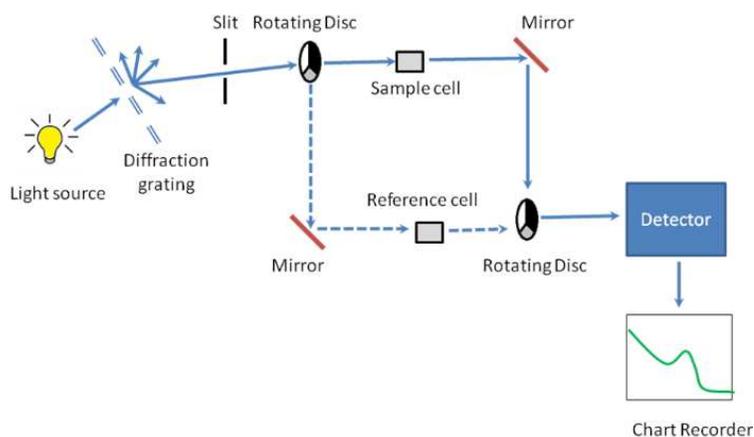


Figura 39. Esquema general de las partes fundamentales de un espectrofotómetro de UV-Vis.

Desarrollo Experimental

5

5.1 Materiales y reactivos.

Si deseamos realizar una buena experimentación debemos de tomar en cuenta toda la gama de factores que involucran a la misma, es decir, es necesario focalizar cada una de las variables que pueden afectar las mediciones. Uno de estos factores, el cual es de gran importancia, es la búsqueda de los reactivos que se emplearán, se escogen dependiendo de las propiedades físicas y químicas de cada uno de los reactivos y materiales, la pureza, estado de agregación, etc. Al igual es muy importante saber el manejo que se debe hacer a cada uno de estos, queriendo decir con esto, que se debe conocer el tratamiento previo que se tiene que realizar en cada caso, las condiciones de uso óptimas de los mismos, toxicidad y manejo de residuos.

La síntesis de los sistemas tipo peine se realizaron bajo distintas condiciones, una de las arquitecturas poliméricas fue el hidrogel tipo peine [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP en el cual se encuentra un red de poli(ácido acrílico) (PAAc) que se injerta en una matriz polimérica de polipropileno (PP), éste sistema a su vez se encuentra injertado con 4-vinilpiridina (4VP). Como podemos observar se usaron dos polímeros pH sensibles, el primero con carácter aniónico y el segundo con carácter catiónico.

La matriz polimérica de PP se obtuvo recortando rectángulos de 1.2 x 4.0 cm, que provenían de un rollo de película de polipropileno isotáctico (PEMEX) con un peso molecular promedio de $\overline{Mw} = 179000 \left(\frac{g}{mol}\right)$ y un índice de polidispersidad $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} = 4.6$ con una cristalinidad del 78% y 60 μm de espesor. Éstas películas se purifican de sólidos o sustancias lavando con metanol en agitación constante por 24 horas, posteriormente se decanta el metanol y las películas se colocan en un desecador al vacío por 48 horas más o hasta que estén completamente secas.

Los monómeros usados, el ácido acrílico y la 4-vinilpiridina, se destilaron vía presión reducida, con la finalidad de quitar el inhibidor de polimerización. Para el AAc se destilo a 25 °C vía este método, se removió el PAAc que pudiera haberse formado y el éter monometílico de hidroquinona, el cual es el inhibidor. Para la 4VP se quitaron algunos subproductos y al igual el inhibidor de polimerización destilando a presión reducida y a una temperatura de 28 °C. Estos monómeros deben utilizarse lo más pronto posible y colocarse en refrigeración, ya que si la temperatura aumenta los sistemas tendría la cantidad suficiente de energía para polimerizarse o descomponerse.

Otra de las variables a tomar en cuenta es la solubilidad de nuestros reactivos y productos que tengamos en cada una de las etapas de reacción, ya que son un factor muy importante en la purificación de los mismos. Los disolventes elegidos influirán en el proceso de síntesis, al separar el monómero que no reaccionó y el homopolímero del copolímero.

Durante la síntesis del hidrogel tipo peine [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP se busca realizar un injerto de ácido acrílico en la matriz polimérica de polipropileno, y un entrecruzamiento del ácido acrílico ya injertado, por lo cual no es deseable el monómero no injertado ni el homopolímero generado. El ácido acrílico no es soluble en su homopolímero, pero estos dos son solubles en agua, mientras

que el copolímero formado no lo es. Siendo así que se puede usar el agua como medio de reacción (disolución de ácido acrílico) y posteriormente usada como medio de purificación (eliminando el homopolímero y el monómero de ácido acrílico remanente). El siguiente paso es realizar el hidrogel tipo peine, para lo cual tenemos que la 4VP es soluble en tolueno y también en metanol, por lo cual se usa el tolueno como medio de reacción y el metanol para la purificación, removiendo los excedentes no deseados. Se utiliza tolueno ya que actúa como un disolvente teta con el homopolímero de la 4VP, es decir, la interacción química es cero y forma cadenas ideales.

Para el sistema (net-PAAc)-g-P4VP se usaron al igual ácido acrílico y la 4-vinilpiridina los cuales fueron destilados con el método de presión reducida. Se busca realizar una red de PAAc en la que posteriormente se realiza un injerto tipo peine con la 4VP en la cual se usa el tolueno como medio de reacción y la DMF para la purificación vía extracción, eliminando así los excedentes no deseados.

- Ácido acrílico (AAc).

El ácido acrílico usado fue comprado a Aldrich Chemical Company, un frasco con un contenido de 3 Kg el cual está 99% puro y contiene 180-200 ppm de inhibidor. (CAS: 79-10-1). El ácido acrílico puede quemar las membranas de la mucosa y causar problemas si se inhala o se ingiere, aún en concentraciones bajas, el contacto con éste líquido puede causar severas quemaduras en la piel y ojos.

El ácido acrílico contiene MEHQ el cual prolonga su tiempo de vida e impide que ocurra una polimerización espontánea, pero esto es muy dependiente de la temperatura ya que a mayor temperatura la polimerización no se puede detener, ésta puede ser muy violenta generando gran cantidad de calor y presión. Otra causa de la polimerización es la evacuación del oxígeno presente, ya que para que el inhibidor funcione es necesaria la presencia de esta molécula. Es importante no dejar que éste compuesto se congele ya que el inhibidor no está en grandes cantidades y en el momento de la fusión del ácido es muy probable la polimerización, por estos motivos es recomendable su almacenamiento a una temperatura que oscile entre 15 - 20 °C. Es sensible a luz, ya que causa el también el inicio de este proceso, dado por lo cual se debe almacenar en un frasco ámbar.

El ácido acrílico reacciona típicamente como un ácido carboxílico, cuando se encuentra con un alcohol forma el correspondiente ester, éstos y las sales del ácido acrílico son conocidos como acrilatos. Puede reaccionar consigo mismo o con algún otro monómero reaccionando en su doble ligadura formando homopolímeros o copolímeros los cuales son usados en la manufactura de plásticos adhesivos, elastómeros, recubrimientos, abrillantadores de piso y pinturas.

- 4-Vinilpiridina (4VP).

La 4-vinilpiridina utilizada fue comprada a Aldrich Chemical Company, un frasco que contiene 500 mL, el cual esta 95% puro y contiene 100 ppm de inhibidor. (CAS: 100-43-6). La 4-vinilpiridina es un irritante a la piel y en los pulmones por lo que se recomienda tener mucha precaución en su uso.

La 4-vinilpiridina contiene MEHQ el cual impide que ocurra una polimerización, La 4VP se oxida fácilmente, por lo cual es importante que se mantenga en refrigeración. No se recomienda almacenar en un ambiente húmedo, ya que éste provocará la oxidación y descomposición del compuesto.

La 4VP es muy reactiva, se puede polimerizar con gran facilidad, éste monómero es de bajo costo se usa en la industria de los plásticos, sabores y fragancias. Es usado en bioquímica como inhibidor enzimático. Otro de sus usos es para la promoción la adhesión entre compuestos de caucho y en soporte de fibras.

5.1.1 Disolventes.

Los disolventes son de suma importancia ya que nos generaran el medio de reacción y el medio de purificación que utilizaremos, se deben de conocer sus propiedades para saber cuál es el disolvente óptimo en las distintas reacciones que se realizarán.

Agua bidestilada – El producto proviene de Grupos Industriales de Aguas Purificadas de México S. A. de C. V., tiene una conductividad de 0.6 S, un pH de 6.8 y una concentración total de sales de 0.5 ppm. Su fórmula condensada es H₂O, su densidad es de 0.998 g/mL, tiene un peso molecular de 18 g/mol y su punto de ebullición es a los 100 °C a nivel del mar.

Metanol (CAS 67-56-1) – El líquido usado fue metanol técnico comprado en una presentación de 20 L a la compañía Valno S. A. de C. V. Su fórmula condensada es CH₄O, su densidad es de 0.791 g/mL, tiene un peso molecular de 32.04 g/mol y su punto de ebullición es a los 64.7 °C, en condiciones normales.

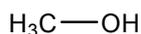


Figura 40. Estructura plana del metanol.

Tolueno (CAS 108-88-3) – El líquido usado fue comprado en una presentación de 4 L a la compañía J. T. Baker S. A. de C. V. con una pureza del 99.97%, su fórmula condensada es C₇H₆, su densidad es de 0.865 g/mL, tiene un peso molecular de 92.14 g/mol y su punto de ebullición oscila entre 110 y 111 °C.

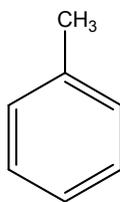


Figura 41. Estructura plana del tolueno.

Dimetilformamida (CAS 68-12-2) – Es un líquido obtenido de una presentación de 4 L de la compañía J. T. Baker S. A. de C. V. con una pureza del 99.9%, su fórmula condensada es C_3H_7NO , su densidad es de 0.791 g/mL, tiene un peso molecular de 73.10 g/mol y su punto de ebullición es de 153 °C.

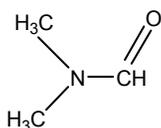


Figura 42. Estructura plana de la dimetilformamida.

5.1.2 Reactivos utilizados para la cuantificación de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Una vez que se inmovilizaron éstos iones metálicos, se hizo una serie de disoluciones las cuales con la ayuda de un compuesto que funge como indicador metalocrómico nos permiten cuantificar la cantidad de iones que se han podido inmovilizar.

Disolución de Cu^{2+} (CAS 19004-19-4) – Se realizó una disolución 0.1 M en la cual la fuente de cobre proviene del $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, el compuesto utilizado fue comprado en una presentación de 500 g a la compañía Sigma-Aldrich. Su pureza es del 98%, tiene un peso molecular de 232.59 g/mol y su punto de fusión es de 114.5 °C.

Disolución de Zn^{2+} (CAS 7446-20-0) – Se realizó una disolución 0.1 M en la cual la fuente de zinc se consigue a partir del compuesto $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, éste fue comprado en una presentación de 500 g a la empresa J. T. Baker. Tiene un peso molecular de 287.55 g/mol y su punto de fusión es de 100 °C.

Buffer pH=5.6 – Para hacer las pruebas de inmovilización de cobre fue necesario el uso de este buffer, el cual contiene etanol 96% (8 mL), ácido acético (5 mL de una disolución 0.1 M) y acetato de sodio (12 mL de una disolución 0.1 M). El etanol usado (CAS 64-17-5) fue comprado en una presentación de 20 L a la compañía Valno S. A. de C. V. Su fórmula condensada es C_2H_6O , su densidad es de 0.789 g/mL, tiene un peso molecular de 46.07 g/mol y su punto de ebullición es de 78 °C. La disolución de ácido acético se produjo a partir de ácido acético glacial (CAS 64-19-7) fue obtenido en una presentación de 4 L. Su fórmula condensada es $C_2H_4O_2$, su densidad es de 1.049 g/mL, tiene un peso molecular de 60.05 g/mol y su punto de ebullición es de 117 °C. El acetato de sodio (CAS 127-09-3) se consiguió de la empresa Merck en una presentación de 500 g. Su fórmula

condensada es C_2H_5ONa , su pureza es de 99.5% tiene un peso molecular de 136.08 g/mol y su punto de ebullición es mayor a 300 °C, el pKa es de 4.76.

Buffer pH = 8.4 – En el caso de la inmovilización de zinc es necesario el uso de este buffer, el cual contiene hidróxido de sodio (0.2 M) y una disolución de distintos ácidos en una proporción de 1/1.6. La disolución de sosa (CAS 1310-73-2) fue realizada con lentejas de hidróxido de sodio comprado a Merck en una presentación de un kilogramo, su peso molecular es de 40.00 g/mol con un punto de fusión de 318 °C. La mezcla de los ácidos contiene ácido acético, ácido fosfórico y ácido bórico todos en una concentración de 0.04 M. El ácido acético se utilizó el mismo que el usado en el buffer pH = 5.6 solo se adecuó a la concentración requerida en este caso, basando los cálculos en la relación $C_1V_1 = C_2V_2$, la disolución de ácido fosfórico H_3PO_4 (CAS 7664-38-2) se realizó a partir del ácido concentrado el cual fue comprado en una presentación de 4 L a J. T. Baker, su densidad es de 1.685 g/mL, tiene un peso molecular de 98.00 g/mol y su punto de ebullición es de 158 °C. La disolución de ácido bórico H_3BO_3 (CAS 10043-35-3) se realizó a partir del ácido concentrado, el cual se obtuvo en una presentación de 500 g del proveedor J. T. Baker, tiene un peso molecular de 61.83 g/mol y su punto de ebullición es de 160 °C, con una pureza del 99.5%.

Zincon (CAS 62625-22-3) – Es un compuesto que participa como indicador metalocrómico, es decir, un colorante que forma con el ión metálico complejos de color diferente al del indicador no acomplejado, este solo se forma dentro de un intervalo de concentración de los iones metálicos. Se realiza una disolución 2.8×10^{-3} M la cual contiene 4.5 mL de hidróxido de sodio (0.2 M) antes descrito. Posteriormente se hace una dilución 2/5 para tener la concentración requerida. El zincon usado proviene de Fluka Analytical se obtuvo en una presentación de cinco gramos, tiene un peso molecular de 462.41 g/mol.

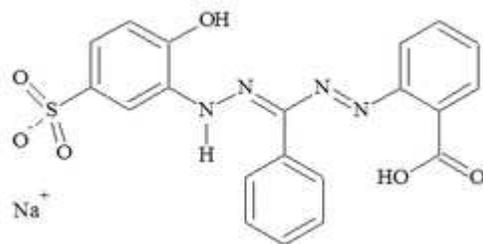


Figura 43. Estructura plana de la sal de zincon monosódico.

5.2 Equipos utilizados.

Durante la experimentación se usaron distintos equipos para la obtención de los resultados, estos equipos nos permitieron realizar la síntesis y la medición de la inmovilización de iones metálicos en cuestión.

Espectrofotómetro ultravioleta visible – El equipo utilizado es de la marca VARIAN modelo Cary 100, el cual tiene la capacidad de medición de dos muestras al mismo tiempo, es decir se puede hacer la resta entre blanco y la muestra problema in situ.



Figura 44. Espectrofotómetro de UV-Visible utilizado.

Medición del pH – El pH se midió en un equipo de HANNA instruments modelo HI 4212 con un electrodo de Ag/AgCl. Cuenta con una resolución de 0.001 pH y con una exactitud de ± 0.002 pH. El electrodo se encuentra inmerso en un electrolito de referencia (HI 7071) de cloruro de plata y cloruro de potasio 3.5 M.



Figura 45. Voltímetro utilizado para las mediciones de pH.

Irradiador GAMMABEAM 651-PT – Es un equipo que consta de celdas de ^{60}Co protegido por una alberca de agua como blindaje para evitar la exposición de la radiación, esta es tratada y recirculada mediante el uso de resinas iónicas, la instalación cuenta con muros de concreto reforzado con óxido de bario de 75 cm de diámetro.

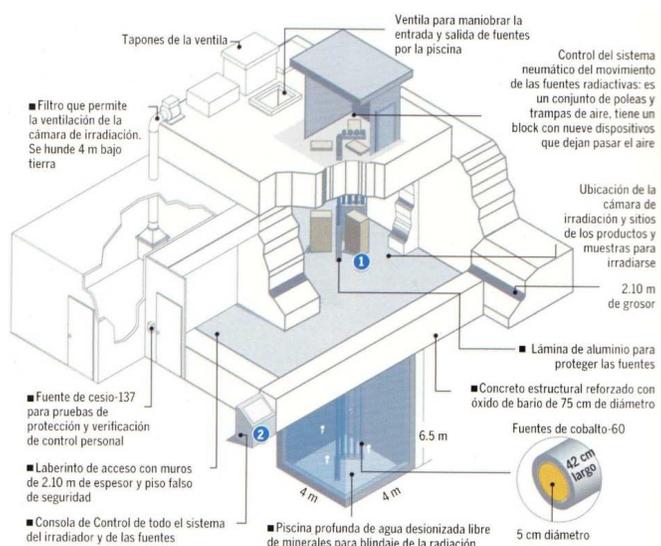


Figura 46. Esquema del irradiador GAMMABEAM 651-PT

5.3 Síntesis del sistema [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP.

El sistema [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP se sintetizó en tres pasos, en cada uno de estos se modificó la estructura inicial de la matriz polimérica (PP), generando vía el uso de rayos gamma una gran producción de radicales.

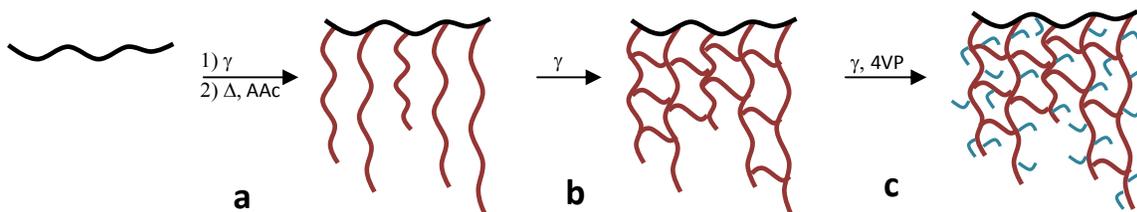


Figura 47. Esquema de síntesis del sistema [PP-g-(net-PAAc)]-g-P4VP. • Polipropileno (PP) • Polí(ácido acrílico) (PAAc) • Polí(4-vinilpiridina) (P4VP).

El primer paso **a** se realiza en dos etapas, mediante el método de preirradiación oxidativa, iniciando con la irradiación de rayos gamma sobre una película de polipropileno para la generación de peróxidos e hidroperóxidos.

En la segunda parte **b** se realiza la reticulación del PAAc injertado en el polipropileno, formando una red polimérica tridimensional, logrando esto mediante el uso de rayos gamma.

En la tercera sección **c** de la síntesis, se realiza el injerto tipo peine, mediante el método de irradiación directa del sistema polimérico obtenido anteriormente y la solución de 4VP, vía rayos gamma.

En estos tres pasos se encuentra involucrado el uso de rayos gamma que se producen a partir del decaimiento del ^{60}Co , irradiador GAMMABEAM 651-PT localizado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. La dosimetría fue realizada mediante el método Fricke modificado, en el cual se mide la oxidación del hierro y del cobre usando un equipo de espectrofotometría de UV-Visible a una $\lambda = 304$ con una $G(\text{Fe}^{3+}) 15.5 \pm 0.5$.

5.3.1 Síntesis del copolímero de injerto PP-g-PAAc.

La obtención del copolímero se realiza en dos pasos fundamentales, la generación de peróxidos e hidroperóxidos en la matriz polimérica (PP) mediante su irradiación en presencia de aire y el injerto del ácido acrílico en la película de polipropileno.

En el primer paso el rollo de polipropileno se corta en una serie de películas de tamaño estándar (1.2 x 4 cm), éstas se lavan con metanol para quitar posibles impurezas, una vez limpias se secan evaporando el metanol mediante el uso de un desecador al vacío. Las películas se pesan y se colocan en un tubo de ensayo (2/tubo) y con la ayuda de un tubo de vidrio se realizan ampollitas usando la técnica de vidrio soplado, éstas no deben ser selladas y deben estar en atmósfera de oxígeno (aire), se mandan a irradiar a una razón de dosis de $I = 5.81$ kGy/h con una dosis de 10 kGy, una vez irradiadas es necesario colocar las películas bajo refrigeración ya que los peróxidos e hidroperóxidos generados empiezan a reaccionar, es por esto que una variable muy sensible es el tiempo en que se demora en hacer el siguiente paso de la síntesis.

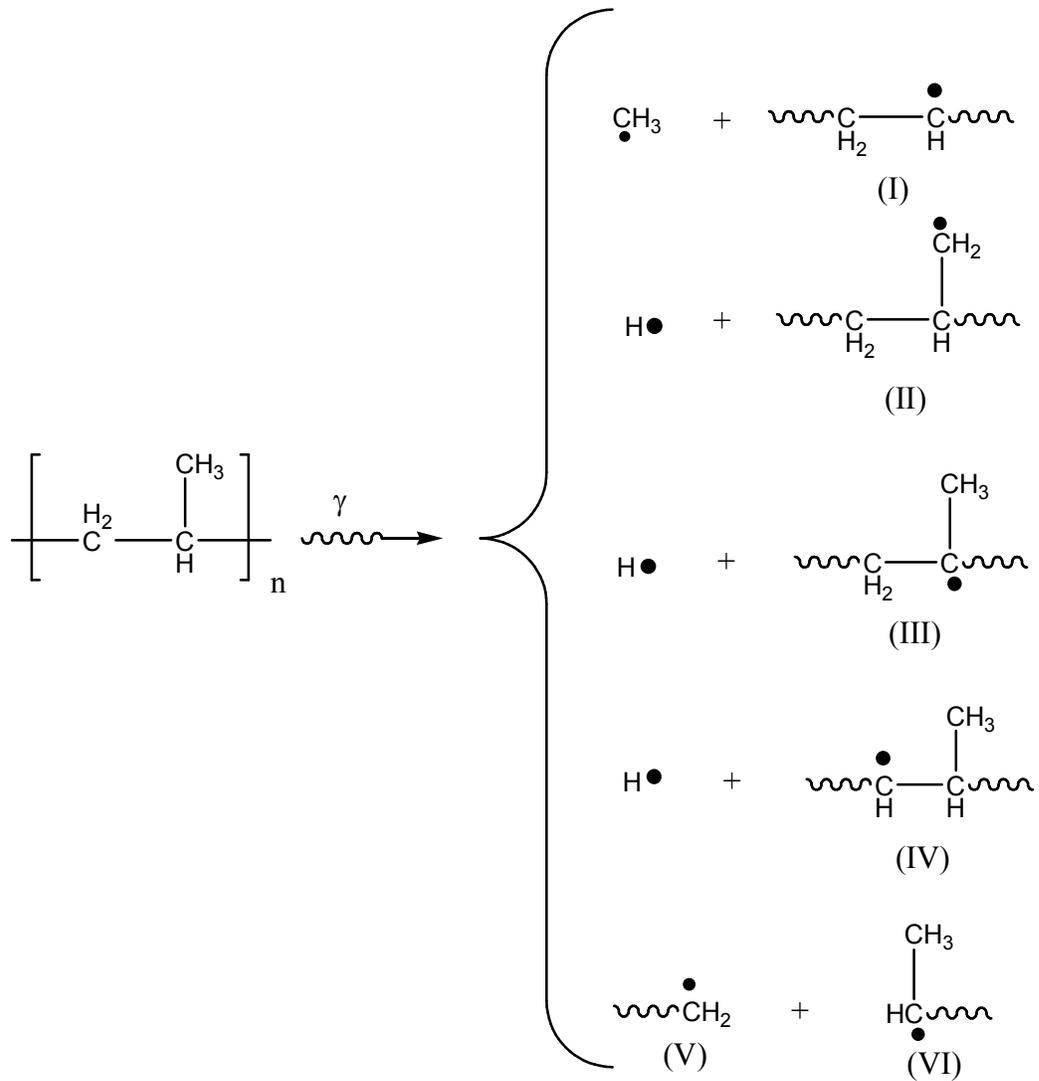


Figura 48. Posibles especies radicalarias formadas en el PP al irradiarlo con rayos gamma.

Al irradiar con rayos gamma el polipropileno, se produce una molécula activada PP* la cual se desactiva por el rompimiento homolítico de los enlaces generando radicales libres.

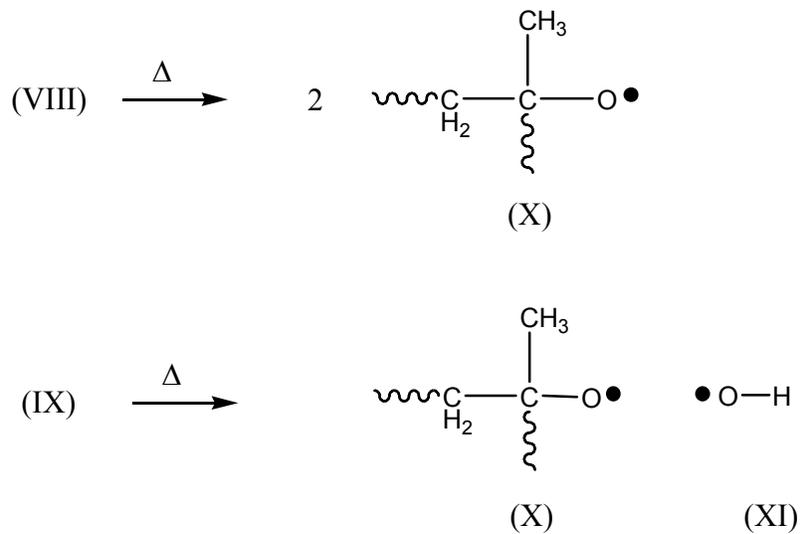


Figura 50. Ruptura de peróxidos e hidroperóxidos por acción térmica en el polipropileno (iniciación).

El aumento de la temperatura provoca la ruptura homolítica de los peróxidos e hidroperóxidos que se encuentran en el polipropileno, generando dos distintos tipos de radicales (X y XI).

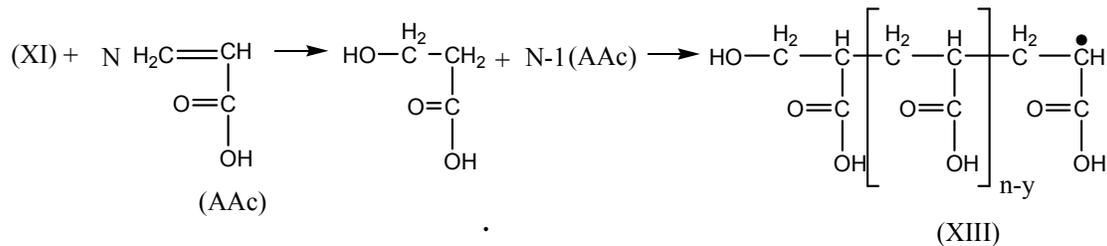
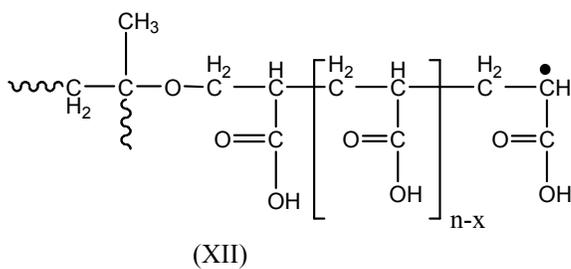
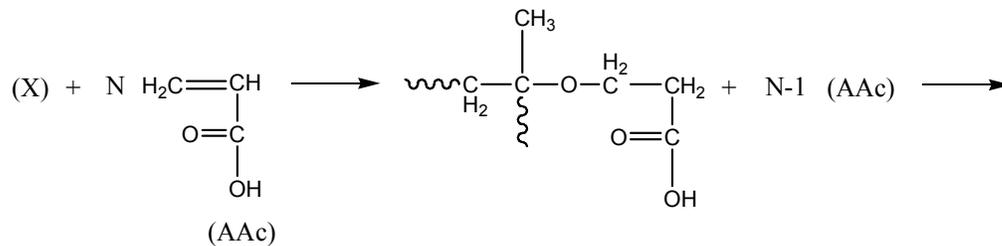


Figura 51. Injerto de AAc en el polipropileno y la formación de homopolímero (propagación).

Se produce el injerto y entra en función el tiempo de reacción ya que de eso dependerá la longitud de las cadenas de polímero injertado, en ésta sección se da la propagación de la polimerización, se producen dos productos; uno es el copolímero de injerto PP-g-AAc (XII) y el otro es el homopolímero PAAc (XIII). Dado que el homopolímero es una impureza, se prefiere la generación de peróxidos y no la de hidroperóxidos, para evitar en lo posible la formación de éste. En esta parte el radical que se observa (X o XI) reacciona con la doble ligadura presente en el AAc ($C_2=C_3$) formando un enlace entre el carbono y oxígeno generando un éter, con esta reacción se forma un radical en el C_2 , el cual reacciona con el C_3 de otra molécula generando un radical en el C_2 de ésta y así sucesivamente reaccionando con n números de moléculas de ácido acrílico formando XII y XIII.

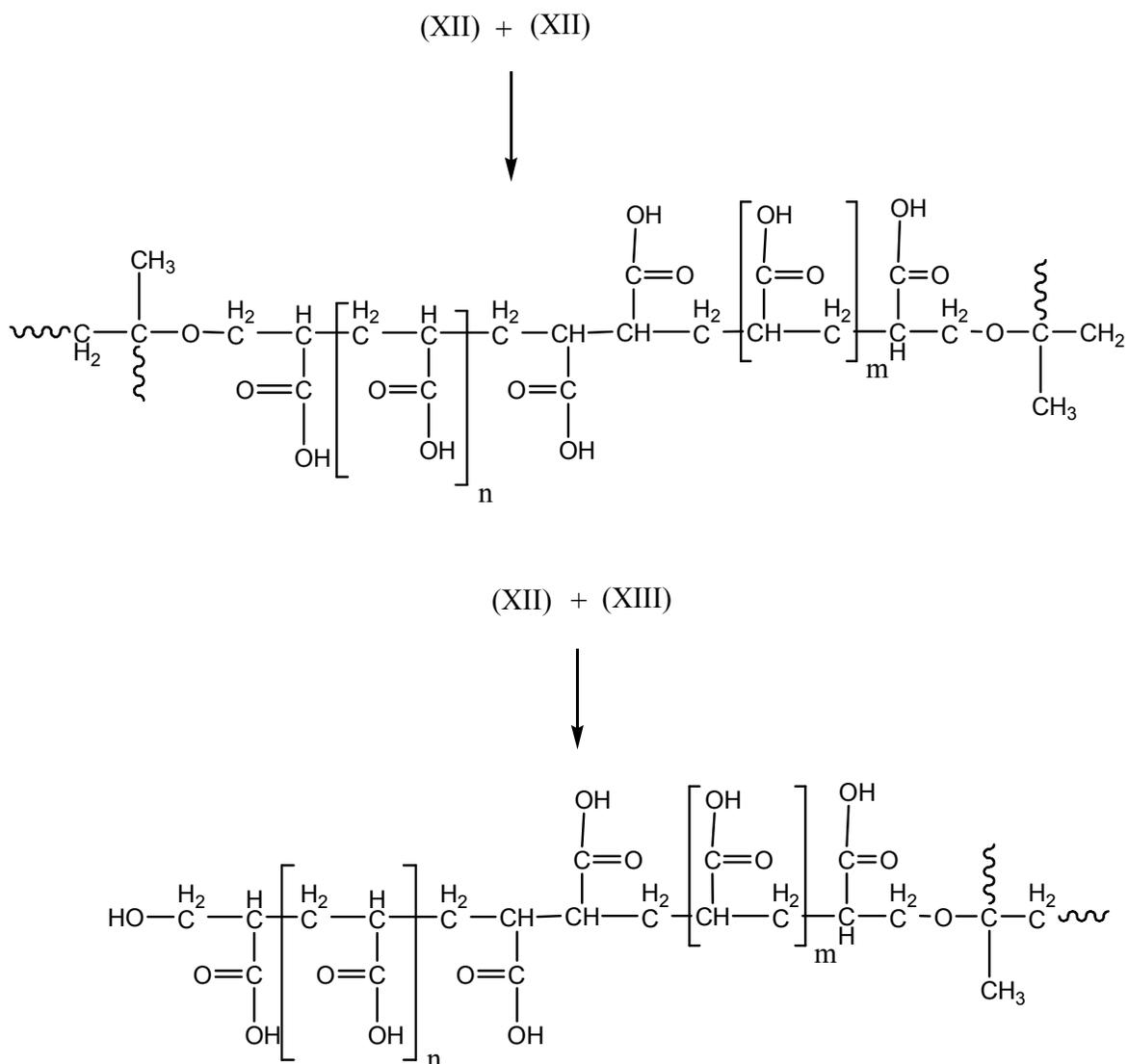


Figura 52. Reacciones de terminación más comunes en PP-g-PAAc.

La terminación de la reacción puede ser por dos caminos principales, que consisten en la unión de dos radicales libres (recombinación), o mediante transferencia de hidrógeno formando una doble ligadura en uno de los macroradicales.

Las ampollitas se sacan del baño maría, se rompen y las películas se colocan en agua para eliminar el ácido acrílico que no haya reaccionado y el homopolímero que se haya formado, se realizan dos lavados con agua en agitación constante por medio día y uno final con metanol. Al finalizar estos, se toman las películas y se evapora el alcohol excedente mediante el uso del desecador a vacío. Una vez que se encuentran completamente secas se obtiene el porcentaje de injerto mediante la siguiente fórmula.

$$\%_{\text{peso injerto de monomero}} = \frac{P_f - P_i}{P_i} (100)$$

Ecuación 14. Obtención del porcentaje en peso de injerto de un monómero.

El porcentaje en peso del injerto del ácido acrílico se obtiene de forma gravimétrica, donde P_i es el peso inicial de la película de polipropileno y P_f es el peso final de la película una vez ya injertada.

5.3.2 Reticulación del ácido acrílico injertado PP-g-(net-PAAc).

El entrecruzamiento que se desea hacer para lograr la reticulación del ácido acrílico en el sistema, se realiza en un solo paso usando como iniciador de radicales libres la radiación gamma.

El proceso inicia con la formación de nuevas ampollitas de vidrio PYREX utilizando un tubo de ensayo y un tubo de vidrio. Se colocan en éstas las películas de polipropileno ya injertadas con ácido acrílico, a las cuales se les añade siete mL de agua bidestilada cubriendo así las películas por completo, posteriormente se evacua el oxígeno burbujeando argón dentro de la ampollita por aproximadamente veinte minutos. Las ampollitas se sellan en atmosfera inerte, después se irradian a una razón de dosis $I = 5.79$ con una dosis de 20 kGy.

En este proceso se forman radicales en ambos polímeros, es decir, en el ácido acrílico y en el polipropileno, pero la cantidad de radicales que se forman en el PP es muy poca ya que su dosis de inicio de formación de gel es demasiado alta comparada con la utilizada, dado por lo cual no interviene las reacciones de entrecruzamiento del polipropileno consigo mismo ni con las cadenas de poli(ácido acrílico). En el medio de reacción mayoritariamente participa el agua y el poli(ácido acrílico).

El agua es muy importante ya que es la responsable de que la reticulación ocurra, pero también debemos tener en cuenta el pH de la solución ya que de esta depende la formación de algunos radicales pKa del ácido acrílico es de 4.25, por lo que el medio es ácido.

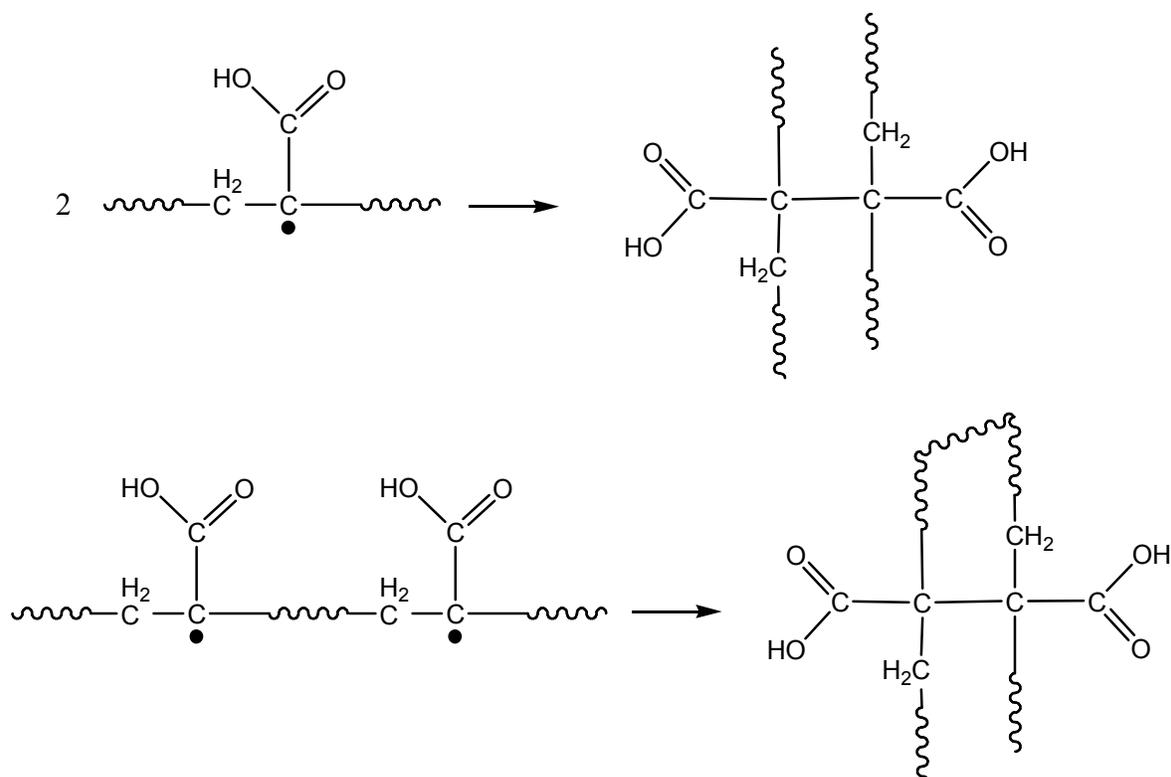


Figura 55. Esquema de reacción de reticulación del PAAc.

Para que la reticulación se dé, es necesario que exista una recombinación de los radicales libres, ya sea de forma intramolecular o intermolecular, es decir que se unan los radicales libres existentes en una misma cadena de PAAc ya injertada o la formación de estos enlaces covalentes entre distintas cadenas, esto genera la formación de una estructura tridimensional (gel).

Posteriormente las ampollitas se rompen y se extraen las películas, estas se colocan en un frasco con agua en agitación para eliminar las impurezas durante un día, posteriormente se colocan por media hora en metanol con agitación constante. Finalmente las películas se colocan en un desecador al vacío para eliminar el metanol evaporándolo, cuando estén completamente secas se almacenan.

5.3.3 Injerto de 4VP en las películas de PP injertadas con ácido acrílico PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.

Éste injerto es denominado tipo peine por qué son pequeñas cadenas de un polímero injertadas en un gel, esto hace que el sistema polimérico adquiera nuevas propiedades, como son, la rapidez de respuesta, el hinchamiento, la inmovilización de iones, mejores propiedades mecánicas entre otras.

Por principio de cuentas la película se pesa, ya que éste dato nos servirá para obtener el % de injerto. La reacción que se realiza se basa en el método directo, el cual consiste en colocar las

películas en una disolución del monómero e irradiar con rayos gamma, esto se realizó de la siguiente manera. Primero las películas de polipropileno las cuales se encuentran injertadas con ácido acrílico y reticuladas se pesan, se colocan en tubos de ensayo las cuales con ayuda de un tubo de vidrio se forman ampollas (vidrio PYREX), a éstas se les agrega siete mililitros de una disolución 4VP/tolueno 1:1 la cual deberá ser reciente para evitar la oxidación de la piridina, la reacción requiere que no haya oxígeno en el medio de reacción, por lo cual, se burbujea por veinte minutos con un gas inerte en este caso argón, lo que provoca la evacuación del oxígeno del medio. Las ampollas son selladas para que se mantengan en atmosfera inerte, éstas se irradian a una razón dosis I=5.79 kGy/h con una dosis 10 kGy.

Cuando el sistema se encuentra bajo radiación gamma, se forman radicales libres en el polipropileno, en el poli(ácido acrílico) y en la 4-vinilpiridina, por lo cual se puede injertar la 4VP en las cadenas de PAAc o en el polipropileno, pero también se puede generar homopolímero (no deseado), por éste motivo es muy importante el disolvente que se utilice. El rendimiento radioquímico nos indica que es mayor la producción de radicales en la 4VP, posteriormente en el PAAc y finalmente en el polipropileno.

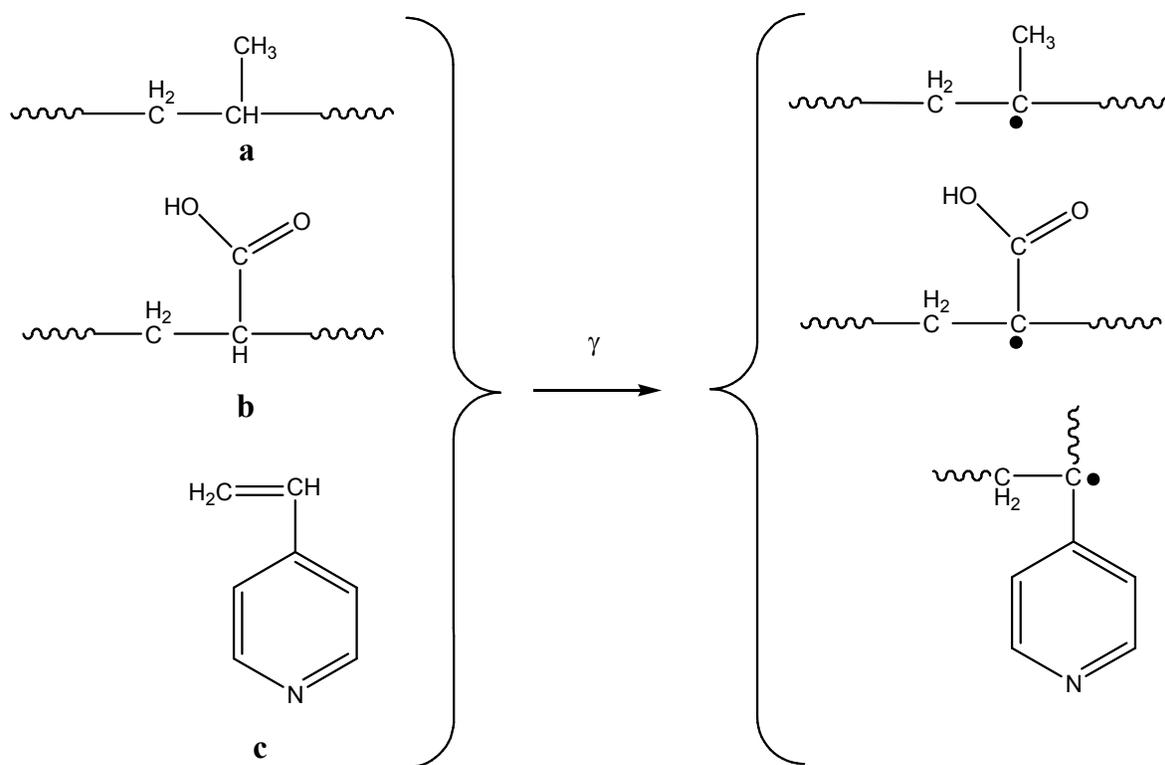


Figura 56. Formación de radicales libres de las especies encontradas en el sistema PP-g-(net-PAAc) con 4VP (iniciación); a) polipropileno; b) poli(ácido acrílico); c) 4-vinilpiridina.

Las moléculas excitadas por la radiación gamma, liberan el exceso de energía al romperse homolíticamente, entre más sustituido está el carbono el enlace C-H es más lábil, en el caso de la

4VP podemos ver que ocurre una deslocalización del radical en el anillo aromático, si ésta no se injerta produce cadenas de homopolímero lo cual no es deseado.

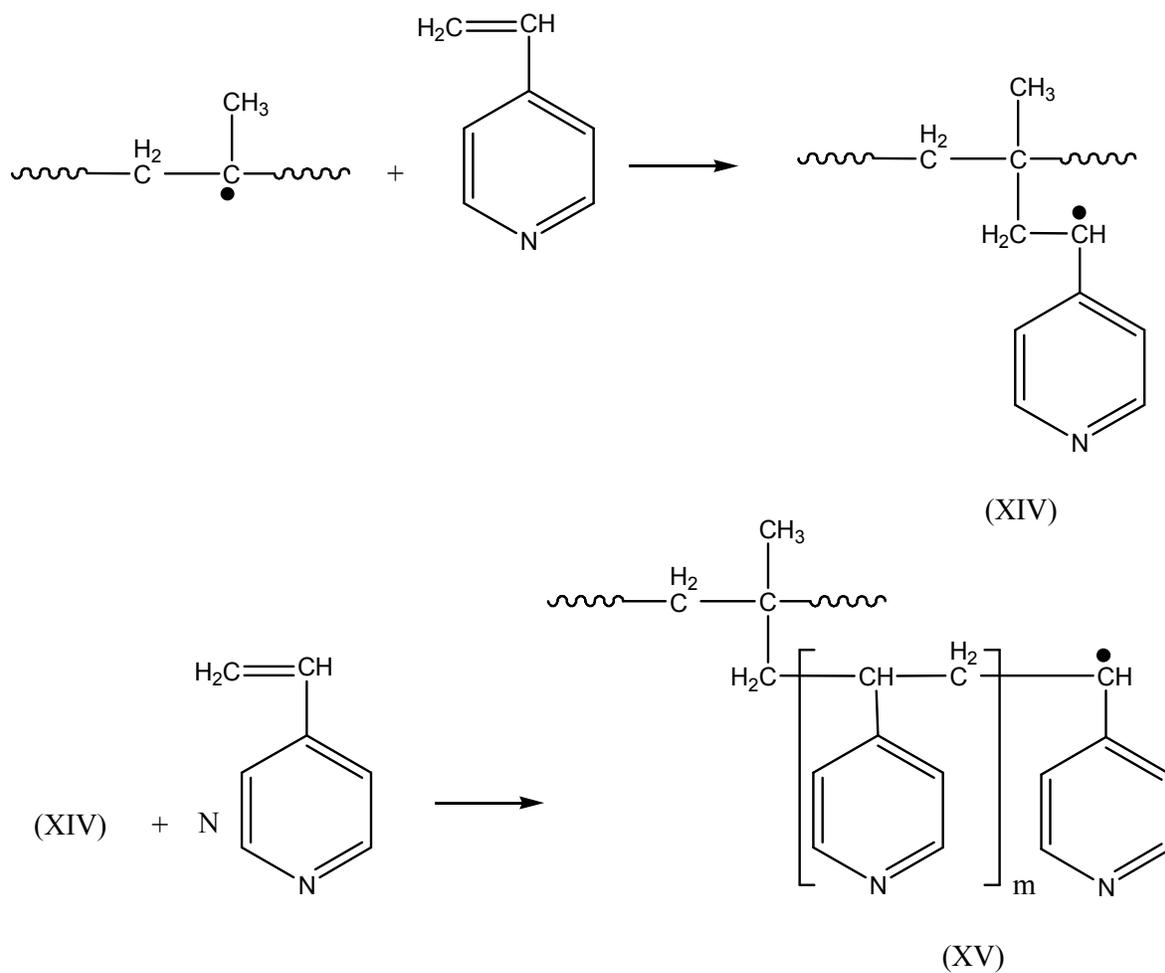


Figura 57. Reacción de propagación del injerto de 4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) en el polipropileno.

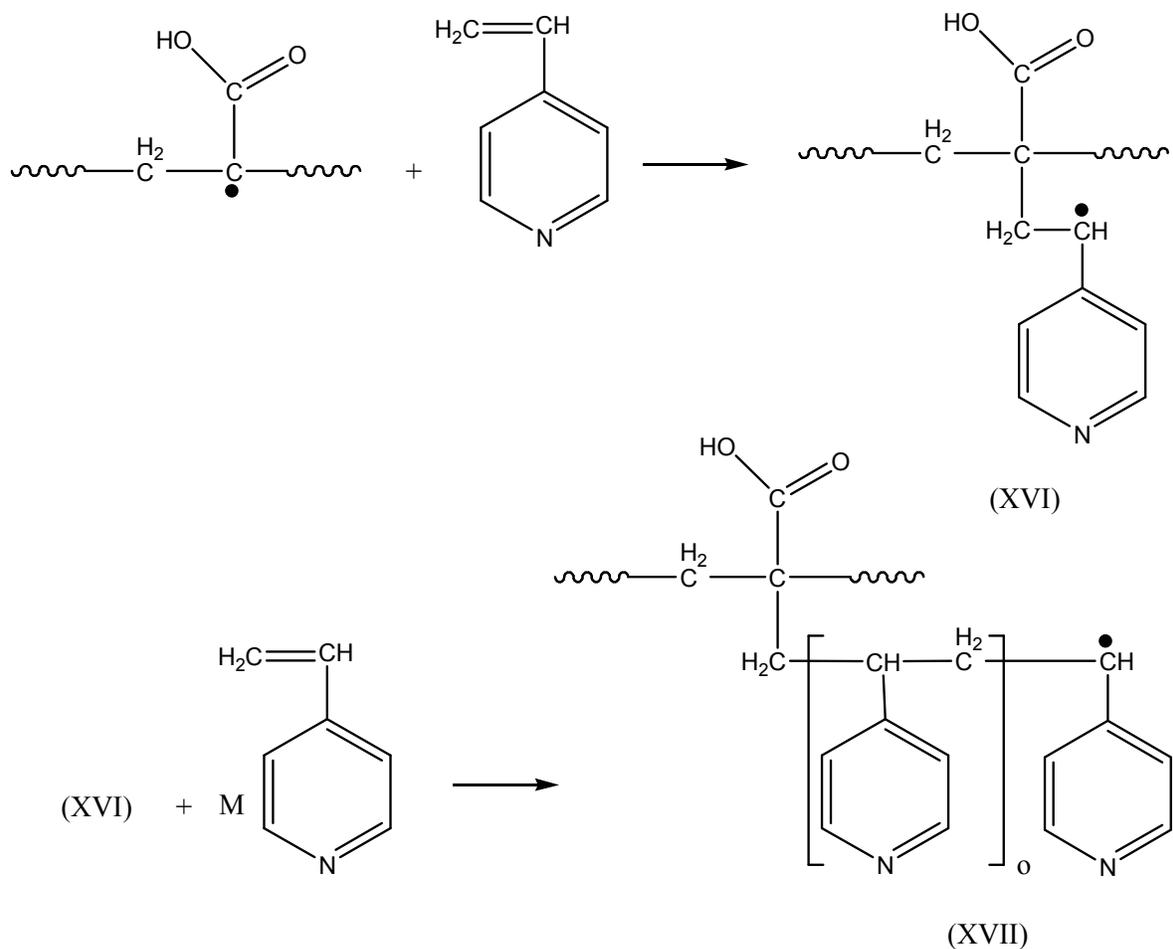


Figura 58. Reacción de propagación del injerto de 4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) en el poli(ácido acrílico).

El nivel de propagación nos indicará que tan grandes son éstas cadenas de injerto, éste es un proceso aleatorio, en la cual no se tiene control sobre la polidiversidad de las cadenas de injerto de 4VP.

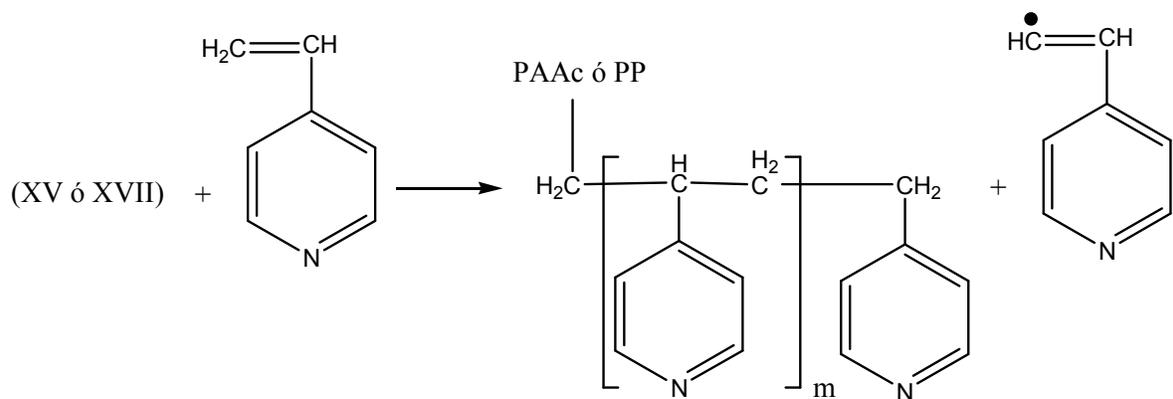


Figura 59. Terminación de la reacción de injerto de P4VP en el sistema PP-g-(net-PAAc) por transferencia de radicales.

La reacción de terminación se puede dar de muchas maneras, pero la más común es la transferencia de radicales, en la cual el radical que se forma en una nueva molécula de 4VP puede iniciar otra reacción de polimerización hasta recombinarse y terminar el proceso.

Para terminar se rompen las ampollitas y las películas se colocan en agua para eliminar lo que no haya reaccionado y el homopolímero que se haya formado, se realizan dos lavados con agua en agitación constante por medio día y uno final con metanol. Después se toman las películas y se secan en un desecador a vacío. Cuando se encuentran a peso constante se obtiene el porcentaje de injerto de forma gravimétrica mediante la ecuación 14.

5.4 Síntesis del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.

Éste sistema se sintetizó en dos pasos, los cuales se ilustran a continuación, en éstos se modifica la estructura del sistema vía el uso de rayos gamma generando un gran número de radicales.

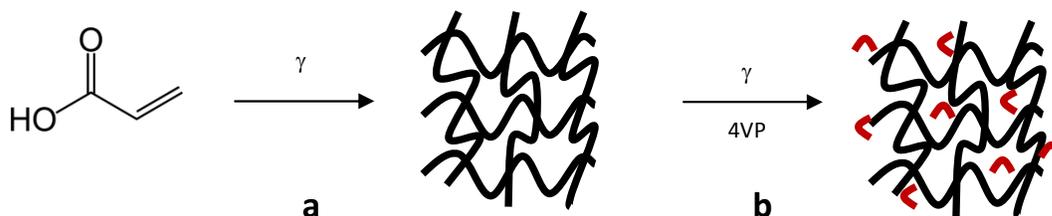


Figura 60. Esquema de síntesis del sistema (net-PAAc)-g-4VP; •Poli(ácido acrílico)
• Poli(4-vinilpiridina)

En el paso **a** se expone al ácido acrílico en solución acuosa a la radiación gamma y ocurren dos fenómenos, la polimerización de ácido acrílico a PAAc y la reticulación del mismo, es decir, la formación de una red tridimensional polimérica de ácido acrílico, obteniéndose así un hidrogel, las propiedades mecánicas dependerán de la dosis de irradiación que el sistema absorba ya que esto determina el nivel de entrecruzamiento que presente nuestro sistema.

En el segundo paso **b** se produce el injerto tipo peine, mediante la generación de radicales libres producidos por la excitación del polímero y el monómero mediante el uso de rayos gamma.

Cada uno de estos pasos de síntesis involucra el uso de rayos gamma, los cuales se producen a partir de barras de ^{60}Co , que se encuentran en el irradiador GAMMABEAM 651-PT localizado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

5.4.1 Síntesis del hidrogel de ácido acrílico. net-PAAc

En este paso ocurren dos fenómenos la polimerización del ácido acrílico y la formación de una red tridimensional del mismo, es muy importante para la formación de éste sistema la acción del

disolvente, en este caso el agua ya que va a actuar como el iniciador de la polimerización, el entrecruzamiento que se da del polímero es la razón de que se tenga un gel como producto.

En éste caso para realizar los hidrogeles se realizan ampolletas de vidrio para la irradiación del AAC con vidrio PYREX (3.5 mm de diámetro) de una longitud de 30 cm, estos se sellan por un extremo y se introduce en la ampolleta de vidrio 3 mL de una disolución de AAC/H₂O 1:1. En el proceso de irradiación es importante la ausencia de oxígeno, por lo cual estos tubos con sumo cuidado y controlando la presión del gas, se les burbujea argón para evacuar el oxígeno presente en la disolución, una vez que estuvieron en constante intercambio gaseoso por veinte minutos se procede a sellar el otro extremo del tubo.

Las ampolletas que se encuentran en atmosfera inerte se irradian a una razón de dosis $I = 5.79$ con diferentes dosis a 8, 10 y 15 kGy.

En este paso es de suma importancia la acción del agua, la cual va a formar radicales libres que serán los iniciadores de la reacción de polimerización del ácido acrílico y de la reticulación del mismo. (Ver figura 53).

La reacción consta de la polimerización y la reticulación, en estas dos el proceso se da vía radicales libres, es decir, la iniciación (formación de radicales en el agua), la propagación y la terminación de la misma.

observándose como si fuese un peine donde el soporte de éste es el PAAc y las ramificaciones (dientes) son la P4VP.

Este paso contiene ciertas diferencias con el injerto de 4VP que se realiza en el sistema PP-g-(net-PAAc), ya que el hidrogel se coloca por dos horas en siete mililitros de una disolución de 4VP/tolueno 1:1. Pasando éste lapso de tiempo se extraen los geles y se colocan separados en tubos de vidrio PYREX esmerilados los cuales se les adapta un tubo esmerilado, para hacer la función de ampolleta, la reacción debe ser en ausencia de oxígeno, dado por lo cual se evacua el mismo, gracias a un flujo de argón, el cual se burbujea por veinte minutos, para evitar que el oxígeno ingrese a este dispositivo se sella el tubo de vidrio y se manda a irradiar a una razón dosis $I=5.79$ kGy/h con una dosis 10 kGy. (Ver figuras 56, 57, 58 y 59).

Una vez que se irradiaron los geles se retiran de la ampolleta y para su purificación se extraen usando dimetilformamida, ésta se retira y los geles se colocan en agitación constante en metanol por un día, al finalizar el periodo los geles son secados en el desecador a vacío, una vez que se tiene todo el disolvente evaporado, es decir, el gel se encuentra en peso constante, se toma la medición del mismo y vía gravimétrica se obtiene el porcentaje de injerto. (Ver ecuación 14).

5.5 Obtención del hinchamiento límite de los hidrogeles sintetizados.

El hinchamiento es una de las características de los hidrogeles, se observa cuando son colocados en algún solvente; si el polímero es lineal presenta un hinchamiento ilimitado, dando lugar a la disolución del mismo, pero si se encuentran reticulados (hidrogeles) se tiene un hinchamiento límite, éste se presenta por el aumento de volumen que el polímero experimenta, el cual es inversamente proporcional a la densidad de reticulación y es altamente dependiente tanto de la temperatura como del tipo de disolvente.

Se realizaron experimentos para obtener el tiempo en que tarda en llegar al equilibrio cada uno de los sistemas, se realizaron en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP muestra que fueron reticuladas a distinta dosis de irradiación (8, 10, 15 kGy). Mientras que en el otro sistema se realizaron pruebas de hinchamiento con distinto porcentaje de injerto de AAc y comparando el hinchamiento en las distintas arquitecturas obtenidas de acuerdo a los pasos de síntesis del sistema.

El proceso se realizó de la siguiente manera, se seleccionaron los hidrogeles a los cuales se les realizó ésta caracterización acorde a lo antes mencionado. Las películas y los geles se pesaron para obtener un peso inicial, posteriormente estas se sumergieron en frascos con agua cerrados, éstos deben estar en un baño de agua a temperatura constante para evitar diferencias por la acción de la temperatura. Cada cierto tiempo (5, 10, 15, 20, 30, 60, min, ... , hrs, ..., días) las películas y los geles se retiran de los frascos, se les limpia el agua excedente de la superficie de los polímeros, se pesan y se vuelven a sumergir en el frasco con agua, este proceso se repite varias veces hasta observar un peso constante, lo que significa que la película o el gel ha llegado al equilibrio (hinchamiento límite).

El hinchamiento límite se obtiene cuando el peso del polímero sumergido no cambia conforme pasa el tiempo. Este se obtiene en porcentaje de la siguiente manera.

$$\% \text{ hinchamiento}_n = \frac{P_{fn} - P_i}{P_i} (100)$$

Ecuación 15. Obtención del porcentaje de hinchamiento.

Donde P_i es el peso inicial del polímero (constante), P_f es el peso final del polímero.

Al ser P_f nuestra única variable, es la que determina los cambios en el porcentaje de hinchamiento, dado por lo cual, si esta se mantiene constante también se mantendrá el porcentaje de hinchamiento constante, cuando esto sucede contra el tiempo (recta paralela a las abscisas), encontramos el hinchamiento límite.

Una vez que se tienen los resultados de caracterización, se puede obtener el grado de entrecruzamiento existente en el sistema. Para volverse a utilizar estos polímeros son secados en un desecador a vacío.

5.6 Determinación de la curva de calibración para inmovilización de iones metálicos.

Para poder determinar en nuestras muestras problema la cantidad de iones cobre o zinc que se inmovilizan, es necesario hacer una curva de calibración, la cual nos dará una referencia de respuesta de nuestro sistema, ésta se realiza con muestras las cuales contienen una cantidad conocida de iones zinc o cobre. Es importante establecer de manera adecuada un margen en el cual se va a leer nuestra muestra problema, de ahí se obtiene las cantidades conocidas con las cuales se hará la curva de calibración.

Tiene como fin primordial la obtención de la pendiente que nos genera la linealidad de las mediciones realizadas cuando aumentamos o disminuimos la cantidad de iones metálicos, con el fin de poder conocer la incógnita que se genera en el momento que se realice la medición de la muestra problema, en este caso se obtiene una relación entre la concentración de iones metálicos (Zn^{2+} o Cu^{2+}) y la absorbancia medida en un espectrómetro UV-Vis. Previamente a encontrar ésta pendiente se debe encontrar el máximo de absorbancia que se produce al realizar un barrido de longitudes de onda sobre las muestras. Al tener la absorbancia en el punto máximo de las distintas muestras podemos realizar una aproximación por mínimos cuadrados y así obtener la ecuación de la recta que mejor se adecue a la secuencia de puntos encontrados. Recordando que cuando se tenga nuestra curva de calibración entre mayor sea la pendiente menor será el error que se tenga y que la correlación lineal de la misma debe ser muy cercana a la unidad.

Al utilizar un colorante metalocrómico es necesario conocer las propiedades de éste, aunadas a las propiedades de cada uno de los iones, algunas de éstas se muestran a continuación ya que es de suma importancia los equilibrios que se producen principalmente con el agua, es decir, al ser sales

metálicas la formación de hidróxidos forma una parte fundamental en el proceso, queriendo decir así, que es preferible abatir la formación de complejos hidróxidos y favorecer de manera importante la formación del complejo [Zincon-M²⁺].

Tabla 4. Constantes de formación de complejos metálicos.

Hidróxido	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄
Cobre ²⁺	7.00	13.68	17.00	18.50
Zinc ²⁺	4.40	11.30	14.14	17.66

En la formación del complejo del metal con el zincon es muy importante el pH, ya que es punto importante para encontrar el máximo de absorción según el metal que estemos acomplejando. De la información obtenida de J. Ghasemi et al. / Analytica Chimica Acta 487 (2003) 183, podemos decir que el complejo que se realiza con cobre se puede leer con una máxima absorción en el espectro del ultravioleta cuando los valores de pH son entre de 5 a 6, mientras que para el complejo generado con zinc es distinto ya que se observa que el valor de pH debe encontrarse entre 9 y 10.

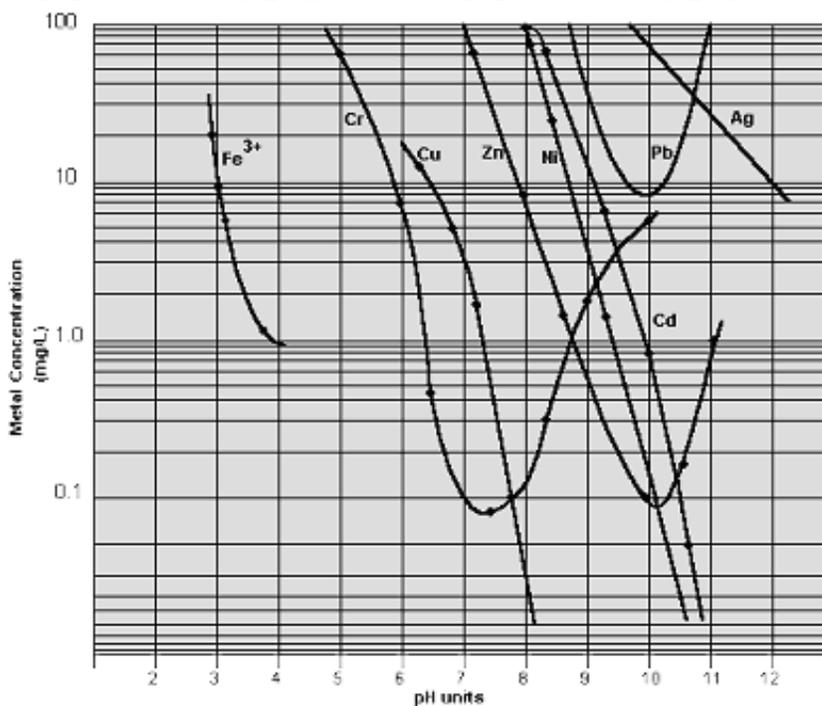


Figura 62. Gráfico de precipitación de hidróxidos metálicos de acuerdo al pH.

En la gráfica anterior (ACS medio ambiente) podemos ver el pH de precipitación de los hidróxidos de zinc y de cobre, el cual nos sirve para establecer los lineamientos para tener una buena lectura tanto en nuestra curva de calibración como en las muestras problema que utilizemos.

5.6.1 Curva de calibración [Zincon-Zn].

Teniendo todo los datos proporcionados, especialmente del pH, se busca favorecer la formación del siguiente complejo.

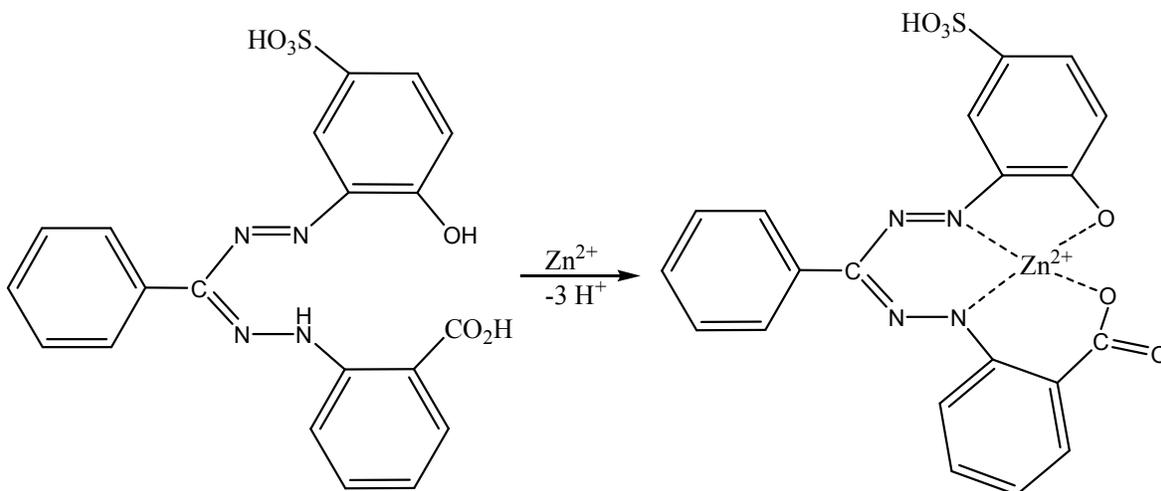


Figura 63. Complejo formado [Zincon-Zn].

Debido a que el pH es de suma importancia, es necesario la acción de un Buffer, pero también es preferible tener cierta cantidad de disolvente en el cual se puedan dar estos intercambios ácido-base y podamos alcanzar la pérdida de estos tres protones (Sâbel et al., 2010).

La curva de calibración consistió en la preparación de disoluciones en cinco matraces aforados de 10 mL los cuales contienen cinco distintas concentraciones de sulfato de zinc heptahidratado, los pasos a seguir fueron; primero es necesario tener matraces perfectamente limpios y secos a los cuales se les añade 5 mL de la disolución de zincon ($1.1 \times 10^{-3} \text{M}$), los siguientes 2 mL se reparten en agua y en la disolución de iones Zn^{2+} que se encuentra a una concentración de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, finalmente se agrega el buffer de pH= 8.4 hasta llegar al aforo.

Tabla 5. Datos para la curva de calibración [Zincon-Zn].

Matraz de 10 mL.	1	2	3	4	5
H ₂ O (mL)	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0
Zn ²⁺ (mL)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0

Teniendo las cinco distintas concentraciones podemos tener una curva de calibración que va de la concentración nula aumentando 1×10^{-5} unidades molares hasta una concentración de $4 \times 10^{-5} \text{M}$, al igual obtenemos la longitud de onda donde se encuentra el máximo de absorbancia en el equipo de UV-Vis.

5.6.2 Curva de calibración [Zincon-Cu].

Para el cobre se deben de tomar las mismas consideraciones solo que son específicas para éste catión.

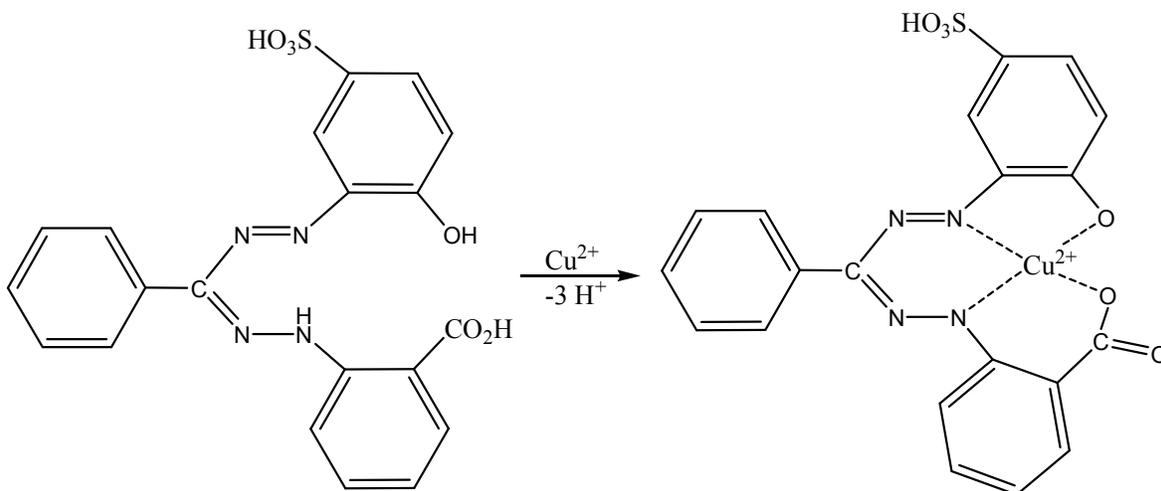


Figura 64. Formación del complejo [Zinconz-Cu]

Se utiliza un buffer para obtener el pH deseado y al igual se debe tener disolvente en el cual se den los intercambios ácido-base. La curva de calibración consistió en el mismo procedimiento que en la del zinc, es decir, la preparación de disoluciones de cinco matraces aforados de 10 mL que contengan cinco distintas concentraciones de nitrato de cobre 2.5 hidratado, los pasos a seguir fueron los siguientes; con matraces limpios y secos se añaden 5 mL de la disolución de zincon ($1.1 \times 10^{-3} \text{M}$), 2 mL más se reparten en agua y en la disolución de Cu^{2+} con una concentración de $1 \times 10^{-4} \text{M}$, finalmente se agrega el buffer de pH= 5.6 hasta llegar al aforo.

Tabla 6. Datos para la curva de calibración [Zincon-Cu].

Matraz de 10 mL.	1	2	3	4	5
H_2O (mL)	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0
Cu^{2+} (mL)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0

Con estas cinco concentraciones se obtiene una curva de calibración que inicia con una concentración nula y va aumentando 0.5×10^{-6} unidades molares hasta llegar finalmente a una concentración de $4 \times 10^{-5} \text{M}$, obteniendo de la misma forma la longitud de onda donde se encuentra el máximo de absorbancia.

5.7 Inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} .

El punto crucial de la investigación radica en la inmovilización de estos cationes metálicos, para poner a prueba los polímeros sintetizados se realiza el siguiente procedimiento: Se determinan los polímeros que se van a estudiar los cuales deben contar con distintas características, es decir, que cuenten con distintos porcentajes de injertos y diferentes niveles de entrecruzamiento, estos se sumergen en frascos los cuales contiene 10 mL de una disolución de concentración 0.1 M de alguno de los cationes ya sea Zn^{2+} o Cu^{2+} , posteriormente los frascos se sellan con parafilm para evitar cambios en la concentración y se dejan agitando por un tiempo determinado, al finalizar este lapso de tiempo se toma una alícuota de 1 mL de cada una de estas disoluciones.

La alícuota obtenida es diluida 1/1000 para que el resultado que se lea en el equipo UV-Vis este inmerso en la curva de calibración realizada para cada ión metálico. De esta disolución final se toma 1 mL y se acomplejan con el zincon de la siguiente manera.

Tabla 7. Datos para la inmovilización de iones metálicos.

Matraz aforado de 10 mL.	x	Matraz aforado de 10 mL	Y
Zincon $1.13 \times 10^{-3} \text{M}$ (mL)	5.0	Zincon $1.13 \times 10^{-3} \text{M}$ (mL)	5.0
H₂O (mL)	1.0	H₂O (mL)	1.0
$\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{M}$ (mL)	1.0	$\text{Zn}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{M}$ (mL)	1.0
Buffer pH=5.6	Aforo	Buffer pH=8.4	Aforo

Una vez que se tiene las distintas disoluciones son leídas en el equipo de UV-Vis a la longitud de onda donde se obtuvo el máximo de absorción.

5.7.1 Determinación del tiempo de retención máximo de los iones metálicos de las muestras sintetizadas.

Para que la eficiencia de nuestro polímero sea la máxima es necesario saber en qué momento la mayor cantidad de iones son inmovilizados en los polímeros, es decir, el tiempo transcurrido en el cual la matriz polimérica se encuentra saturada y ya no puede retener mayor cantidad de cationes cobre o zinc.

El procedimiento a seguir es muy similar a la inmovilización de los iones metálicos, pero las diferencias que se marcan son muy puntuales, ya que así se pueden obtener gráficas las cuales nos dirán cual es el tiempo óptimo de retención. Para lo cual se colocan tres polímeros de un sistema y tres del otro que contengan características distintas para poder tener una mejor estadística, dentro de distintos frascos se añaden 20 mL de una disolución de concentración 0.1 M de Zn^{2+} o Cu^{2+} , se dejan en agitación sellados por tiempos determinados, cuando se cumplen estos intervalos de tiempo se toma una alícuota de la disolución (1 mL) y se diluye 1/1000, de la cual se toma una alícuota final de 1 mL la cual se acompleja con el zincon, esta disolución se lee en el

equipo de UV-Vis y es así como se obtiene un resultado de absorbancia, el proceso se sigue realizando hasta no observar cambios significativos en ésta, en el momento en que se da este fenómeno es justo el punto donde encontramos la estabilidad del sistema.

Tabla 8. Datos para la obtención del tiempo máximo de retención.

Tiempo (h)	Abs.
0	0
4.75	a
7	b
10	c
12.5	d
24.5	e
34	f
48	g
72	h
120	i

Cuando existe alguna similitud en la medición de la absorbancia y se mantiene en el transcurso del tiempo, entonces obtenemos el tiempo optimo en el cual se deben sumergir los distintos sistemas poliméricos para tener la mayor eficiencia de retención, es decir, si **d** es similar a **e** y **e** es similar a **f** entonces encontramos la saturación de nuestro sistema, cuando colocamos los puntos en una gráfica, se localiza una meseta, y así se conoce en qué punto (tiempo) se debe realizar una lectura de inmovilización adecuada.

5.7.2 Medición de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Al tener los resultados de la absorción obtenida del equipo de UV-Vis, es necesario hacer una serie de cálculos para obtener la capacidad de inmovilización de iones Cu^{2+} e iones Zn^{2+} que son capaces de retener los polímeros. La lectura obtenida es la cantidad de iones metálicos que no adsorbió el polímero, es por eso, que se debe saber la cantidad inicial de iones que se tiene a estos se le resta el resultado leído por el equipo y obtenemos la cantidad de cationes que fue inmovilizada. Otro punto que se debe tener en cuenta que se realizaron una serie de diluciones, el cual es un factor muy importante.

$$R_e = \frac{M_i - \left(\frac{M_f}{D}\right)}{(M_p)}$$

Ecuación 16. Determinación de la inmovilización de iones metálicos.

Donde R_e es la cantidad de miligramos de iones metálicos inmovilizados por gramo de polímero (mg_M/g_p), D es el factor de dilución empleado, M_i son los miligramos iniciales del metal que se encuentran en la disolución, M_f son los miligramos obtenidos en la medición con el equipo de UV-Vis, y M_p es la cantidad de gramos que pesó el polímero en seco.

$$M_i = ([C])(V_i)(P.M.)$$

Ecuación 17. Obtención de la masa inicial de iones metálicos.

Donde $[C]$ es la concentración inicial, V_i es el volumen inicial y $P.M.$ es el peso molecular. Cuando se obtiene el resultado de esta ecuación podemos saber cuántos iones metálicos tenemos inicialmente.

$$M_f = \left(\frac{(Abs)}{(\varepsilon)(m)} \right) (V_i)(P.M.)$$

Ecuación 18. Obtención de la masa sobrenadante de los iones metálicos.

Donde Abs es el dato obtenido por el equipo de UV-Vis, ε es el coeficiente de absortividad molar, m es la pendiente obtenida de la curva de calibración. Esta ecuación nos permite saber cuántos iones metálicos no fueron adsorbidos por el polímero.

5.7.3 Desorción de los iones metálicos.

Los sistemas poliméricos sintetizados son pH sensibles, es decir, dado a sus grupos funcionales que contienen pueden permanecer en estado hinchado o colapsado, en el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP se presentan dos pH críticos los cuales son dependientes de la cantidad de injerto del PAAC y de la cantidad de injerto de P4VP, estos cambios de volumen se muestran en la siguiente gráfica (Lazo 2010).

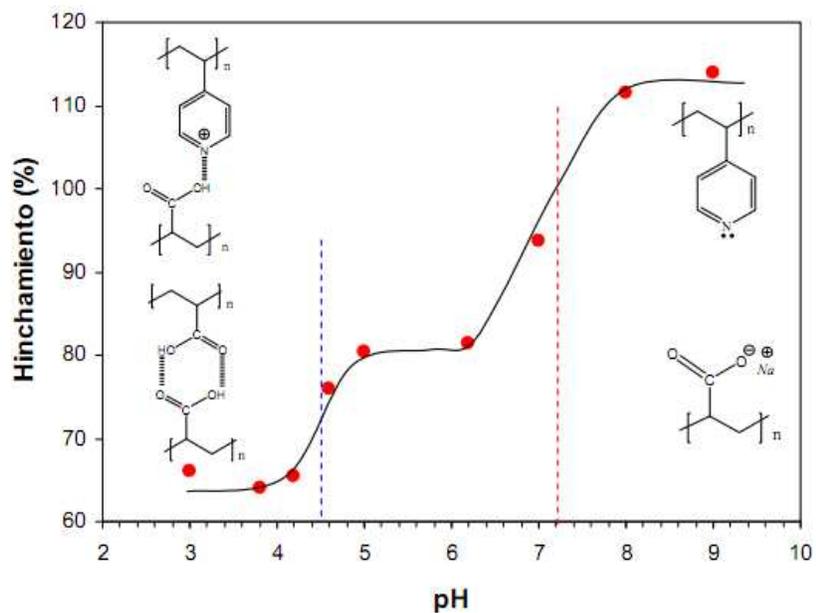


Figura 65. Gráfica de hinchamiento del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP dependiente del pH.

La gráfica presenta dos pH críticos uno a 4.5 y el otro alrededor de 7.2, esta gráfica es muy importante ya que nos habla del pH en que se puede retener mayor cantidad de cationes metálicos pero también nos dice a que pH ocurre la desorción de los mismos.

Para el sistema (net-PAAc)-g-P4VP sólo se tiene un pH crítico el cual es alrededor de 4.6 como podemos ver en la gráfica obtenida (Neri 2011).

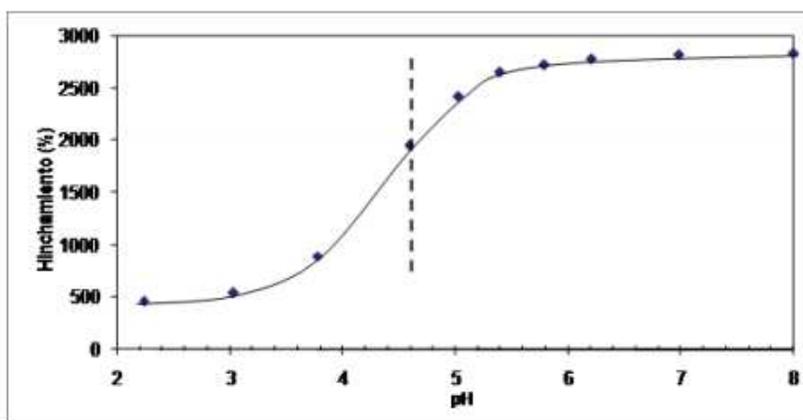


Figura 66. Gráfica de hinchamiento del sistema (net-PAAc)-g-P4VP dependiente del pH.

Con estas dos gráficas presentadas podemos realizar una buena desorción de los metales que se encuentren capturados en las matrices poliméricas, para poder realizar esto se toman estos polímeros y se colocan en una disolución de HCl y NaCl a un pH de 2, en agitación constante durante dos días, se extraen los polímeros y se dejan secando en un desecador al vacío,

posteriormente a la disolución se le incrementa el pH añadiendo sosa en hojuelas hasta precipitar los cationes que contengan y así recuperar los hidróxidos metálicos vía filtración.

5.8 Inmovilización y desorción a distintos pH.

La reversibilidad radica en la capacidad que tiene un sistema macroscópico de experimentar cambios físicos, sin que exista un cambio significativo en la entropía del mismo, lo que conlleva a poder volver a las condiciones previas al cambio experimentado, con el solo hecho de cambiar alguna variable del sistema. Para encontrar la reversibilidad que muestran los polímeros sintetizados se realiza un experimento donde se observa la adsorción y desorción de los cationes metálicos, se realiza tomando en cuenta los pH críticos que se tienen de cada sistema, ya que disminuyendo más el pH del punto crítico tendremos la desorción de los sistemas poliméricos; con esto podremos hacer una grafica de reversibilidad. Es importante saber este punto ya que nos dirá las veces que se puede reutilizar el polímero.

Para este procedimiento es necesario colocar los sistemas sintetizados dentro de una disolución de los cationes metálicos de concentración conocida a un pH superior al crítico durante su tiempo de hinchamiento límite, al terminar este periodo se toma una alícuota y se acompleja con el zincon, se lee en el equipo de UV-Vis, este procedimiento es la inmovilización de los cationes y como observamos en las ecuaciones 16, 17 y 18 sabremos qué cantidad de mg de iones metálicos son inmovilizados, posteriormente se requiere saber cuánta materia es liberada cuando se disminuye el pH hasta un punto inferior que el crítico, donde el polímero se encuentra colapsado. Para lo cual se coloca el polímero en un frasco con una disolución que se encuentre a pH = 2, después de haber transcurrido el lapso de tiempo establecido se toma una alícuota la cual se acompleja con zincon y se lee en el equipo de UV/Vis, el resultado que obtenemos usando la ecuación 6 es la masa que fue desorbida por el polímero. Se realiza una gráfica en la cual podemos ver el resultado que se tiene mientras se realizan varias mediciones cíclicas, obteniendo así la eficiencia del sistema polimérico durante una serie de mediciones de adsorción y desorción, es decir, sabremos hasta que punto nuestro polímero es utilizable con la eficiencia requerida.

5.9 Obtención de isothermas de adsorción.

La adsorción química o quimisorción, se observa cuando los iones metálicos se mantienen unidos al material polimérico formando un enlace químico de magnitud superior a la que se da en el proceso de fisorción. Para la determinación de estas isothermas se mide directamente la cantidad de Cu^{2+} y Zn^{2+} retenidos a una temperatura constante en función de la concentración de los iones metálicos. Estos datos constituyen la isoterma de adsorción, éstas pueden clasificarse en cinco tipos dependiendo sus características. La obtención de estas isothermas nos dirán como es que se da la adsorción en el material ya sea por monocapa, multicapa, etc.

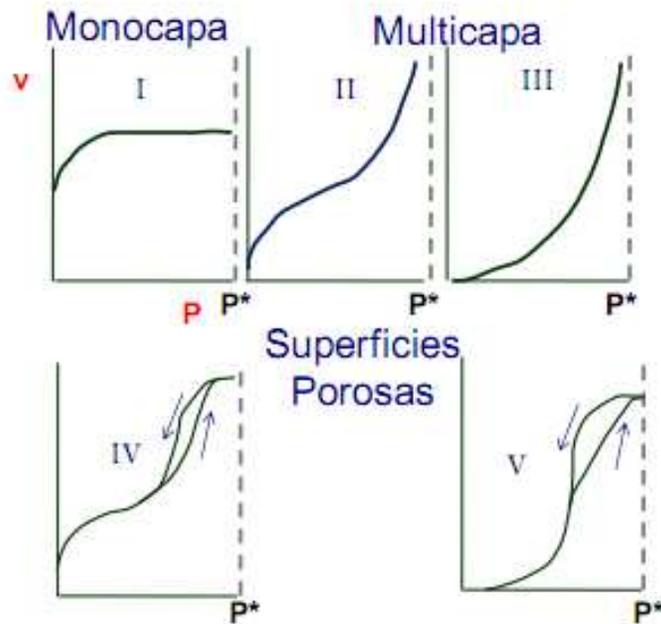


Figura 67. Tipos de isothermas de adsorción.

Para describir los procesos que se dan en los polímeros las isothermas más comunes son las lineales, las de Langmuir y las de Freundlich, al obtener las gráficas se linearizan de acuerdo a la ecuación que cada una de las isothermas presenta y en la que se tenga una mejor correlación lineal de los datos generados es el modelo que se observará, éstas se diferencian principalmente en la homogeneidad o heterogeneidad de los sitios de adsorción, si tiene mayor afinidad por la isoterma de Freundlich entonces tendremos heterogeneidad en los sitios de adsorción.

$$\theta = KC^n$$

$$\ln\theta = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C$$

Ecuación 19. Ecuaciones para la isoterma de Freundlich.

Donde θ es la relación entre la masa del adsorbato y del adsorbente, K y n constantes para el sistema a una temperatura específica y C es la concentración de equilibrio del adsorbato en a disolución.

$$\theta = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C}$$

$$\frac{1}{m_b} = \frac{1}{\alpha C m_a} + \frac{1}{m_a}$$

Ecuación 20. Ecuaciones para la isoterma de Langmuir.

En donde α es una constante m_a es la masa del adsorbente y m_b es la masa del adsorbato. Con éstas ecuaciones podemos determinar cómo es que ocurre la quimisorción en los diferentes sistemas.

Análisis de Resultados

6

6.1 Síntesis de los hidrogeles tipo peine.

Durante la síntesis de los hidrogeles tipo peine se estudiaron diferentes variables para poder tener toda una gama de resultados, que nos permitiera hacer una comparación más fidedigna de los sistemas sintetizados, pero al modificar éstas encontramos que también se obtiene distintas características dentro del mismo sistema (cada uno por separado). Por lo cual si se busca una cierta especificidad en el sistema ha sintetizar, es decir, que sea de importancia que contenga ciertas características, entonces de acuerdo a los resultados presentados a continuación se puede aproximar fácilmente al resultado deseado, con el solo hecho de cotejar las variables se obtendrá una concordancia.

Además de las variables modificadas intencionalmente, en toda experimentación se deben de tomar en cuenta aquellas que no depende del ser humano en cuestión, como pueden ser ambientales o aquellas que son producto de la gestión de la experimentación y por ende de la investigación.

Dentro de la síntesis del sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP se modificó el tiempo de reacción del ácido acrílico y el polipropileno en el método de preirradiación oxidativa, para el segundo sistema (net-PAAC)-g-P4VP la variable fue la dosis a la cual se entrecruzó el ácido acrílico, en cuanto a las diferencias en la síntesis de cada uno éstas son las únicas, pero dentro de la diferenciación de estos dos sistemas encontramos más, cada una de estas son el principio de la razón de los resultados obtenidos en su parte final, es decir, si algo se modifica al inicio repercutirá a mayor o menor escala en el resultado final.

6.1.1 Síntesis del sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.

Para la síntesis de este sistema se siguieron los parámetros de síntesis antes descritos, para tener una gama de distintos porcentajes de injerto se modificó el tiempo de reacción, es decir, se generaron peróxidos e hidorperóxidos en el polipropileno, al usar el método de preirradiación oxidativa, pero para que estos reaccionen necesitan romperse, por medio de calor, generando radicales libres y que a su vez reaccionen con el ácido acrílico para generar una injerto de copolimerización, es por esto que si modificamos el tiempo en que se genera el injerto, se puede acrecentar o disminuir la reacción.

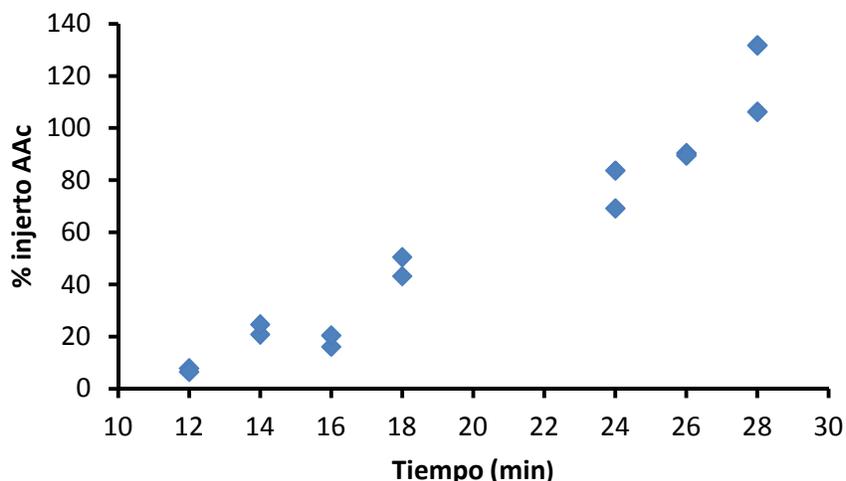


Figura 68. Porcentaje de injerto de AAC en películas de PP en función del tiempo de reacción.

El injerto se realizó con el método de preirradiación oxidativa, las condiciones de irradiación fueron con una intensidad de dosis de $I = 5.81 \text{ kGy/h}$ y una dosis de 10 kGy . El PP se sumergió una vez irradiado en una disolución AAC/ H_2O 1:1 en un tiempo determinado de reacción para la formación del injerto. Ésta se llevó a cabo a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Éstos parámetros son muy importantes porque nos determinan la cantidad de injerto; por ejemplo al aumentar la intensidad de radiación se forman mayor cantidad de radicales libres en menor tiempo, pero estos se recombinan permitiendo una menor formación de peróxidos e hidroperóxidos.

En la grafica podemos observar que conforme va aumentando el tiempo de reacción también aumenta el injerto de AAC, otro parámetro importante a ver es la temperatura de reacción, si aumentamos la temperatura se podría decir que existen mayor número de rompimientos de los peróxidos y por lo tanto mayor rendimiento de la reacción de injerto, pero al mismo tiempo si aumentamos ésta temperatura se favorece la formación de homopolímero.

El porcentaje de injerto de AAC se calculó de forma gravimétrica usando la ecuación 14. Pero también podemos calcularlo en porcentaje mol de la siguiente manera.

$$\%mol = \frac{moles_{Pg}}{moles_{Pi} + moles_{Pg}} (100)$$

Ecuación 21. Obtención del porcentaje mol de injerto de un copolímero.

Donde Pg son las moles del polímero injertado y Pi son las moles iniciales del polímero a injertar.

Una vez obtenido el injerto de ácido acrílico en el polipropileno, se realizó el entrecruzamiento del mismo irradiando con una intensidad de dosis $I = 5.8 \text{ kGy/h}$ y una dosis de 20 kGy en presencia de agua para obtener una red de PAAc injertada en el PP, el grado de entrecruzamiento obtenido de las muestras es diferente en cada caso, ya que tienen distinto porcentaje de injerto de AAC.

En el tercer paso de la síntesis de éste sistema fue el injerto de 4VP en la red de PAAc injertada en PP, se realizó un estudio de la influencia del porcentaje de AAc injertado en el porcentaje de injerto de 4VP, la reacción se realizó por método directo en donde el polímero se sumergió en una disolución de 4VP/tolueno 1:1, la reacción se realizó a una intensidad de dosis $I = 5.79 \text{ kGy/h}$ a una dosis de 10 kGy, a condiciones de temperatura y presión estándar.

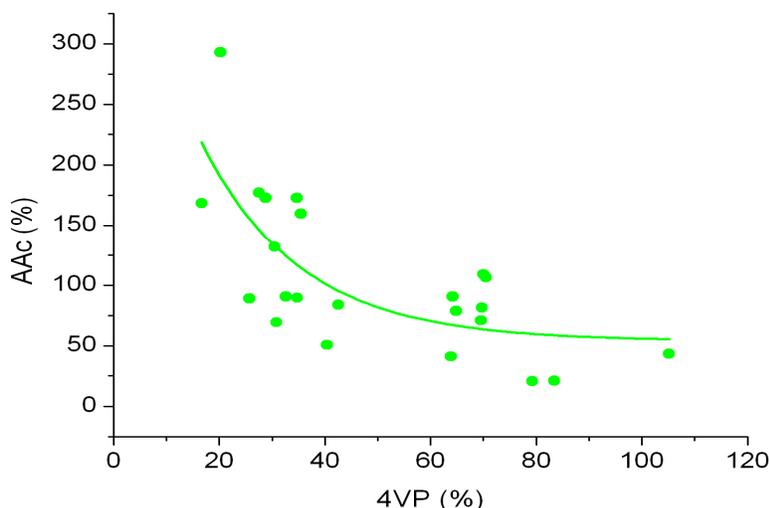


Figura 69. Porcentaje de injerto de AAc en películas de PP en función del porcentaje de injerto de 4VP en películas de PP.

En ésta gráfica se puede observar que la cantidad de injerto de 4VP depende de la cantidad de injerto de AAc en el PP. La ilustración nos enseña que mientras mayor sea el injerto de AAc en el PP menor será el injerto que tendremos de 4VP, dato congruente con las estructuras que se forman en los distintos pasos de síntesis, es decir, la gráfica nos demuestra que si existe una gran cantidad de injerto de AAc en el PP, por tanto mayor grado de reticulación, entonces el polímero opondrá mayor resistencia al injerto del siguiente monómero, refiriéndose a que será más difícil la inserción del injerto tipo peine (4VP) ya que no hay lugar disponible para él, cosa contraria que sucede cuando se tiene poco injerto de AAc entonces existen más sitios disponibles para que la 4VP quede injertada.

La figura 69 demuestra que no es necesario cambiar todas las variables del sistema sintetizado para obtener una gama de porcentajes de injerto de los polímeros, sino que si se modifica una variable al inicio, de la cual sean dependientes todas las que le prosiguen entonces podremos obtener resultados como se muestran en la gráfica anterior.

6.1.2 Síntesis del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.

Éste sistema como bien fue descrito es distinto, ya que no partimos de una matriz polimérica sino que se forma la red tridimensional (gel) solo irradiando el AAc en una disolución acuosa, la

variable que se modificó fue la dosis de irradiación (8, 10, 15 kGy) que se aplicó a la disolución de AAc/H₂O 1:1, la intensidad de la irradiación fue la misma $I = 5,8 \text{ kGy/h}$, las muestras se irradiaron en tubo de vidrio Pyrex de mismas dimensiones, ofreciendo para todos los casos un control de su diámetro.

Los resultados de la modificación de ésta variable recaen en el grado de entrecruzamiento del PAAc. Al aplicar una dosis de radiación mayor (15 kGy) el polímero se entrecruza más resultando un gel duro con poca flexibilidad, mientras que a menor radiación (8 kGy) el gel muestra mayor elasticidad y menor dureza.

Ésta variable modificada es de gran importancia ya que debido a los datos obtenidos previamente (figura 69) se puede decir que entre más entrecruzado este el sistema menor será el injerto de 4VP. El segundo paso de la síntesis de éste sistema polimérico es el injerto de 4VP, para lo cual el gel se colocó en una disolución de 4VP/tolueno 1:1 para que absorbiera por un tiempo determinado, se retiró de la solución y se irradió con una dosis de 10 kGy con una intensidad de irradiación $I = 5.79 \text{ kGy/h}$.

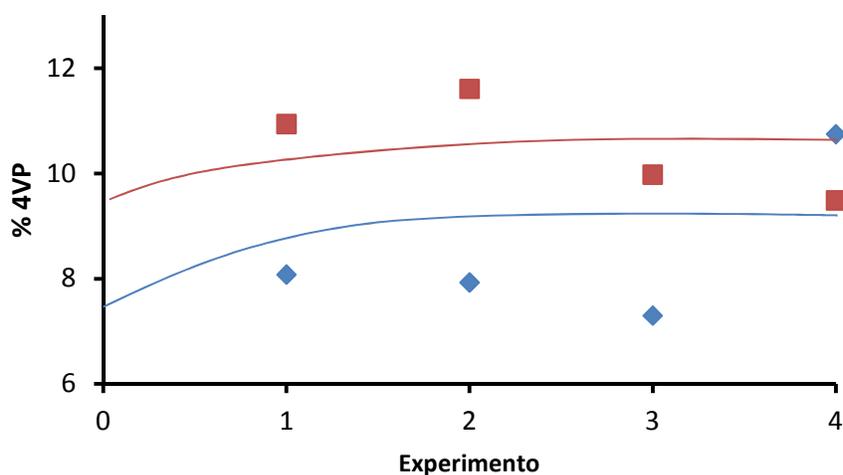


Figura 70. Porcentaje de injerto de 4VP en relación al tiempo de absorción de la solución de 4VP en cuatro diferentes ocasiones; \blacklozenge 2h; \blacksquare 4 h.

En la gráfica observamos que los resultados del porcentaje de injerto de 4VP en el gel reticulado de PAAc están algo dispersos. Observamos que si colocamos por dos horas los hidrogeles bajo estas condiciones se tiene como resultado un injerto entre 7 y 11 por ciento, mientras que si aumentáramos este tiempo doce veces más se obtiene un porcentaje de injerto de entre 9 y 11. El porcentaje de injerto fue obtenido de forma gravimétrica por la ecuación 14.

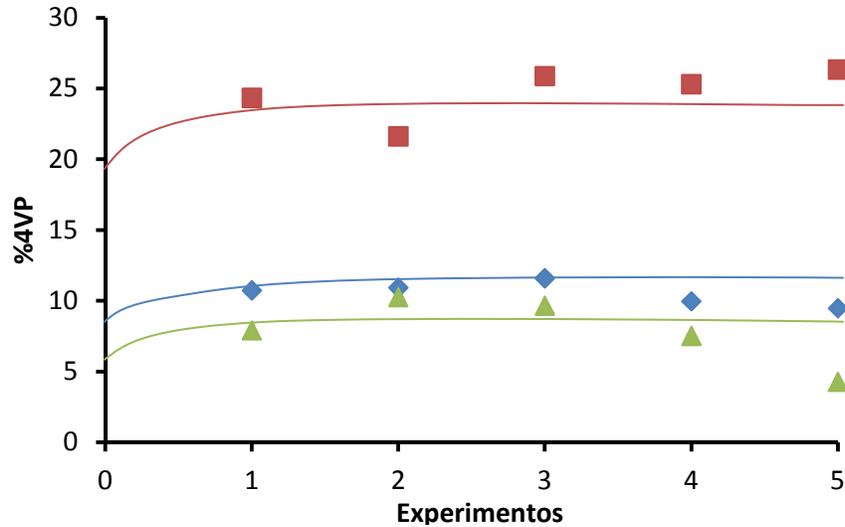


Figura 71. Porcentaje de injerto de 4VP en hidrogel de AAC reticulados a: ■ 8 kGy; ◆ 10 kGy; ▲ 15kGy.

De la figura 71 observamos que entre menor sea el entrecruzamiento que exista en gel de AAC mayor es el injerto de 4VP que se produce, al igual se puede ver cómo es que éste disminuye de forma considerable de 8 a 10 kGy y luego se reduce el injerto en pequeñas cantidades 15 kGy, esto se debe a que se llega a un grado de entrecruzamiento máximo y no se puede realizar un gel más reticulado, porque a mayor dosis de radiación empezaría a degradarse.

Se injertó una mayor cantidad de muestras y se obtuvo un estudio estadístico de lo acontecido en la figura 71, lo cual se puede ver en la siguiente tabla y la siguiente gráfica.

Tabla 9. Estudio estadístico de porcentaje de injerto de 4VP en relación a la dosis de reticulación (net-PAAC).

D (kGy)	X (%4VP)	σ (%4VP)
8	23.17	4.08
10	9.51	1.48
15	8.45	2.22

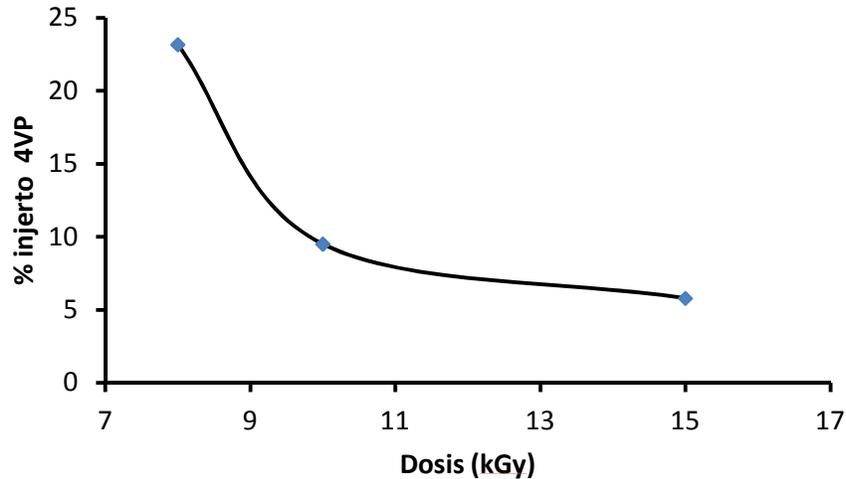


Figura 72. % de injerto de 4VP en función de la dosis de reticulación del (net-PAAc).

En la tabla y la gráfica podemos ver los resultados de la modificación del % de injerto en función de la dosis de entrecruzamiento del AAc. Debido a la formación de enlaces intermoleculares del PAAc (densidad de reticulación), la 4VP no encuentra el espacio necesario para injertarse en mayor medida, es por lo cual que cuando la reticulación del polímero es menor, existen espacios intermoleculares mayores donde se pueden formar los enlaces tipo peine, es decir, donde se pueda injertar mayor cantidad de 4VP.

6.1.3 Diferencias entre las variables de síntesis de los hidrogeles sintetizados.

La variable más notable de estos dos sistemas es que uno se encuentra injertado en una matriz polimérica (PP) y el otro no, pero existen algunas otras características de la síntesis que también son importantes las cuales nos dan una arquitectura diferente, esto influirá en los resultados de éstos sistemas en la inmovilización de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Los pasos de síntesis son similares una vez que llegamos al proceso de reticulación, en el cual se busca que el polímero tenga una arquitectura parecida para poder comparar la diferencia que existe entre el sistema injertado en PP y al que no se hace participe en una matriz polimérica, en el proceso existe una diferencia sustancial que es la dosis de irradiación que se aplica en la formación del polímero entrecruzado, ya que el polímero PP-g-PAAc se irradia a una dosis de 20 kGy mientras que el AAc para la formación del gel se irradió en tres distintas dosis (8, 10, 15 kGy).

Datos publicados por Charlesby en 1960 dicen que se ha encontrado que la densidad de entrecruzamiento es proporcional a la dosis de radiación absorbida y es independiente de la razón de dosis o intensidad de irradiación.

$$q = q_0 r$$

Ecuación 22. Obtención de la densidad de entrecruzamiento de un polímero.

Donde r es la dosis de radiación; q es la densidad de entrecruzamiento; q_0 es una constante que representa la susceptibilidad de un polímero a ser entrecruzado.

Como observamos en resultados anteriores la cantidad de injerto es muy importante ya que influye en todas las demás reacciones consecuentes, un punto a tomar muy en cuenta es que cuando se realiza el gel de PAAc se tiene un monómero distribuido uniformemente en un disolvente, lo cual nos ofrece un mejor resultado de entrecruzamiento de ácido acrílico sin tener que aumentar la energía del sistema por la interacción de las interfases, es decir, cuando se tiene que realizar el paso de entrecruzamiento en el sistema PP-g-PAAc el copolímero se encuentra en fase sólida, el disolvente actúa como medio de propagación de la reticulación (medio de reacción) y en la formación adicional de radicales libres mediante la radiólisis del agua que abstraen radicales hidrógeno del sistema polimérico, pero se necesita una mayor cantidad de energía para que el sólido permita que las distancias entre las distintas cadenas de poli(ácido acrílico) disminuyan y se puedan unir para realizar la red tridimensional esperada. Dado por lo cual no observamos la formación de un gel de las dimensiones del otro sistema.

El sistema que solo contiene una disolución de AAc no necesita tanta energía para entrecruzarse ya que todos los componentes se encuentran en el mismo estado físico, "sin impedimentos". Ahora bien con esto podemos ver que el ácido acrílico injertado en polipropileno debemos de tomar en cuenta otro factor que es la cantidad de AAc que se tiene injertado en el PP, los estados de agregación de nuestras muestras, etc. Es por lo cual es importante conocer más factores como son el peso molecular del polímero a reticular y la susceptibilidad a este proceso.

De acuerdo al paso del injerto de 4VP en los dos sistemas poliméricos se tiene una pequeña diferencia, los dos son realizados por el método directo, pero el sistema PP-g-(net-PAAc) es sumergido en una disolución de 4VP y se irradia, mientras que el otro sistema el injerto se realiza dejando el hidrogel absorber la disolución de 4VP y posteriormente se irradia. La diferencia en el momento que se colocan las películas de PP-g AAc reticuladas a irradiar, éstas aparte de absorber la 4VP existente en el medio, puede tener un mayor injerto porque se cuenta con una mayor reserva de monómero en la disolución; en cuanto al sistema polimérico net-PAAc lo único que se puede injertar es lo que se absorbió del monómero de 4VP, no existen reservas ya que no se irradian en solución, solo con el monómero absorbido previamente y por lo tanto las cadenas que se forman del injerto tipo peine son de menor tamaño que las generadas en las películas.

Finalmente se pueden observar que los resultados de síntesis de los sistemas se caracterizan por haber obtenido una gran variedad de porcentajes de injerto de los dos monómeros, lo cual nos ofrecerá resultados en los que se estudiarán las diferentes tendencias en los sistemas poliméricos.

6.2 Hinchamiento límite de los hidrogeles sintetizados.

El hinchamiento es un factor muy importante, porque podemos ver la capacidad del sistema polimérico de absorber, es importante ya que está relacionada con muchos factores los cuales podemos comparar como son la densidad de reticulación del polímero, el pH crítico, la termosensibilidad del polímero, así como también como es que afecta la arquitectura del sistema, etc. Es de suma importancia el disolvente en el que se coloca para medir el hinchamiento de los polímeros, ya que dependerá la clase de disolvente en la fobicidad o no de los grupos que se encuentran en el polímero, todos estos experimentos se realizaron usando como disolvente agua bidestilada.

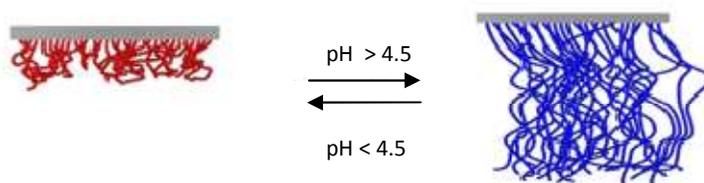


Figura 73. Estructuras idealizadas del polímero PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP en sus formas de colapso y expansión.

La ilustración nos muestra que cuando el polímero se coloca en una solución que se encuentre a menor pH que el crítico entonces la estructura se encontrará colapsada, ya que la estructura en su mayoría se encontrará neutra y será más afín a sí misma que al agua, es decir, más hidrofóbica, por otro lado cuando se aumenta el pH se encuentra extendida, ya que se extrae el protón del grupo ácido del PAAc debido a los intercambios ácido-base, lo que causa una serie de repulsiones entre la misma estructura y se vuelve más hidrofílica o afín al agua, produciendo una extensión en la estructura. Es importante que el pH en el que se sumerjan las películas sea mayor al crítico ya que se tendrá mejor interacción con el agua y por lo tanto absorberá mayor cantidad de disolvente.

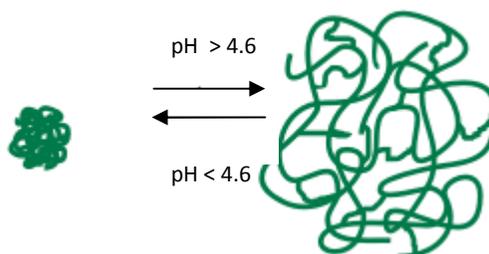


Figura 74. Estructuras idealizadas del polímero (net-PAAc)-g-P4VP en sus formas de colapso y expansión.

Para el sistema polimérico ilustrado ocurre de la misma manera ya que la cantidad de ácido acrílico supera en gran medida a la existente de 4VP, si fuese de forma contraria se tendría que a un pH mayor de 4.6 la estructura se encontraría colapsada ya que la 4VP es una base y a pHs mayores se encuentra neutra, mientras que a cuando este disminuye se protona, con esto se quiere dar a entender que es muy importante la cantidad de injerto que exista ya que de esto

dependerá como es que el pH crítico cambia. La ilustración muestra cómo se expanden las cadenas de polímero al encontrarse con mayor interacción con el disolvente, la diferencia con el sistema anteriormente ilustrado radica en que éste polímero puede expandirse en todas direcciones (x, y, z) en cambio las películas no pueden ya que tiene un grado de libertad menos.

6.2.1 Hinchamiento límite del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.

Los experimentos fueron realizados a un pH cercano a 5.5, a una temperatura de 20 °C, en condiciones de presión atmosférica, los polímeros se sumergieron en agua bidestilada en un tiempo determinado y se pesaron quitando el agua excedente para volver a sumergirlos por otro lapso de tiempo hasta ver que se llegue a un peso estable conforme transcurre el tiempo.

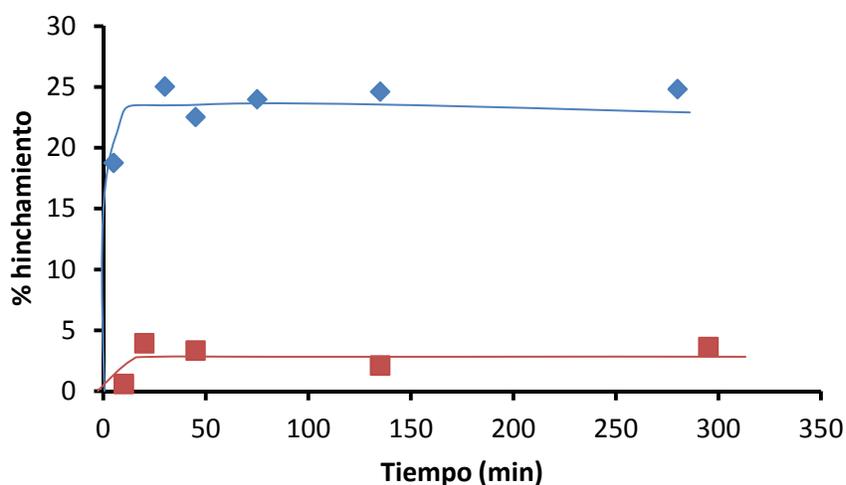


Figura 75. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión de los sistemas: ■ PP-g-PAAc(35%); ◆ PP-g-PAAc(88%).

De acuerdo al porcentaje de hinchamiento que se observa en la figura anterior. El polímero que cuenta con un menor injerto (35%) alcanza un hinchamiento límite de 4%, mientras que el sistema polimérico con mayor cantidad de injerto de PAAc (88%) alcanza un porcentaje de hinchamiento de 25%, los dos sistemas encontraron el hinchamiento límite alrededor de 25 minutos. La gráfica nos muestra como el aumento de los grupos ionizables (AAc) genera un aumento en la retención de moléculas de agua, ya que cuanto mayor sea la cantidad de PAAc que se tenga mayor será la cantidad de disolvente que se retenga y por ende el porcentaje de hinchamiento aumentará, la disolución en que fueron sumergidos los polímeros fue por arriba del pH crítico, lo que nos ofrece la mayor disponibilidad de absorción que pueda tener el sistema, si no fuese así el resultado que obtendremos no sería favorable y tendríamos un sistema colapsado en el cual el PAAc se encontraría neutro generando mayor repulsión al disolvente.

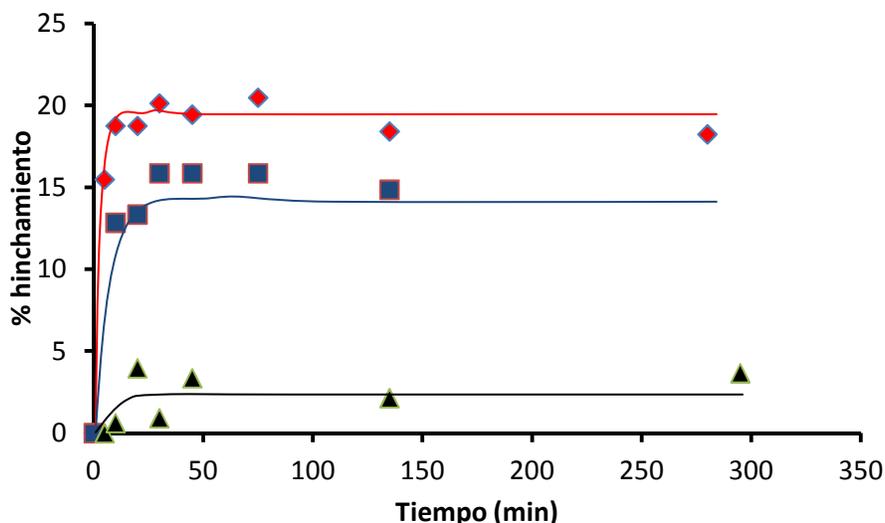


Figura 76. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión de los sistemas: ▲ PP-g-PAAC(35%); ■ PP-g-(net-PAAC(39%)); ◆ PP-g-(net-PAAC(41%))-g-P4VP(63%).

El experimento ilustrado en la figura 76 se realizó a un pH superior al crítico de 4.5, usando tres películas distintas las cuales contienen cantidades muy similares de injerto de AAc, así se puede observar cual es la influencia de la arquitectura del sistema en cuanto al hinchamiento. Cuando las películas están injertadas de PAAc el hinchamiento es muy bajo alcanzando el 4% debido al bajo porcentaje de injerto, pero cuando este se entrecruza este porcentaje aumenta hasta tener un 15% de aumento en peso y cuando se encuentra injertado de 4VP este aumenta aun más hasta un 20%. En estos se encuentra que su hinchamiento límite se alcanza alrededor de los 25 minutos, ligeramente menor en el caso del hidrogel tipo peine injertado con 4VP.

La cantidad de agua que puede absorber los polímeros depende de la cantidad de grupos ionizables que se tengan, de la estructura del polímero, de la temperatura y del pH crítico, todos estos parámetros nos darán una visión del porque se tiene estos resultados, queriendo decir que tendremos una visión general de la afinidad que tenga el polímero al agua. La experimentación se realizó por arriba del pH crítico, es decir, que el polímero se encontraba en su forma extendida y no es su forma colapsada, por lo cual es capaz de absorber la mayor cantidad de disolvente posible.

Al tener un porcentaje similar de injerto de ácido acrílico la cantidad de grupos ionizables de éste polímero no serán una variable en el sistema, pero las demás características sí. En cuanto al polímero PP-g-PAAC y PP-g-(net-PAAC) no se tiene algún monómero adicional, lo único que cambia es la arquitectura del polímero, pero ésta diferencia es la que hace que el polímero pueda incrementar más de un 10% su capacidad de hinchamiento, este fenómeno ocurre porque la estructura del polímero reticulado tiene una capacidad como adsorbente, es decir, no solo interviene las interacciones iónicas del disolvente con las cadenas de PAAc, sino que también en su red se encuentran otras moléculas adsorbidas.

En cuanto a la comparación existente con el tercer sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP es un poco más complejo, experimentos anteriores demostraron que cuando se injertaba 4VP el porcentaje de hinchamiento disminuía por la adición de un polímero neutro, lo cual producía cierta hidrofobicidad en el sistema provocando una menor retención de las moléculas de agua. El porqué de los resultados, se encontró observando una propiedad de la 4VP y la variable que se modificó en comparación con experimentos previos. La 4VP tiene un pKa de 5.62 y el pH a la cual se sumergió el polímero fue de 5.5 y no a un pH neutro, por lo cual uniendo todas las variables de experimentación podemos dar la siguiente explicación, cuando la P4VP se encuentra a un pH menor a su pKa las moléculas se encuentran con carga ya que toman un proton del medio, estas pueden por lo tanto retener agua, si esto fuese el único parámetro el porcentaje de hinchamiento debería aumentar en mayor cantidad, pero se debe considerar que el pH al que se sumergió fue 5.5 lo cual nos ofrece alrededor de 60% del P4VP ionizable y un 40% neutro, la afinidad al agua que se da de la suma de las interacciones ionizables del PAAc, de la P4VP y de la red de PAAc menos la hidrofobicidad que proporciona la repulsión del disolvente a las moléculas neutras de P4VP nos ofrecen un aumento pequeño del porcentaje de hinchamiento del sistema.

6.2.2 Hinchamiento límite del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.

Dentro del punto 6.2.1 se observó cómo es que actúa el número de grupos ionizables y la arquitectura del polímero dentro del parámetro de porcentaje de hinchamiento, ofreciéndonos datos de afinidad del sistema al agua, el siguiente experimento busca demostrar el comportamiento que tiene los polímeros cuando el grado de entrecruzamiento es distinto. Para la obtención del porcentaje de hinchamiento las pruebas se realizaron a un pH cercano a 5.5 y a una temperatura de 20 °C, al igual que en los experimentos anteriores los polímeros se sumergieron en agua bidestilada por un tiempo determinado y se pesaron removiendo el agua excedente que no se encontraba absorbida, para volver a sumergirlos por otro periodo de tiempo hasta observar una estabilidad en el peso en el transcurso del tiempo, es decir, un hinchamiento límite.

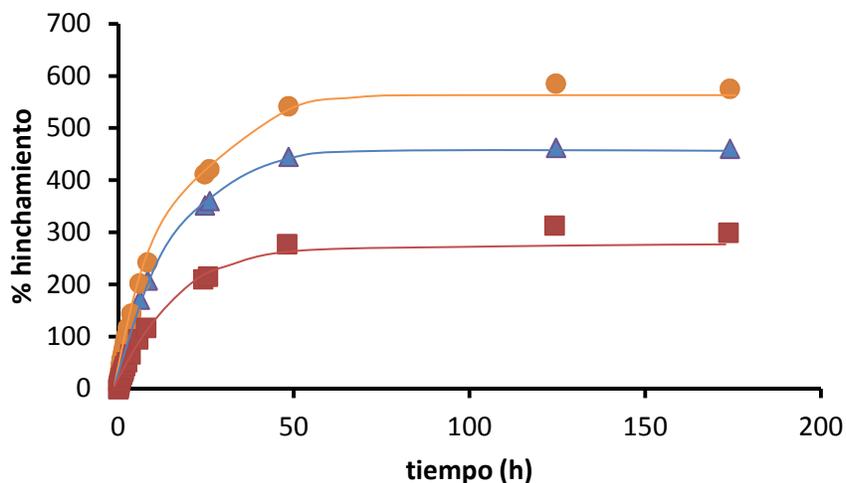


Figura 77. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en los hidrogeles tipo peines net-PAAc.
 ▲ 8 kGy; ● 10 kGy; ■ 15kGy.

La figura 77 nos muestra el porcentaje de hinchamiento de hidrogeles sintetizados a diferentes dosis de reticulación. El hinchamiento se produce cuando existe una penetración del agua en el sistema por medio de la difusión para después ser absorbida por los grupos hidrofílicos del ácido acrílico y adsorbido por la red polimérica, en todos los sistemas se llega a un hinchamiento límite alrededor de 50 horas, pero la diferencia en el porcentaje nos dice que cuando se realiza un entrecruzamiento con una dosis de 15 kGy el sistema alcanza un porcentaje de hinchamiento de 250 veces su peso inicial, si la dosis es de 8 kGy aumenta a 420%, mientras que finalmente si se aplica una dosis de 10 kGy el sistema alcanza un porcentaje de hinchamiento cercano al 550%.

Los sistemas fueron sumergidos en agua a un pH de 5.5 superior al crítico, lo cual nos da condiciones óptimas de hinchamiento, ya que el sistema se encuentra extendido, tomando los primeros datos (15 kGy y 8 kGy) se podría decir que mientras la dosis de entrecruzamiento disminuye el porcentaje de hinchamiento aumentará, pero si tomamos en conjunto los tres sistemas observaremos que estaríamos en un error.

Los resultados obtenidos son debidos a factores como son el grado de entrecruzamiento y la disponibilidad de espacio para que las moléculas de agua sean retenidas. Si tomamos en cuenta que la cantidad de PAAc es la misma en los tres sistemas tendremos por lo tanto la misma cantidad de grupos ionizables, entonces la variable a considerar será el grado de entrecruzamiento, es por eso que si el polímero está más entrecruzado (10 kGy) podrá adsorber mayor cantidad de agua que uno que se encuentre menos entrecruzado (8 kGy), pero si ésta característica es mucho mayor (15 kGy) entonces la disponibilidad de los grupos ionizables para que las moléculas de agua se absorban será menor provocando un abatimiento del porcentaje de hinchamiento, es decir, las dos variables involucradas la adsorción y las interacciones iónicas juegan un papel muy importante, pero para éste caso en específico el aporte que dan los grupos ionizables es mayor, por lo cual se observa éste comportamiento.

6.2.3 Diferencias del hinchamiento límite entre el sistema (net-PAAC)-g-P4VP y el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.

En los resultados presentados podemos observar la influencia que tiene el grado de entrecruzamiento, el porcentaje de injerto y las distintas arquitecturas obtenidas de los sistemas poliméricos, así como la influencia que tiene el pH. Pero en que radica la importancia, los sistemas estudiados son sintetizados para poder sanear aguas residuales y extraer así iones metálicos, es por eso que es muy importante ver el hinchamiento y la afinidad que tiene los sistemas por el agua, el disolvente universal que tiene todos estos residuos y que es vital para la subsistencia de los seres vivos.

En estos dos sistemas observamos las diferencias que hay si modificamos alguna característica de síntesis, lo que conlleva en distintas arquitecturas y diferentes porcentaje de injerto de los polímeros, pero dentro de los sistemas poliméricos se pueden ver las siguientes diferencias, el sistema (net-PAAC)-g-P4VP es mucho más hidrofílico, ya que el hinchamiento límite alcanza hasta un 600%, debido a la cantidad de PAAC ionizable y el grado de entrecruzamiento, mientras que en el otro sistemas las películas solo pueden soportar un 20% lo que se representa en treinta veces menos retención de agua. Debido a la cantidad de grupos ionizables y a la arquitectura que tiene los sistemas el equilibrio del polímero PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP se alcanza en 25 minutos mientras que en la otra red polimérica llega a un hinchamiento límite después de haber transcurrido alrededor de 50 horas, esto es doscientas veces más.

Con esto nos podemos dar cuenta que los sistemas poliméricos aunque tienen arquitecturas similares, las diferencias existentes nos dan un gran cambio en las propiedades observadas en estos experimentos.

De lo anterior podemos observar que el hidrogel tipo peine absorbe mayor cantidad de agua, su tiempo de absorción límite es muy superior y mecánicamente es más débil su estado cuando se encuentra en el hinchamiento límite.

6.3 Curva de patrón de calibración para la determinación $[M^{2+}$ -Zincon].

Para la determinación de la cantidad de iones metálicos que pueden retener los polímeros, es necesario realizar una curva patrón dentro de los intervalos que se utilizaran para la medición, la cuantificación a realizar es la cantidad de iones metálicos que se encuentran en la disolución acuosas, es decir, que no fueron adsorbidos por el polímero, con esta medición indirecta de la cantidad de cationes (II) se puede obtener la eficiencia de los polímeros estudiados.

Los parámetros establecidos para la curva de calibración fue iniciando con una concentración nula (blanco) aumentando 0.5×10^{-6} unidades molares hasta una concentración de $4 \times 10^{-5} M$.

La curva de calibración se lleva a cabo en condiciones similares a las disoluciones de cobre o zinc, el pH de las soluciones tiene que estar amortiguado para que se pueda realizar la coordinación del

ión metálico excedente con el compuesto metalocrómico, la temperatura debe ser similar para no afectar las propiedades de solubilidad.

La reacción que se lleva a cabo con el compuesto cromóforo (zincon) es la siguiente.



Ecuación 23. Formación del complejo $[M^{2+}\text{—zincon}]$.

Con ésta ecuación podemos ver que la reacción se realiza uno a uno, es decir, que es necesario poner un exceso del compuesto metalocrómico para asegurar que la mayoría de los iones metálicos se acomplejen y provoquen el cambio necesario para obtener una mayor absorbancia en el equipo de UV-Vis.

Las disoluciones preparadas para obtener la curva patrón, no solo se establecen en el parámetro de concentraciones en la cual podemos observar ppm, sino que también son restringidas a la ley de Lambert-Beer.

$$A = \epsilon l C$$

Ecuación 24. Ley de Lambert-Beer.

La ecuación establece que la absorbancia de una disolución es directamente proporcional a la concentración de la misma, si tenemos la gráfica de la curva de calibración podemos obtener la pendiente que nos dará el coeficiente de absorción, clave para poder establecer una relación con las muestras problemas. Al establecer un blanco se elimina la ordenada al origen teniendo la siguiente ecuación de linealidad.

$$y = a + bx; \quad a = 0$$

$$\therefore y = bx$$

Ecuación 25. Ecuación de la línea recta.

$$A = \epsilon l C; \quad l = 1 \text{ cm}$$

$$\therefore A = \epsilon C$$

Ecuación 26. Obtención de la ecuación lineal de la curva de calibración.

Datos obtenidos de Rossi et al. 1996, nos muestran la cinética de la reacción de formación del complejo del metal con el zincon y la importancia que tiene el agua en el proceso.

Tabla 10. Constantes cinéticas de formación de complejos de iones metálicos con zincon.

Constantes cinéticas	Zn ²⁺	Cu ²⁺
k ₁ [M ⁻² s ⁻¹]	6.8x10 ¹³	6.8x10 ¹³

Un factor que hay que tomar en cuenta es el pH a el cual se someten la muestras, pero también la concentración de las mismas ya que de eso dependerá la obtención de un precipitado ($Zn(OH)_2$), que es la reacción que está en competencia, el pKs de este compuesto es 1.8×10^{-14} a la concentración usada el pH de precipitación es de 9.17, pero la reacción de complejación con el compuesto metalocrómico se favorece en mayor medida.

Tabla 11. λ máxima encontrada para las disoluciones de zinc con diferentes concentraciones.

Barrido de 800 nm a 500 nm				
$Zn^{2+} \times 10^{-4}$ (mL)	1	2	3	4
λ máxima (nm)	616	615	617	617
$[Zn^{2+}]$ (mol/L)	1×10^{-5}	2×10^{-5}	3×10^{-5}	4×10^{-5}
Absorbancia	0.1557	0.238	0.3382	0.4933

Al realizar el barrido de longitud de onda observamos que el máximo de absorbancia se encuentra a 617 nm, éste es el dato que se utilizará para realizar la curva de calibración y posteriormente las mediciones pertinentes de las muestras problema.

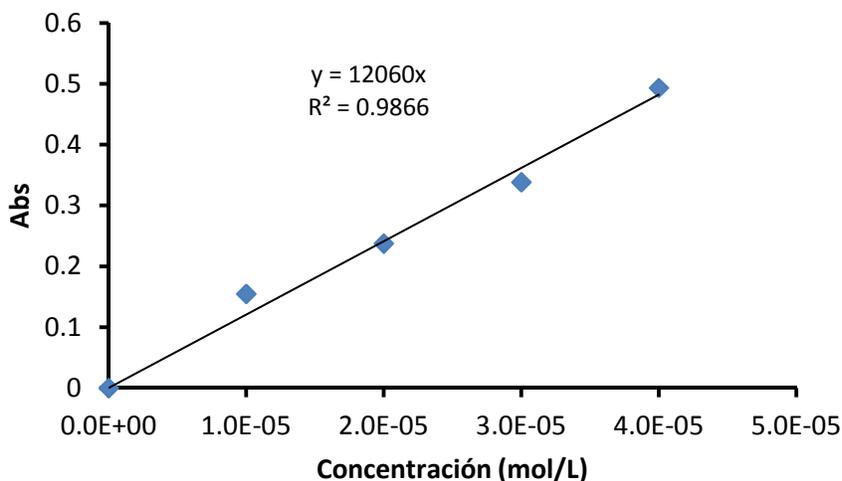


Figura 79. Curva de calibración [Zn^{2+} -zincon].

La curva de calibración se realizó a 617 nm encontrando una pendiente muy grande lo cual nos ofrece un error mínimo al hacer algún cálculo con la muestra problema y un coeficiente de extinción molar muy cercano a la unidad. La ecuación de la línea recta se realizó por mínimos cuadrados obteniendo un coeficiente de absorción de 12060 L/mol.

6.3.2 Curva de calibración [Cu²⁺-zincon].

Las disoluciones realizadas para obtener la curva patrón se llevaron a un pH de 5.5 mediante el uso de una solución buffer ácido acético/acetato (HAc/Ac⁻), lo que nos mostrará que la mayoría de los iones Cu²⁺ están acomplejados, al igual que en el caso anterior se realizó un barrido para encontrar a que longitud de onda se obtiene un máximo de absorbancia.

En este pH la precipitación no es un factor tan notable como en el caso del zinc ya que el compuesto que entraría en competencia (Cu(OH)₂) tiene un pKs de 6x10⁻²⁰ a la concentración utilizada el pH de precipitación es 6.43.

Tabla 12. Datos para la obtención de la curva de calibración [Cu-zincon] a una λ de 602 nm.

[Cu ²⁺]	6x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁵	1.6x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵	3.6x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵
Abs	0.01938	0.05755	0.088874	0.147346	0.148201	0.187942	0.214161	0.259408

Al realizar un barrido de 800 nm a 500 nm se encontró un máximo de absorbancia en la longitud de onda de 602 nm, este dato se usa para poder establecer la curva de calibración y poder relacionarla a las muestras problema con una estandarización.

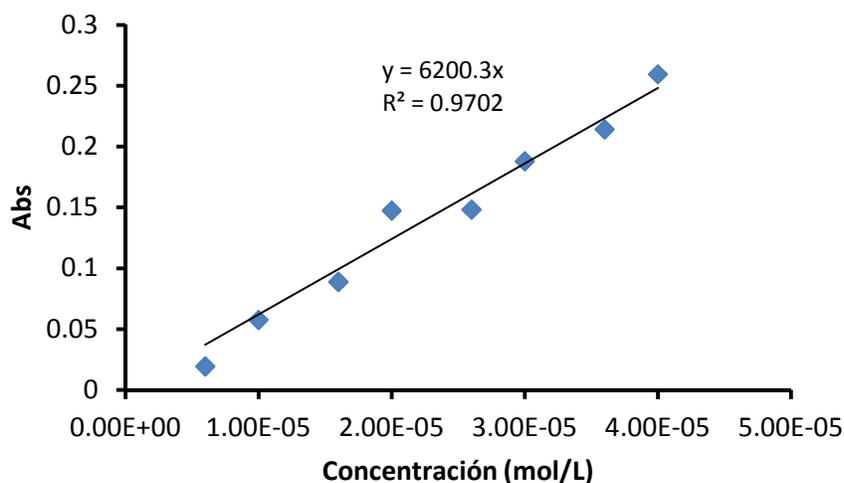


Figura 80. Curva de calibración [Cu²⁺-zincon].

La curva patrón se obtuvo a una λ máxima de 602 nm obteniendo una pendiente menor que la del zinc, pero aún así de grandes dimensiones, por lo cual se tendrá un error pequeño al relacionarla con las muestras problema, y un coeficiente de extinción molar menor pero cercano a la unidad. Siguiendo la ecuación de Lambert-Beer se realizó una aproximación por mínimos cuadrados obteniendo un coeficiente de absorción de 6200.3 L/mol.

6.4 Inmovilización de cationes metálicos en las estructuras poliméricas.

La obtención de esta cuantificación es de forma indirecta ya que se determinaron los cationes que no fueron retenidos por el polímero, se realizó con la ayuda de la curva patrón de calibración antes descrita, ahora bien hablando del fenómeno de adsorción que tiene los polímeros sintetizados, se pueden avalar con estudios realizados previamente de FTIR, EPR y UV-Vis que demuestran que el polímero adsorbe los iones metálicos, se observó que el complejo más estable se forma interactuando los grupos carboxilos, los aminos y el agua que participa en la esfera de coordinación con el ion metálico, todas estas interacciones generan un enlace más fuerte, pero el metal también se puede coordinar con una menor cantidad de grupos; por ejemplo puede sufrir el efecto de un quelante con solo dos moléculas que contengan grupos carboxílicos generando un enlace de coordinación muy lábil, ya que las demás posiciones para completar la esfera de coordinación son ocupadas por agua.

Ahora bien tomando en cuenta las pruebas de hinchamiento realizadas sabemos que el polímero es compatible con disolventes polares como el agua, ya que sin él no se podrían colocar como adsorbentes en aguas residuales y aparte en los sitios de enlace débil no se podría completar la esfera de coordinación con este disolvente.

6.4.1 Tiempo de retención máxima.

Los polímeros tiene cierta cantidad de sitios disponibles para coordinarse con el metal al igual que un número determinado de grupos ionizables, esto es dependiente del porcentaje de injerto de los polímeros en las estructuras sintetizadas, cuando todas las posiciones son ocupadas tenemos una eficiencia del polímero del 100%. Pero en qué tiempo logra su mayor eficiencia, es decir, al tener diferentes arquitecturas en los polímeros se busca encontrar la capacidad de extracción máxima de éstos.

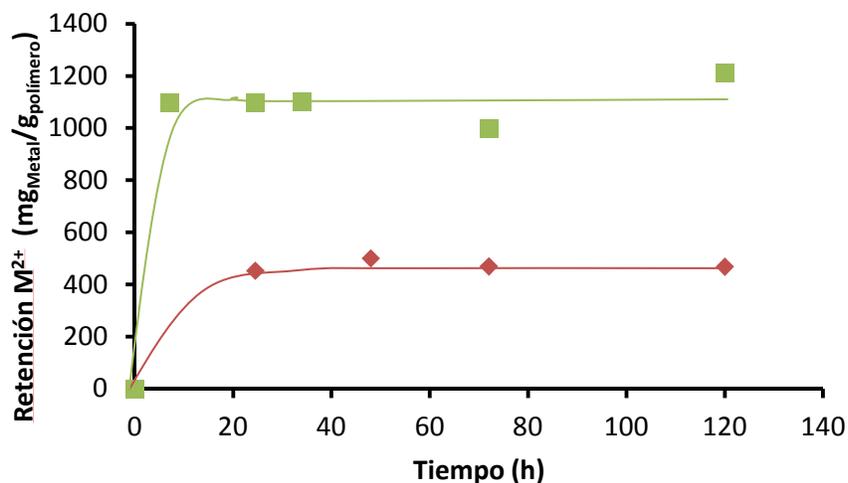


Figura 81. Retención de Zn^{2+} 0.1 M en función del tiempo de inmersión de los dos sistemas.
■ PP-g-(net-PAAc(89%)-g-P4VP(34%); ◆ (net-PAAc(10 kGy))-g-P4VP(8%).

En la gráfica podemos ver cómo se comportan las distintas estructuras poliméricas cuando son sumergidas por cierto tiempo a una solución acuosa 0.1 M de los metales en cuestión (Cu^{2+} y Zn^{2+}), ésta prueba es realizada para determinar cuál es el tiempo en que ocurre la retención máxima de iones metálicos, lo observado fue que la estructura polimérica (net-PAAc(10kGy))-g-P4VP(8%) alcanza la retención máxima alrededor de las 20 horas de inmersión con una retención de 400 $mg_{metal}/g_{polímero}$, mientras que el polímero PP-g-(net-PAAc(89%)-g-P4VP(34%)) alcanza su máximo a mayor velocidad en 5 horas y con una retención mayor de alrededor de 1100 $mg_{metal}/g_{polímero}$.

El experimento fue realizado para encontrar una aproximación del tiempo de retención máxima, pero cada polímero sintetizado tiene características diferentes tanto en porcentaje de injerto como en las condiciones de experimentación, por este motivo se extenderá el tiempo de retención a 24 horas para el polímero injertado en PP y a 48 horas para el otro sistema sintetizado. Ya que el porcentaje de injerto de 4VP es dependiente del porcentaje de injerto de AAC.

6.4.2 Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema PP-g-(net-g-PAAc)-g-P4VP.

La determinación de Zn^{2+} se realizó sumergiendo a los polímeros en 20 mililitros de una disolución 0.1 M de sulfato de zinc heptahidratado, posteriormente se tomó una alícuota de un mililitro y se diluyó 1/1000, a ésta disolución se le dio el mismo tratamiento que el dado para la curva de calibración y fue medido a una longitud de onda de 617 nm, en un tiempo de inmersión de 24 horas a un pH natural, éste se encuentra alrededor de 4.5 justo en el pH crítico del polímero, por lo que el polímero no se encontraba en su expansión máxima.

Tabla 13. Resultados de la retención de Zn^{2+} en el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.

Peso_{polímero}	AAc	AAc	4VP	4VP	Retención	Eficiencia
mg	%	mol	%	mol	mg_{metal}/g_{polímero}	%
87.7	89.5	4.2×10^{-4}	34.7	2.1×10^{-4}	1212.6	80.53
123.0	90.5	5.4×10^{-4}	64.2	4.5×10^{-4}	852.3	80.00
83.4	106.0	3.5×10^{-4}	70.0	3.2×10^{-4}	1257.3	80.05

Los resultados obtenidos con el equipo de UV-Vis nos muestran el análisis realizado sobre el sistema polimérico en la tabla 13. La explicación es dependiente de las características de cada sistema, ya que la arquitectura es la misma, pero no la cantidad de injerto de los polímeros.

La eficiencia de los polímeros se obtiene de la cantidad total de mg iniciales en la solución entre los mg retenidos por el polímero, el polímero puede adsorber la cantidad máxima de moles que nos muestra la reacción uno a dos con el ácido acrílico, los de más iones son por ende absorbido por interacciones iónicas de la red polimérica sintetizada.

El primer polímero mostrado en la tabla 13, tiene una gran capacidad de retención de iones debido a varios factores; el primero es que el ácido acrílico forma el complejo con el metal estabilizado por la 4VP, tiene menor cantidad de AAc por lo que podríamos pensar que retendría menos pero el segundo factor es que el AAc es dos veces más que la 4VP por lo que además de estabilizarse los complejos, la red permite la absorción de iones metálicos debido a las interacciones iónicas con el metal.

Para el segundo polímero su capacidad de adsorción es mayor, esto es debido a la cantidad de AAc que contiene, pero debido a la cantidad de 4VP que se tiene la red polimérica no se encuentra tan entrecruzada como los otros dos polímeros lo cual nos produce una menor interacción iónica, resultado en una abatimiento de la eficiencia y de la retención de iones Zn^{2+} .

Si graficáramos la retención de iones en función del porcentaje de injerto de 4VP podríamos tener una idea errónea del funcionamiento de los polímeros ya que estamos dejando de lado muchos factores; como son la cantidad de grupos ionizables y la capacidad de interacción iónica de los mismos, debido a la arquitectura que se diseño de los polímeros no podemos dejar a un lado una variable ya que afecta de forma fehaciente en los resultados, a menos que todos los demás parámetros permanezcan constantes.

6.4.3 Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema PP-g-(net-g-PAAC)-g-P4VP.

Se determinó la cantidad de Cu^{2+} sumergiendo los polímeros en veinte mililitros de una disolución 0.1 M de nitrato de cobre en un tiempo de 24 horas, de la disolución se tomo una alícuota de un mililitro y se diluyo con un factor de 1/1000, posteriormente siguiendo los mismos parámetros de medición realizados en la curva de calibración respectiva se midió a una longitud de onda de 602 nm. La disolución inicial se realizó a pH natural de 4.2, éste se encuentra por debajo del pH crítico

del polímero, el polímero en estas condiciones no se encuentra ni totalmente expandido ni colapsado en demasía, éste se encuentra en un estado medio de expansión.

Tabla 14. Resultados de la retención de Cu^{2+} en el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP.

Peso_{polímero}	AAC	AAC	4VP	4VP	Retención	Eficiencia
mg	%	mol	%	mol	mg_{metal}/g_{polímero}	%
87.7	89.5	4.2×10^{-4}	34.7	2.1×10^{-4}	1047.7	72.31
123.0	90.5	5.4×10^{-4}	64.2	4.5×10^{-4}	654.6	63.36
83.4	106.0	3.5×10^{-4}	70.0	3.2×10^{-4}	1174.5	77.09

En la tabla anterior podemos observar fenómenos similares de retención que los sucedidos con el Zn^{2+} , es decir, entre mayor sea la cantidad de ácido acrílico, estará más reticulado, se tendrá mayor interacción iónica y por lo tanto tendrá menor cantidad de 4VP, lo que produce un resultado de menor absorción de los iones metálicos.

El tercer polímero presenta una mayor eficiencia, en el caso anterior del zinc contaban con eficiencias similares, pero en este caso observamos una gran diferencia debido al entrecruzamiento conforme al pH crítico, entre más entrecruzado éste el polímero mayor será su colapso si se encuentra por debajo del pH crítico, lo que ocasiona que el tercer polímero incremente su retención en comparación con los otros, debido a las condiciones en que se realiza el experimento.

El segundo polímero cuenta con una gran cantidad de 4VP, indicándonos que el grado de reticulación del polímero es menor que en los otros polímeros ocasionando que se puedan retener mayor cantidad de iones por interacciones iónicas, al encontrarse debajo del pH crítico el polímero tiende a colapsarse y que sus grupos ionizables se encuentren neutros, lo que ocasiona un abatimiento en la eficiencia y en la retención de iones metálicos.

6.4.4 Comparación de la inmovilización de Zn^{2+} y de Cu^{2+} en el sistema polimérico PP-g-(net-g-PAAC)-g-P4VP.

Observando los resultados obtenidos, de acuerdo a la eficiencia y a la cantidad de mg inmovilizados por gramos de polímero, se podría decir que el polímero es más compatible o afín a los iones Zn^{2+} que a los cationes Cu^{2+} , entonces podríamos dar explicaciones del radio iónico, de los orbitales moleculares, los fenómenos de difusión que ocurren en la película, etc. Pero no es posible ya que los sistemas no se encuentran en las mismas condiciones experimentales.

Avocándonos a las diferencias sustanciales del sistema en la retención de éstos iones metálicos, podemos observar diferencias grandes en la eficiencia del polímero, que se traduce en la cantidad de iones retenidos por el sistema polimérico, si tomamos en cuenta los resultados netos en un sistema estadístico se podría concluir que el polímero tiene mayor selectividad hacia el Zn^{2+} que hacia el Cu^{2+} , pero no lo podemos realizar así, ya que como en los organismos vivos el estudio de

una molécula por si sola nos dará un resultado verídico pero no real por que existen muchos otros factores que interactúan en el mismo ser, de la misma manera en los polímeros debemos ver el panorama general para analizar y mostrar una conclusión real al problema presentado.

Existe una variable importante que se modifica en los dos sistemas estudiados, ésta es el pH en que se encuentran las disoluciones donde se sumergen los polímeros, la variable pH es modificada justo alrededor del pH crítico, para el sistema sumergido en la disolución de Zn^{2+} el pH se encuentra justo en el cambio de pendiente, pero en el sistema sumergido en Cu^{2+} la variable se encuentra por debajo del punto de inflexión, produciendo un colapso en el sistema, traducido a una menor retención de iones, ésta es la respuesta a la disminución de la retención del polímero observado desde un panorama completo de variables asociadas al sistema.

El sistema tiene dos factores que adicionados nos dan la retención total de iones metálicos, por un lado está la interacción iónica que ofrece la red polimérica, y por el otro la adsorción la cual es brindada por los distintos ácidos de Lewis presentes en la misma. Éste sistema se rige principalmente por la adsorción, debido a que cuando se tiene al polímero colapsado no existen grandes cambios en cuanto a la retención, cuando el polímero sufre el cambio de estructura se vuelve casi neutro lo que ocasiona que los iones retenidos por la interacción iónica no puedan ser inmovilizados. Es por eso que encontramos los mejores resultados de retención en un sistema el cual tenga la suficiente cantidad de ácido acrílico y solo la necesaria proporción de 4VP para estabilizar el sistema, al tener menor importancia las interacciones iónicas solo se verán pequeños cambios en el colapso del mismo, pero aún así no deben ser despreciados, es por eso que cuando el sistema se encuentra en ese estado (sumergido en la disolución de Cu^{2+}) la eficiencia del polímero disminuye en una baja proporción.

6.4.5 Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-g-PAAc)-g-P4VP.

En el sistema a estudiar observaremos el efecto del entrecruzamiento en el sistema polimérico, debido al grado de reticulación que tiene el polímero y la cantidad de P4VP injertada. Los experimentos se realizaron sumergiendo el polímero en diez mililitros de una disolución de sulfato de zinc heptahidratado con una concentración de 0.1 M, es decir, al inicio se tienen 65.49 mg de Zn^{2+} , a un pH natural (4.2), en un tiempo de inmersión de 48 horas, al terminar el periodo se tomó una alícuota de la disolución y se diluyó mil veces, para posteriormente acomplejarla con el compuesto metalocrómico y leer así en el equipo de UV-Vis a una longitud de onda de 617 nm.

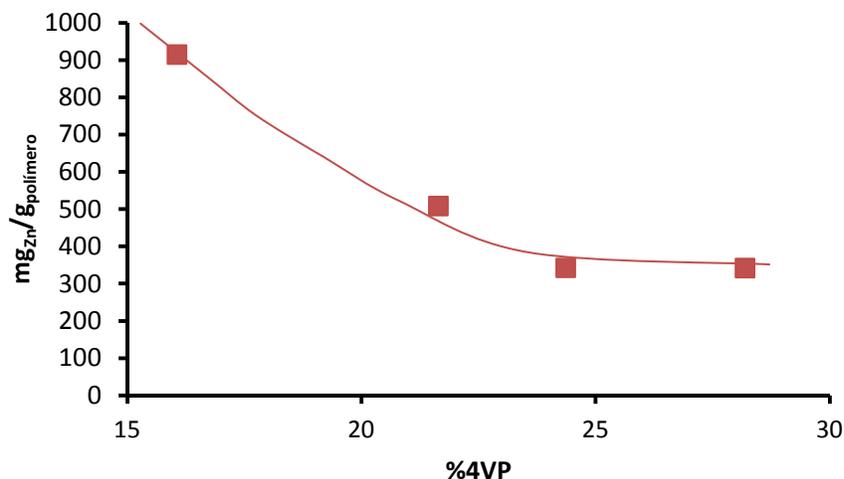


Figura 82. Inmovilización de Zn²⁺ en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 8 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

La gráfica nos muestra la retención de iones en el sistema polimérico con el AAc entrecruzado a una dosis de 8 kGy, En la ilustración se observa que entre menor sea la cantidad de 4VP, mayor será la cantidad de retención de Zn²⁺ por gramo de polímero.

Tabla 15. Eficiencia de la inmovilización de Zn²⁺ en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 8 kGy.

Peso _{polímero}	4VP	Inmovilizado	Eficiencia
g	%	mg	%
0.0630	16.0	57.7	88.10
0.1098	21.6	55.9	85.35
0.1518	24.3	52.0	79.40
0.1600	28.2	54.7	83.64

La eficiencia alcanza un máximo de 88%, pero si se aumenta la cantidad de injerto de 4VP piridina obtendremos una disminución de la misma.

Para la formación del complejo metálico con el polímero, es necesario un mínimo de dos moléculas de AAc por cada una de Zn²⁺, lo cual se encuentra en éste tipo de polímeros, por lo que la eficiencia es alta, pero si la cantidad de injerto de 4VP aumenta nos ofrece un abatimiento de la misma, debido a la disminución del grado de entrecruzamiento que tiene el polímero, entendiéndose así que el sistema no es tan capaz de retener mayor cantidad de iones por medio de las interacciones iónicas, recordando que no solo se suman las interacciones de la formación del complejo metálico (adsorción) sino que también las iónicas del mismo. Entre mayor sea la cantidad de injerto entonces tendremos una compensación entre la estabilidad que se ofrece con la coordinación del metal y la disminución del grado de entrecruzamiento del mismo, por lo que el abatimiento no es tan evidente.

Es recomendable cambiar las condiciones de reacción en el injerto de 4VP, es decir, disminuir la dosis de radiación absorbida para tener una menor cantidad de injerto, lo cual nos demostraría cual es el máximo de eficiencia y si existe una meseta o se prefiere eliminar el injerto del polímero.

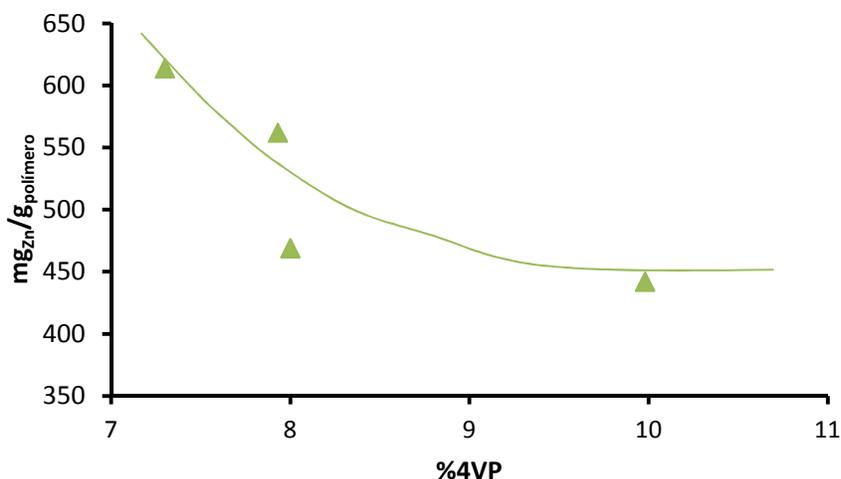


Figura 83. Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

La gráfica nos muestra un comportamiento similar al sistema anterior, donde se observa que conforme aumenta la cantidad de 4VP injertada, se encuentra una disminución de la cantidad de miligramos de iones retenidos por gramo de polímero, éste se diferencia por la dosis absorbida en el proceso de entrecruzamiento (10 kGy). Para obtener los resultados el polímero se sumergió en una disolución 0.1 M de Zn^{2+} , por 48 horas, posteriormente tomando una alícuota de un mililitro y diluyendo mil veces, se midió la cantidad de iones a una longitud de onda de 617 nm.

Tabla 16. Eficiencia de la inmobilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 10 kGy.

Volumen	Peso _{polímero}	4VP	Zn^{2+} _{iniciales}	Inmovilizados	Eficiencia
mL	g	%	mg	mg	%
20	0.1690	7.3	130.98	103.76	79.21
20	0.2023	8.0	130.98	94.89	72.44
10	0.1124	7.9	65.49	63.18	96.47
10	0.1341	10.0	65.49	59.28	90.51

A diferencia de los demás sistemas estudiados, se puede ver cómo es que afecta la cantidad de iones metálicos en donde se sumergen los polímeros, en el caso de la gráfica no se puede observar estas diferencias ya que se encuentra normalizada, pero si se puede ver cuando se calcula la eficiencia. Observando la importancia de los sitios activos disponibles.

Conforme aumentamos la cantidad de injerto de 4VP se disminuye la retención de iones, el primer parámetro cercano a 7% de injerto nos da una eficiencia de alrededor del 80%, pero si realizamos

el mismo proceso cuando aumenta el porcentaje de injerto a 8% entonces se obtiene una eficiencia del 72 %.

La cantidad de muestra que hay es distinta, aún así se mantiene todas las tendencias antes mencionadas, pero podemos agregar una más y es la cual nos permite tener el límite de capacidad del polímero. Mientras aumentamos la cantidad de iones metálicos en la disolución a retener, la eficiencia del polímero decae, dando a entender que se llegó a un límite con el sistema polimérico, esperando que entre mayor sea la cantidad de iones metálicos menor será su eficiencia. Por otro lado estos polímeros son muy eficientes llegando a una cantidad de 96% lo cual nos indica, que mientras más se baje la concentración mayor será la eficiencia de inmovilización de Zn^{2+} .

Éste sistema cuenta con las características necesarias para lograr una optimización de retención, es decir, si es sometido a un pH superior al pH crítico, cuenta con la cantidad molar necesaria de AAc para poder inmovilizar los iones de Zn^{2+} , el grado de entrecruzamiento permite la absorción de moléculas por retención iónica y no tiene una cantidad excesiva de 4VP que interaccionen de manera contraproducente a la retención, sino que estabiliza los complejos formados.

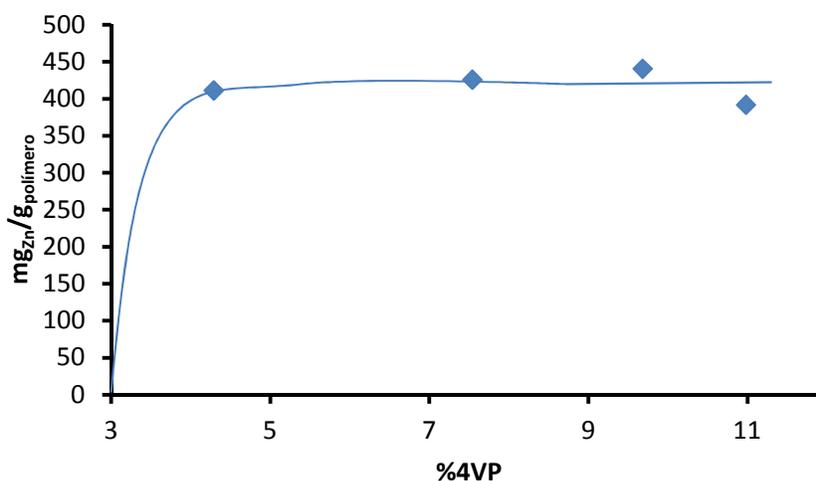


Figura 84. Inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis 15 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

En la ilustración se observa la cantidad de miligramos de iones Zn^{2+} retenido por gramos de sistema polimérico en función del porcentaje de injerto de 4VP, la diferencia de éste sistema radica en el grado de entrecruzamiento del AAc que fue a una dosis de 15 kGy, se observa una retención constante a partir de 4% de injerto.

La experimentación se realizó sumergiendo los polímeros en 10 mL de una disolución 0.1 M de Zn^{2+} , lo que significa tener 65.49 mg de zinc en la disolución, al pasar 48 horas, se tomó una alícuota y se diluyó mil veces para su lectura a 617 nm. La cantidad de AAc y de 4VP en el sistema nos indica que puede ser adsorbido gran cantidad de iones Zn^{2+} , pero la estructura al estar muy

entrecruzada no permite la difusión de los iones que aunado a los espacios ocupados por la 4VP, produce una disminución en la retención de cationes metálicos.

Tabla 17. Eficiencia de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 15 kGy.

Peso_{polímero}	4VP	Inmovilizado	Eficiencia
g	%	mg	%
0.1290	4.3	53.07	81.21
0.1356	7.5	57.75	90.91
0.1343	9.7	59.19	93.18
0.1450	11.0	56.83	86.96

En este sistema se puede observar que los iones son en su mayoría retenidos por interacciones iónicas, la 4VP estabiliza la formación del complejo, pero también es un indicador del entrecruzamiento existente en el sistema, pero al estar con un alto grado de reticulación, la difusión de los iones es baja, la 4VP estabiliza la adsorción aumentando la eficiencia de la misma, pero si ésta incrementa en demasía se tendrá una reducción en la absorción.

6.4.6 Comparación de la inmovilización de Zn^{2+} en el sistema polimérico (net-g-PAAC)-g-P4VP a distintas dosis de entrecruzamiento del AAC.

Se observa que conforme existe un aumento del porcentaje de injerto de 4VP, disminuye la cantidad de $mg_{Zn}/g_{polímero}$, es decir, la eficiencia aumenta mientras menos cantidad de 4VP tenemos. Existen otros factores como la cantidad de iones en que se debían retener, ya que se puede apreciar como el sistema llega a un punto de saturación viéndose afectado en la eficiencia.

La diferencia en éste sistema es el grado de entrecruzamiento, como se ilustra en los resultados la eficiencia es mayor cuando tenemos un sistema al cual se le aplico una dosis de entrecruzamiento de 10 kGy, siendo el más bajo el que se retículo con 15 kGy

6.4.7 Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-g-PAAC)-g-P4VP.

Para tener un panorama general de la funcionalidad de los sistemas poliméricos, se comparan varios aspectos, la arquitectura, las condiciones de síntesis, la cantidad de iones metálicos iniciales y el tipo de ión.

Los experimentos para la retención de Cu^{2+} se realizaron sumergiendo el sistema polimérico en una disolución de 10 mL de nitrato de cobre con una concentración 0.1 M, es decir, se encuentran 63.53 miligramos de cobre en la disolución inicial, a un pH natural de 4.2 por 48 horas, la medición

se realizó a una longitud de onda de 602 nm después de haber realizado las correspondientes diluciones, los experimentos se realizaron a presión estándar.

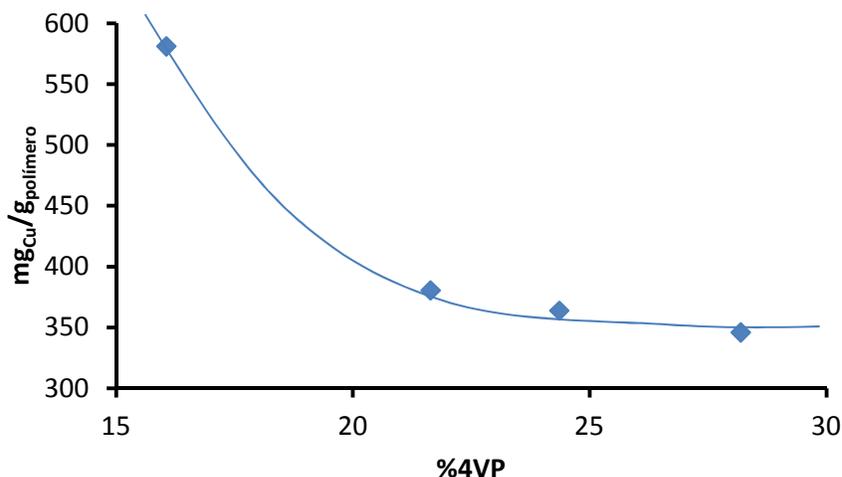


Figura 85. Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 8 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

La gráfica presentada anteriormente se puede ver que conforme aumenta la cantidad de injerto de 4VP disminuye la cantidad de iones inmobilizados, pero también se puede observar que llega un momento en que esta se estabiliza, encontrando un equilibrio entre adsorción e interacciones iónicas.

Tabla 18. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 8 kGy.

Peso_{polímero}	4VP	Inmovilizado	Eficiencia
g	%	mg	%
0.0630	16.0	36.6	57.63
0.1098	21.6	41.7	65.76
0.1518	24.3	55.2	86.88
0.1600	28.2	55.3	87.08

Podemos ver que aumenta la eficiencia con el incremento del porcentaje de injerto de 4VP, pero la gráfica nos muestra que si éste injerto disminuye entonces se tiene más retención de iones cobre por gramo de polímero. Por lo que según los datos obtenidos por el estudio realizado, se tiene un máximo de sitios disponibles en el polímero colapsado, los cuales son ocupados por el catión, el cambio en la eficiencia no es debido a la cantidad de injerto, sino como se puede ver en la figura 85 y en la tabla 18, es debido al aumento de la cantidad de polímero que se pone a prueba.

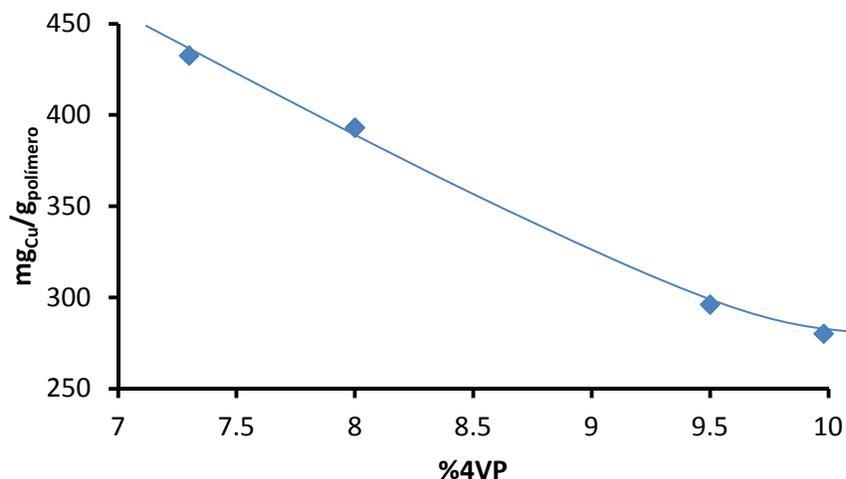


Figura 86. Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

En la ilustración podemos ver con mayor claridad como disminuye la retención de iones metálicos en éste sistema con el incremento en el porcentaje de injerto de 4VP, obteniendo casi una recta en este segmento de porcentaje de injerto de 4VP. El experimento se realizó sumergiendo los polímeros en una disolución 0.1 M de Cu^{2+} y después de 48 horas de retención, se diluyó la alícuota tomada mil veces, para leerse a 602 nm.

Tabla 19. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy.

Volumen	Peso _{polimero}	4VP	Cu^{2+}	Inmovilizado	Eficiencia
mL	g	%	mg	mg	%
20	0.1690	7.3	127.06	73.12	57.54
20	0.2023	8.0	127.06	79.53	62.25
20	0.2126	9.5	127.06	74.77	58.84
10	0.1341	10.0	63.53	39.73	62.53

En la tabla 19 se puede observar como el aumento de la cantidad de polímero aumenta la eficiencia, pero si ésta va acompañada de un incremento grande de 4VP ocurre un retroceso en éste parámetro, entonces esto quiere decir que es más importantes el grado de entrecruzamiento y la repulsión que genera la 4VP, que el aumento en el peso del polímero. Ahora bien en el último sistema polimérico se puede ver los dos efectos, éste se sigue colapsado pero aún así la cantidad de iones metálicos es menor por lo que su eficiencia debería ser mucho mayor, pero éste polímero cuenta con la menor cantidad de materia y la mayor cantidad de 4VP lo que contrarresta el efecto preestablecido causando una baja en la misma.

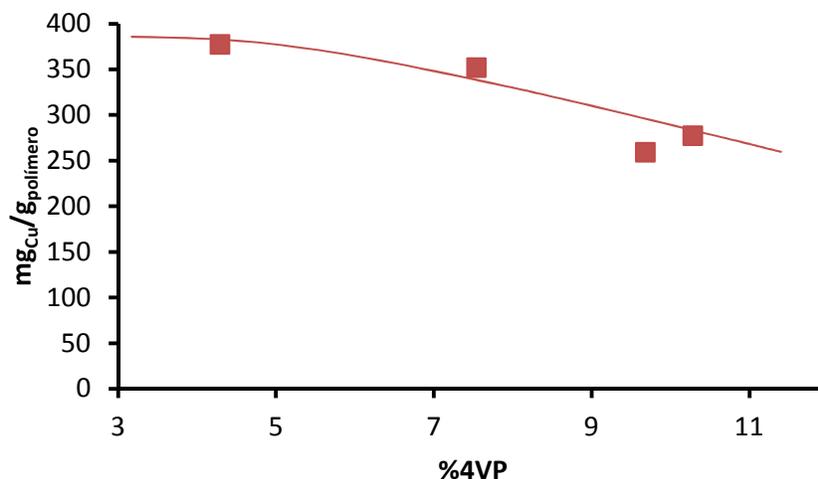


Figura 87. Inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 15 kGy, en función del porcentaje de injerto de 4VP.

En este sistema podemos encontrar el mismo comportamiento que en los anteriores a medida que el injerto de 4VP va aumentando, el nivel de entrecruzamiento es menor y la cantidad de retención es menor, los experimentos se realizaron sumergiendo el polímero en diez mililitros de una disolución 0.1 M de Cu^{2+} (63.53 mg de Cu^{2+}), por 48 horas, la lectura de las muestras se realizó en el equipo de UV-Vis a 602 nm.

Tabla 20. Eficiencia de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-PAAc)-g-P4VP con el AAc entrecruzado a una dosis de 15 kGy.

P poli	4VP	Inmovilizados	Eficiencia
g	%	mg	%
0.1290	4.3	48.72	76.68
0.1356	7.5	47.76	75.17
0.1343	9.7	34.85	54.85
0.1217	10.3	33.71	53.06

Ésta tabla es de suma importancia, porque confirma lo antes dicho sobre la cantidad de iones a retener en la disolución y la importancia de las interacciones que se generan de colapso y expansión en el polímero. En el experimento una de las variables es casi constante, el peso, mientras que el porcentaje de injerto de 4VP no lo es, con esto podemos ver cómo es que influye la adsorción en el sistema, en éste tipo de sistemas aumenta la cantidad de iones retenidas por el fenómeno de adsorción, pero la interacción iónica disminuye, ésta es de mayor importancia en éstos sistemas, provocando que la eficiencia disminuya entre más aumentamos el injerto de 4VP.

6.4.8 Comparación de la inmovilización de Cu^{2+} en el sistema (net-g-PAAc)-g-P4VP a distintas dosis de entrecruzamiento.

Las interacciones iónicas son el fenómeno más importante en éste tipo de polímeros, es por eso que el grado de entrecruzamiento es crucial, por lo cual el sistema alcanza su máximo cuando tiene menor cantidad de 4VP. Si se toma en cuenta todas las gráficas y tablas se concuerda que el mejor sistema para la inmovilización es aquel que se encuentra con poca cantidad de 4VP y que el ácido acrílico fuese entrecruzado a una dosis de 10 kGy.

6.4.9 Comparación de la inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} en el sistema (net-g-PAAc)-g-P4VP.

El sistema sintetizado fue usado experimentalmente en condiciones de pH naturales (Cu^{2+} - 4.2, Zn^{2+} - (4.6)), éstas condiciones son nombradas así porque el pH obtenido proviene de los iones disueltos de la sal del metal en agua, no se añade ninguna otra sustancia, ni un buffer para alterar la condición del pH. Esto provoca que al ser más ácido el catión cobre que el catión zinc su pH disminuya más y se localice por debajo del pH crítico, obteniendo una diferencia de estructuras, una colapsada (Cu^{2+}) y una extendida (Zn^{2+}).

Observando los resultados de los sistemas podríamos decir con facilidad que el polímero es más selectivo para el catión zinc que para el cobre, pero no podemos olvidar el factor que es el pH de disolución es lo que ocasiona que se produzca un colapso en el polímero cuando este se sumerge en la disolución de Cu^{2+} .

Debido a que el sistema aporta mayor retención por la interacción iónica, se observan fenómenos no solo dependientes de la cantidad de iones metálicos, sino que también de la cantidad de iones a retener y sobre todo del grado de entrecruzamiento, ya que gracias a éste se obtendrá una mejor o menor retención iónica. Dentro de la retención iónica cuando la cantidad de 4VP es poca el cambio en la cantidad de mg de iones metálicos inmovilizados se ve con un salto muy grande debido al colapso del polímero, pero si aumentamos la cantidad de éste injerto, provoca que ésta diferencia no sea tan grande estabilizando los complejos generados en el sistema polimérico, otorgando así un equilibrio entre lo perdido por el colapso del sistema y lo ganado por la acción del fenómeno de adsorción, es decir, la retención por la formación de complejos entre el sistema polimérico y el catión metálico.

Teniendo así que las optimas condiciones de éste sistema se encuentran a un pH superior al crítico y con bajo injerto de 4VP.

6.5 Inmovilización de Cu^{2+} y Zn^{2+} en (net-g-PAAc)-g-P4VP y en PP-g-(net-g-PAAc)-g-P4VP .

Dentro de estos dos sistemas observamos diferencias de retención entre ellos mismos, debido a las diferentes arquitecturas que presentan. Para analizar éste punto se deben de describir las

constantes de los sistemas, los polímeros fueron sumergidos por un tiempo en una disolución 0.1 M de un catión metálico ya fuese Zn^{2+} o Cu^{2+} por un periodo de tiempo de 24 horas para el sistema injertado en la matriz polimérica de PP y de 48 para el otro. Para los dos sistemas el pH de las soluciones fue el natural (Cu^{2+} - 4.2, Zn^{2+} - (4.6)) y las disoluciones fueron las mismas.

Para encontrar puntos de comparación se deben establecer las condiciones óptimas de retención de iones de cada sistema tanto para el catión Zn^{2+} como para el ión Cu^{2+} , esto se realiza haciendo acopio de toda la información antes presentada.

Tabla 21. Condiciones óptimas de retención del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP en una disolución 0.1 M.

Zn^{2+}		Cu^{2+}	
AAc	4VP	AAc	4VP
%	%	%	%
$80 < y < 120$	$40 < x < 80$	$80 < y < 120$	$40 < x < 80$

Tabla 22. Condiciones óptimas de retención del sistema (net-PAAc)-g-P4VP en una disolución 0.1 M.

Zn^{2+}		Cu^{2+}	
D_{entrecruzamiento}	4VP	D_{entrecruzamiento}	4VP
kGy	%	kGy	%
$8 < x < 10$	$8 < x < 15$	$8 < x < 10$	$8 < x < 15$

Las condiciones descritas en las tablas anteriores son las mejores para la retención de Cu^{2+} y Zn^{2+} con una concentración de 0.1 M, éstas variables son las aptas para la inmovilización de cada sistema.

En cuanto a la retención de iones en condiciones de pH natural y a la concentración límite para hacer uso de la ecuación de Lambert-Beer, se observan las siguientes diferencias.

- Y El tiempo de inmersión donde el polímero alcanza la mayor retención es menor cuando se utiliza el sistema PP-g-(net-P4VP)-g-P4VP.
- Y Los sistemas poliméricos inmovilizan por la suma de las interacciones iónicas y la adsorción que tiene el polímero sobre los iones metálicos.
- Y El sistema (net-P4VP)-g-P4VP cuenta con mayor aportación en su retención por las interacciones iónicas, mientras que el sistema PP-g-(net-P4VP)-g-P4VP por la formación de complejos o adsorción, más ninguna es despreciable de la otra en ningún sistema.
- Y Al encontrarse por debajo del pH crítico el sistema (net-P4VP)-g-P4VP se más afectado por el colapso del sistema polimérico que el sistema PP-g-(net-P4VP)-g-P4VP.

- Y La capacidad de retención de iones conforme aumenta la cantidad de estos es mejor en las películas del sistema PP-g-(net-P4VP)-g-P4VP, mientras que la eficiencia decae en mayor medida en el polímero (net-P4VP)-g-P4VP.
- Y La inmovilización de los polímeros es mayor cuando se tiene un sistema extendido o por arriba del pH crítico (Zn^{2+}) que cuando el sistema está colapsado o por debajo del pH crítico (Cu^{2+}).
- Y La cantidad de mg de iones metálicos extraídos de las disoluciones acuosas por gramos de polímero es mayor en el sistema PP-g-(net-P4VP)-g-P4VP, que en el hidrogel (net-P4VP)-g-P4VP.

6.6 Isotermas de adsorción.

La siguiente experimentación fue realizada con el motivo de conocer cómo es que se da el proceso de retención de los iones metálicos, se tomaron polímeros con arquitecturas iguales y porcentajes de injertos muy similares y se realiza tanto para el catión cobre como para el catión zinc los experimentos de retención cambiando la concentración inicial en donde se sumergen las estructuras poliméricas.

Una vez que se tiene la cantidad de retención de iones en función de la concentración, se aplican las ecuaciones: lineal, de Langmuir y de Freundlich, al linearizarse estos gráficos podemos obtener la correlación lineal de los puntos de la gráfica mediante mínimos cuadrados, comparando éstas, la que sea más cercana a la unidad, será por lo tanto el sistema de adsorción que maneja el sistema polimérico.

Si tenemos una adsorción de tipo lineal, quiere decir que por cada sitio activo que contenga el polímero, será ocupado por un catión hasta llegar a una saturación, en este caso se grafica la retención de iones en ($mol_M/g_{polimero}$) en función de la concentración inicial de la disolución donde se sumergen los polímeros.

Para la isoterma de Langmuir es necesario hacer la ecuación lineal graficando el resultado de la relación de la concentración inicial y la retención de iones en función de la concentración lineal.

$$\frac{C_i}{R_i} = \frac{1}{C_m} C_i + \frac{K_d}{C_m}$$

Ecuación 27. linearización de la isoterma de Langmuir.

Donde C_i es la concentración iónica; R_i es la retención de iones ($mol_M/g_{polimero}$); C_m es la capacidad máxima del adsorbente; K_d es la constante de disociación.

En la isoterma de Freundlich, se toma la ecuación lineal del modelo graficando el menos logaritmo de la retención de iones en función del menos logaritmo de la concentración inicial de iones en la disolución.

$$-\log(Ri) = \frac{1}{n}(-\log(Ci)) - \log K$$

Donde n es la heterogeneidad del sistema; K es la constante de formación. De ésta manera se puede saber cómo se comporta el sistema y cuáles son sus cualidades.

6.6.1 Isotermas de adsorción del sistema (net-PAAc)-g-P4VP.

Para éste sistema se utilizó el polímero con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy y un porcentaje de injerto de 4VP que oscila entre 9 y 10, de acuerdo a los estudios son las condiciones optimas del mismo. El tiempo de inmersión de los polímeros en las disoluciones catiónicas fue de 48 horas, la concentración se modificó de 10^{-5} M hasta 10^{-1} M para el zinc con un pH de 5, mientras que para el cobre fue de 10^{-5} M hasta 10^{-2} M a un pH de 4.8 superior al crítico.

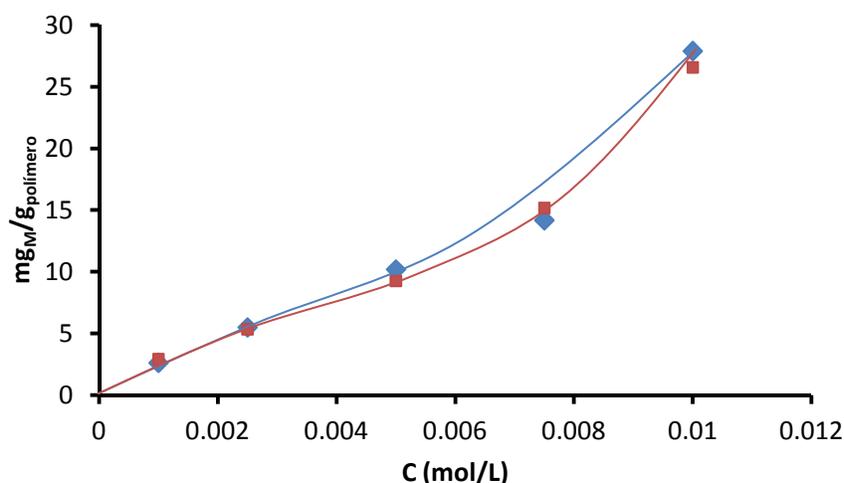


Figura 88. Retención de iones por el polímero (net-PAAc)-g-P4VP(9-10%) con AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy, en función de la concentración; \blacklozenge Zn²⁺; \blacksquare Cu²⁺.

La figura 88 muestra la capacidad de retención de los cationes metálicos para el polímero (net-PAAc)-g-P4VP en función de la concentración, con estos datos aplicando las ecuaciones de las distintas isotermas de absorción se tiene el siguiente resultado.

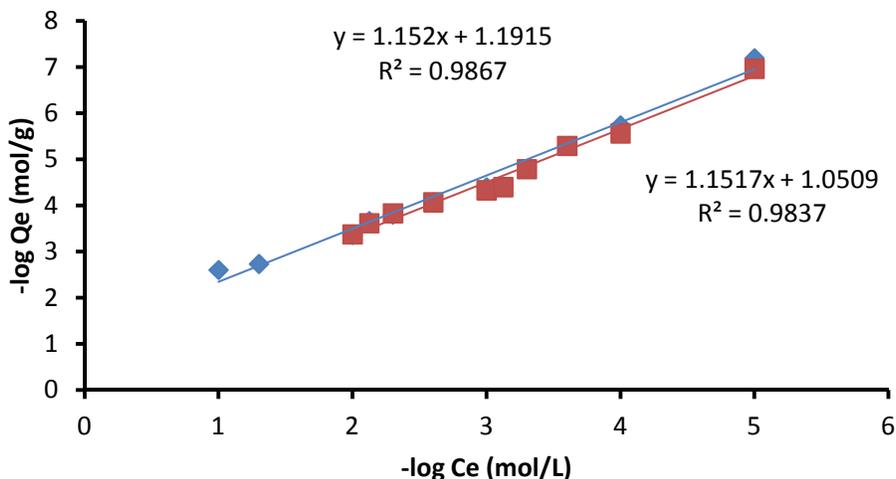


Figura 89. Isoterma de Freundlich linealizada para el sistema (net-PAAc)-g-P4VP(9-10%) con el AAC entrecruzado a una dosis de 10 kGy; \blacklozenge Zn²⁺; \blacksquare Cu²⁺.

La gráfica anterior muestra el comportamiento de adsorción de los distintos cationes que tiene el sistema (net-PAAc)-g-P4VP, se realizó el tratamiento de datos, teniendo como resultado una mejor correlación lineal de datos para la isoterma de Freundlich que para las otras, lo cual quiere decir que se tiene una retención heterogénea, es decir, no se realiza en monocapa (Langmuir), ni tomando en cuenta todos los sitios activos (lineal).

Los resultados para el Zn²⁺ son; $n = 0.87$; $K = 15.54$. Para el Cu²⁺ son; $n = 0.87$; $K = 11.24$. Lo cual quiere decir que el grado de desorden es igual para los dos sistemas, representado por n , mientras que la constante de formación cambia en un intervalo muy pequeño, de esta manera podemos saber que el sistema se comporta de manera casi igual para los dos cationes, también se observa que el sistema no tiene selectividad por ninguno de los dos cationes.

6.6.2 Isotermas de adsorción del sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.

Para éstos polímeros se hicieron dos comparaciones una de acuerdo al tipo de catión metálico y otra conforme a distintos porcentajes de injertos en el sistema polimérico, ya que en éste existe un rango más grande de intervalo de funcionalidad. El tiempo de inmersión de los polímeros en las disoluciones catiónicas fue de 24 horas, la concentración se modificó de 10⁻⁵ M hasta 10⁻¹M para el zinc a un pH de 5, mientras que para el cobre fue de 10⁻⁵ M hasta 10⁻² M a un pH de 4.8 superior al crítico.

Para la comparación del porcentaje de injerto se usaron tres polímeros diferentes; **1** PP-g-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%); **2** PP-g-(net-PAAc(106-109%))-g-P4VP(70-71%); **3** PP-g-(net-PAAc(172-177%))-g-P4VP(27-29%). Estos fueron sumergidos solamente en las disoluciones que contenían los cationes de zinc.

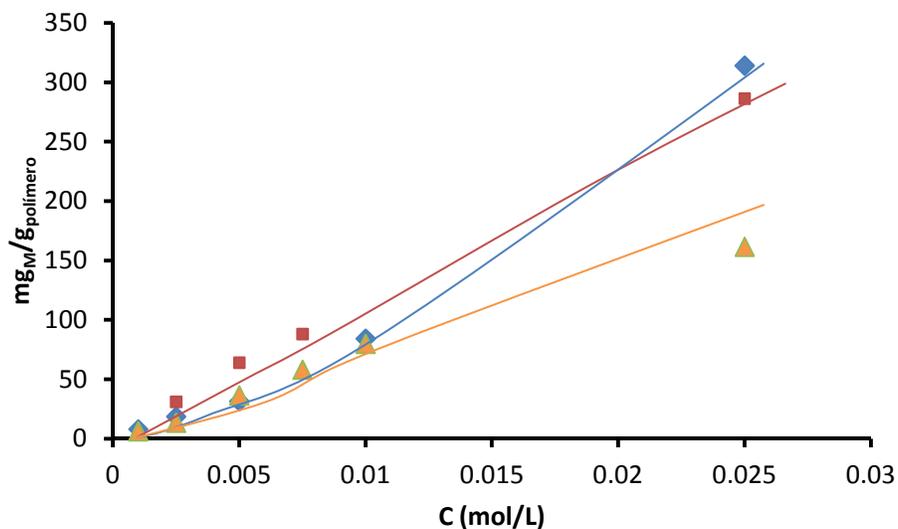


Figura 90. Retención de iones por el polímero PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP, en función de la concentración; \blacklozenge 1; \blacksquare 2; \blacktriangle 3.

La figura 90 muestra la capacidad de retención de los cationes metálicos para el polímero PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP a distintos porcentajes de injerto en función de la concentración, con los datos se aplican las ecuaciones de las isothermas de absorción teniendo el resultado que se muestra a continuación.

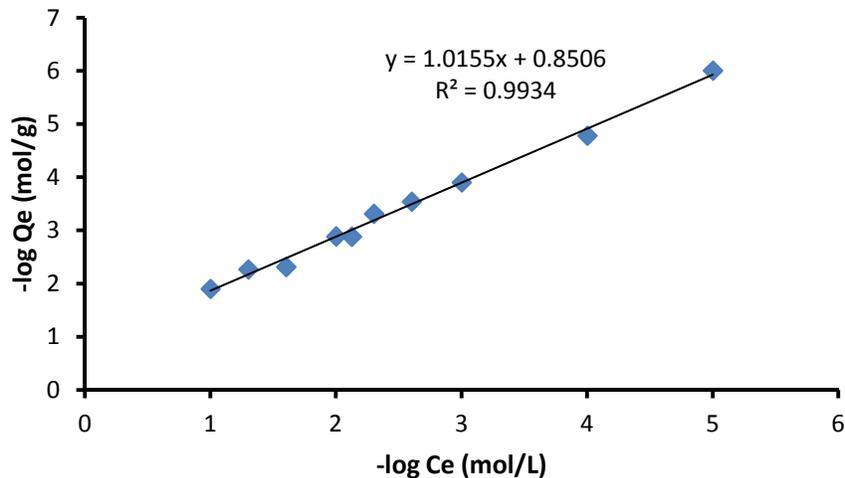


Figura 91. Isotherma de Freundlich linearizada para el sistema PP-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%).

La ilustración anterior muestra cómo se comporta uno de los polímeros del sistemas poliméricos PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP, con los datos se obtuvo como resultado una mejor correlación lineal para la isoterma de Freundlich, por lo que se tiene una adsorción heterogénea.

Los resultados para los distintos polímeros son; **1** $n = 0.98$; $K = 7.08$; **2** $n = 0.98$; $K = 5.00$; **3** $n = 0.98$; $K = 8.54$. Éstos datos muestran que el nivel de desorden de adsorción es igual para los tres

sistemas, representado por n , el número es muy cercano a la unidad, lo cual dice que ésta muy cercano a actuar como una adsorción en monocapa. La constante de formación es pequeña y para los sistemas no hay cambios significativos, por lo tanto los polímeros se comporta de manera muy similar en los distintos sistemas. Los mejores sistemas son el primero y el segundo, lo cual dice que éste polímero es necesario la existencia de una cantidad considerable de 4VP, para que su retención de iones sea mejor.

Para la comparación entre los iones se utilizó el polímero **1** el cual contiene entre 77 y 82% de AAC y entre 64 y 70% de injerto de 4VP, favorable a las condiciones optima de retención establecidas, el tiempo de inmersión de los polímeros fue el mismo de 24 horas, la concentración se modificó de 10^{-5} M hasta 10^{-1} M para el zinc con un pH de 5, para el cobre fue de 10^{-5} M hasta 10^{-2} M a un pH de 4.8.

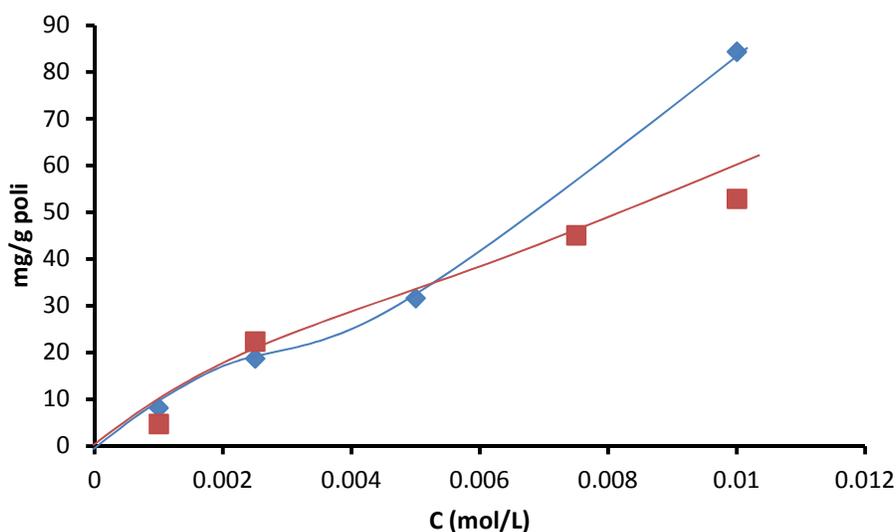


Figura 92. Retención de iones por el polímero PP-g-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%) en función de la concentración;
◆ Zn²⁺; ■ Cu²⁺.

La figura muestra la capacidad de retención de los cationes metálicos para el polímero injertado en el PP en función de la concentración, en éste caso observamos una diferencia que con el otro polímero no existía, la selectividad que tiene el sistema polimérico, se observa que conforme aumenta la concentración el sistema retiene mayor cantidad de iones Zn²⁺ que de Cu²⁺. De acuerdo a los datos aplicando las ecuaciones de las distintas isothermas de absorción se tiene el siguiente resultado.

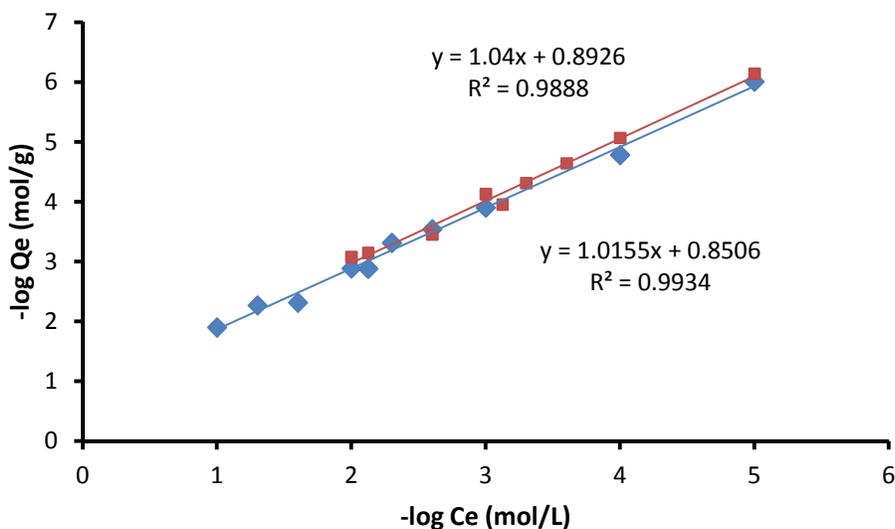


Figura 93. Isoterma de Freundlich linealizada para el sistema PP-g-(net-PAAc(77-82%))-g-P4VP(64-70%); \blacklozenge Zn²⁺; \blacksquare Cu²⁺.

La figura anterior muestra cómo se comporta el sistema PP-(net-PAAc)-g-P4VP en su proceso de adsorción de los distintos cationes, los datos dan como resultado una mejor correlación lineal de datos para la isoterma de Freundlich, por lo que se tiene una retención heterogénea.

Los resultados para el Zn²⁺ son; n = 0.98; K = 7.08. Para el Cu²⁺ son; n = 0.96; K = 7.76. el desorden existente en el sistema debido a la heterogeneidad es muy bajo pero es mayor en la retención de Cu²⁺. La constante es muy similar en los dos sistemas presentados.

6.6.3 Comparación de las isotermas de adsorción de los sistemas poliméricos PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP y PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP.

Los resultados para los dos sistemas son que siguen el modelo de isotermas de Freundlich, son más afines a él que a cualquiera de los demás estudiados, es decir, se rigen por una adsorción heterogénea, pero la diferencia entre estos sistemas es el grado de desorden que muestran en sus estructuras debido a la arquitectura que presentan. El sistema PP-g-(net-PAAc)-g-P4VP se encuentra más cercano a generar una monocapa en su modo de adsorción que el otro sistema polimérico.

Éstos estudios se realizaron con estructuras expandidas ya que la retención de iones se colocó a un pH superior al crítico, para la realización de las pruebas se hizo un barrido de concentraciones, esto nos dio como resultado una diferencia muy importante que no se había vislumbrado antes, para el polímero (net-PAAc)-g-P4VP no existe una selectividad a ninguno de estos dos cationes estudiados, pero en el otro sistema polimérico si lo hay, existe una mayor afinidad al catión Zn²⁺ que al Cu²⁺

6.7 Eficiencia de la inmovilización de iones metálicos en los sistemas poliméricos.

Un estudio realizado de acuerdo a los datos obtenidos de los distintos experimentos realizados es la eficiencia que tienen los sistemas poliméricos sintetizados de acuerdo al proceso de retención de iones metálicos, con esto se puede saber qué porcentaje de cationes se están inmovilizando de acuerdo a un total existente.

Para el catión Zn^{2+} se realizaron estudios a un pH superior al crítico, con una estructura expandida desde concentraciones de ppm hasta 0.1 M, mientras que para el Cu^{2+} solo se realizaron hasta una concentración de 0.01 M.

Tabla 23. Eficiencia de inmovilización de iones metálicos a distintas concentraciones; **A** (net-PAAC)-g-P4VP; **B** PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP

		Zn^{2+}	Cu^{2+}
	Conc. Inicial	Eficiencia	Eficiencia
	(mol/L)	%	%
A	1×10^{-1}	85.98	
B		87.5	
A	1×10^{-2}	85.51	90.7
B		97.99	61.26
A	1×10^{-3}	86.29	92.12
B		91.42	57.16
A	1×10^{-4}	55.27	96.69
B		94.54	49.76

De acuerdo a la tabla 23 y a los datos de inmovilización de cationes metálicos que se obtuvieron, se puede decir, que para el catión zinc el polímero injertado en polipropileno es muy eficiente en todo el rango de concentraciones estudiadas, mientras que el otro polímero lo es a partir de 1×10^{-3} M, lo que quiere decir que si deseamos utilizar éste polímero para remover partículas que se encuentren en una concentración de ppm no será muy eficiente.

En cuanto al catión cobre, no es factible utilizar los polímeros para remover concentraciones superiores a 0.1 M ya que su pH natural sería por debajo del crítico, lo que se transforma en un colapso del sistema polimérico, si se desea incrementar éste pH el catión precipitaría. Para el sistema (net-PAAC)-g-P4VP en todas las concentraciones es aceptable usar el sistema, mientras que el injertado en PP no lo es en ninguna, dato que es avalado por la selectividad que tiene el polímero, no se debe dejar de tomar en cuenta que el factor estudiado es muy dependiente de la cantidad de polímero que se usa para remover los iones metálicos.

6.8 Retención de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} a una concentración de ppm.

En la actualidad existen muchos métodos para la remoción de iones metálicos de aguas residuales, pero en concentraciones muy bajas no son muy eficientes, por lo que se debe usar grandes cantidades de reactivos, como es el caso del carbón activado; otros métodos como es el uso de EDTA no tiene la capacidad de acomplejar concentraciones tan bajas.

Para que el agua este en los niveles permitidos se tiene que remover estas pequeñas concentraciones o disminuirlas, es por eso que se realiza este estudio.

Tabla 24. Eficiencia de los polímeros en concentraciones de ppm; **A** (net-PAAC)-g-P4VP; **B** PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP

	Zn^{2+}				Cu^{2+}		
	Conc. Inicial (ppm)	Conc. Permitida (ppm)	Eficiencia %	Conc. Residual (ppm)	Conc. Permitida (ppm)	Eficiencia %	Conc. Residual (ppm)
A	6.54	5	55.27	2.92	2	96.69	0.21
B			94.54	0.35		49.76	3.28

Con estos resultados se puede ver que son sistemas muy adecuados para retener iones metálicos en concentraciones muy bajas, por lo que se podrían utilizar en el último paso del saneamiento de las aguas residuales. Para la remoción de Zn^{2+} los dos sistemas son funcionales, pero tiene mejores resultados cuando se utilizan el sistema polimérico PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP, en cambio para el Cu^{2+} el sistema injertado en PP no es deseado, pero si el que cuenta con la arquitectura siguiente (net-PAAC)-g-P4VP. Todos estos datos son al colocar los polímeros solo una vez en la disolución problema, ya que hay que recordar que los proceso de inmovilización son reversibles y se puede volver a utilizar para realizar el mismo proceso.

6.9 Reversibilidad de los sistemas poliméricos sintetizados.

Uno de las ventajas que tiene éste sistema en comparación de otros utilizados para la remoción de iones metálicos es su reversibilidad del proceso, es decir, se pueden inmovilizar iones para concentrarlos y retirarlos de las aguas residuales, pudiendo hacer este proceso muchas veces sin tener que usar otro polímero. Éste estudio nos dice que tan reversible es el sistema y como se modifica conforme se realizan estos ciclos.

Para la realización del experimento se sumergieron los polímeros en una disolución de los cationes metálicos con una concentración de 0.1 M, por un tiempo determinado de 24 horas o 48 horas, se midió la cantidad de iones retenidos, posteriormente se removieron los cationes del polímero disminuyendo el pH y aumentado la fuerza iónica, y se midió la cantidad de iones que fueron desorbidos, éste ciclo se repitió tres veces para saber cómo respondían los polímeros.

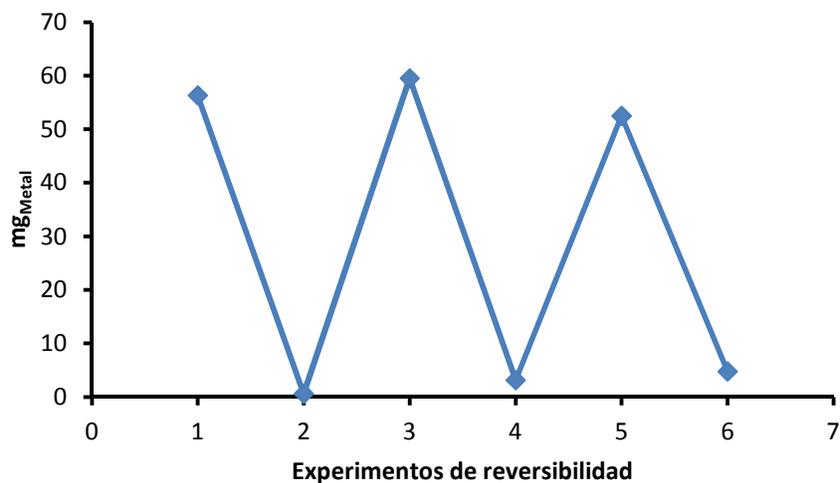


Figura 94. Retención de iones metálicos en los proceso de inmovilización y desorción en el sistema (net-PAAC)-g-P4VP.

La figura anterior muestra la reversibilidad que tiene el sistema (net-PAAC)-g-P4VP, mostrando buenos parámetros en los primeros tres ciclos, se puede observar como empieza a existir un decaimiento de la inmovilización a partir del tercer ciclo de retención-desorción.

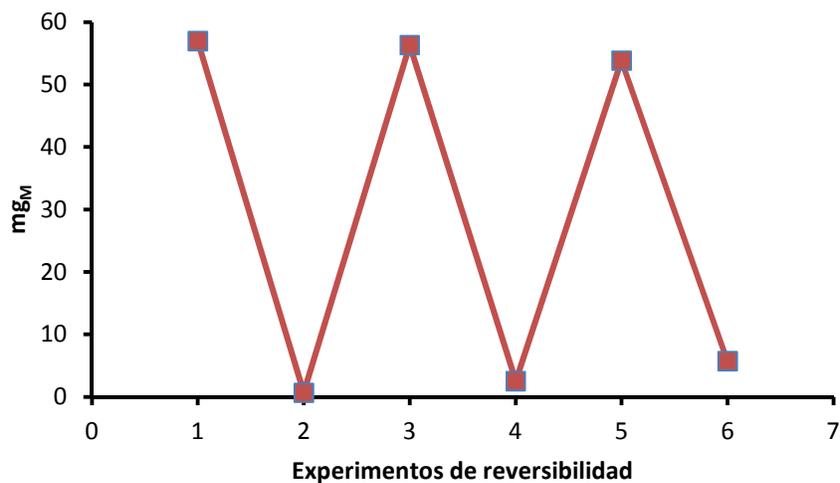


Figura 95. Retención de iones metálicos en los proceso de retención y desorción en el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP

En la figura 95 se observa la buena reversibilidad que tiene el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP, los tres ciclos se encuentran con buena inmovilización y desorción. A comparación del otro sistema éste no disminuye tan evidentemente en su funcionamiento como el polímero (net-PAAC)-g-P4VP, lo cual habla en parte de que las propiedades mecánicas del polímero injertado en polipropileno son mejores que las del otro polímero.

Conclusiones

7

Tomando datos de trabajos antes realizados, de los cuales se siguió la misma línea de estudio, se realizó una síntesis de dos sistemas poliméricos sensibles a un estímulo externo, los polímeros tuvieron la siguiente arquitectura PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP y (net-PAAC)-g-P4VP. La investigación consistió en compararlos modificando distintas variables y enfocarlo a un punto ambiental.

Las variables que se estudiaron y compararon a lo largo del trabajo fueron, arquitecturas, hinchamiento límite, tiempo máximo de retención, inmovilización de los cationes metálicos Cu^{2+} y Zn^{2+} y su eficiencia, isotermas de adsorción y reversibilidad principalmente.

Los sistemas poliméricos sintetizados, son similares pero el que uno de ellos esté injertado a una matriz polimérica flexible, otorga muchas propiedades que se observan en cada una de las comparaciones realizadas durante todo el trabajo.

El sistema polimérico (net-PAAC)-g-P4VP, cuenta con un mayor número de grupos ionizables, es por eso que su capacidad de hincharse es muy grande 550% y a causa de lo mismo es el tiempo en que tarda en estabilizarse, al igual la difusión existente no es tan rápida como se desea y alcanza un máximo después de haber transcurrido 20 horas. Debido a la gran cantidad de grupos ionizables la retención de iones se da principalmente por efecto de las interacciones iónicas existentes entre los cationes y el material polimérico, la adsorción que lleva a cabo es heterogénea y su reversibilidad es aceptable, aunque pierde un poco en su retención después de realizar varios ciclos. La eficiencia y la cantidad de iones inmovilizados depende de la dosis de entrecruzamiento del ácido acrílico y del porcentaje de injerto de 4VP, las condiciones óptimas se encontraron a una dosis de reticulación entre 8 y 10 kGy y un injerto de 4VP entre 7 y 15%. Éste polímero no muestra selectividad a ninguno de los cationes estudiados.

Para el sistema polimérico PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP, se observa una menor cantidad de grupos ionizables, por lo que su capacidad de hincharse es baja 25% pero su tiempo de estabilización es muy corto en tan solo veinte minutos, la difusión es más rápida alcanzándose un máximo de retención al transcurrir 5 horas. Debido a la arquitectura que presenta y a la cantidad de injerto que tiene tanto de AAC como de 4VP la retención de iones se da a causa principalmente de la adsorción donde se forman complejos entre los cationes y las bases de Lewis del material polimérico, la adsorción que lleva a cabo es heterogénea, muestra una gran reversibilidad sin pérdida de propiedades mecánicas visibles y en su capacidad de retención. La eficiencia y la cantidad de iones inmovilizados depende del injerto de AAC en el polipropileno y del porcentaje de injerto de 4VP en el hidrogel, las condiciones óptimas se encontraron con un injerto de AAC de alrededor de 130% y un injerto de 4VP entre 60 y 80%. Éste polímero muestra selectividad hacia el zinc, por lo cual se puede decir que el complejo que forma con el cobre es menos estable.

En toda la investigación realizada se puede ver que los sistemas poliméricos inteligentes sintetizados, contienen muchas diferencias entre sí, desde la parte inicial que es la síntesis hasta la final que es la cuantificación de la retención de iones metálicos. Dependiendo de las condiciones que una persona requiera para que se inmovilice un metal será el sistema que utilizará.

Desde un punto de vista global de la investigación el sistema PP-g-(net-PAAC)-g-P4VP muestra mejores resultados en menor tiempo que el otro sistema.

Comparado con otros métodos de saneamiento de aguas residuales como son el uso de resinas de intercambio iónico, compuestos inorgánicos, agentes acomplejantes, entre otros, estos sistemas son un material novedoso para la industria. El tiempo en el proceso, la alta eficiencia de los polímeros y la gran capacidad de reversibilidad que tienen para sanear las aguas residuales de metales pesados se sobrepone a los costos de fabricación de los sistemas poliméricos.

El trabajo realizado genera una idea del campo tan grande que son los polímeros y de todo lo que falta por estudiar de ellos, al igual nos enseña una forma inocua de aplicar la química nuclear. Ya que se debe tener muy en cuenta que la química verde y el uso de energías alternas son el futuro de la raza humana para su subsistencia.

Bibliografía

8

- [1] W. Rucks Winkeljohn, Pedro C. Vasquez, Lucjan Strekowski and Alfons L. Baumstark, Oxidation of substituted pyridines by dimethyldioxirane: kinetics and solvent effects, *Tetrahedron Letters* 45 (2004) 8295–8297.
- [2] Schwalm Reinhold, *UV coatings: basics, recent developments and new applications*, ELSEVIER, Oxford, UK, 109-111, (2007).
- [3] BASF Corporation Celanese, *Acrylic Acid: A Summary of Safety and Handling*, 3rd edition.
- [4] Seymour Raymond B. *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté S. A., Florida, USA, 25-47, 2002.
- [5] J. J. Maurer, D. J. Eustace, C. T. Ratcliffe, *Thermal Characterization of Poly(acrylic acid)*, *Macromolecules* 1987, 20, 196-202.
- [6] A. Laitinen, E. Harris, *Análisis químico*, Reverte, Barcelona, España, 211, (1982).
- [7] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 105-125, 1964.
- [8] Carlsson, D. J., Chmela, S and Lacoste, J. On the structures and yields fo the first peroxy radicals in γ -irradiated polyolefins. *Macromolecules* 23, 4934-4938, (1990).
- [9] Lacoste J., Vaillant D., Carlsson D. J. Gamma-, photo-, and thermally initiated oxidation of isotactic polypropylene *J. Polym. Sci. A Polym Chem.* 31 (3) 715-722 (1993).
- [10] Yuzo Kaneko, Kiyotaka Sakai, Akihiko Kikuchi, Ryo Yoshida, Yasuhisa Sakurai, Teruo Okano; Influence of Freely Mobile Grafted Chain Length on Dynamic Properties of Comb-Type Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels; *Macromolecules*, 1995, 28 (23), pp 7717–7723.
- [11] Hee Kyung Ju, So Yeon Kim, Young Moo Lee; pH/temperatura-responsive behaviors of semi-IPN and comb-type graft hydrogels composed of alginate and poly(N-isopropylacrylamide); *Polymer* 42 (2001) 6851- 6857.
- [12] González-Nuñez, R., González-Romero, V.M. y Casillas, S.N., Hinchamiento de polímeros reticulados, Guadalajara, México, memorias del VIII Encuento Nacional de la AMIDIQ (1987).
- [13] Paul J. Flory and John Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*, *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943).
- [14] J. Ghasemi, Sh. Ahmadi, K. Torkestani., Simultaneous determination of copper, nickel, cobalt and zinc using zincon as a metallochromic indicator with partial least squares., *Analytica Chimica Acta* 487 (2003) 181- 188.
- [15] Crystal E. Säbel, Joseph M. Neureuther, Stefan Siemann., A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon., *Analytical Biochemistry* 397 (2010) 218-226.

- [16] J. T. McCall, G. K. Davis, and T. W. Stearns., Spectrophotometric Determination of Copper and Zinc in animal Tissues., Analytical Chemistry Vol. 30 No. 8 August 1958.
- [17] Pablo Richter, M. Inés Toral, A. Eugenia Tapia and Emely Fuenzalida, Flow injection photometric determination of Zinc and Copper with Zincon based on the variation of the stability of the complex with pH., Analyst, October 1997, Vol. 122 (1045-1048).
- [18] Ricardo N.M.J. Páscoa, Ildikó V. Tóth, António O.S.S. Rangel., Spectrophotometric determination of zinc and copper in a multi-syringe flow injection analysis system using a liquid waveguide capillary cell: Application to natural waters., Talanta (2011).
- [19] Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Apuntes de Química Física Avanzada, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia.
- [20] Elizaneth Ramírez, S. Guillermina Burillo, C. Barrera-Díaz, Gabriela Roa, and Bryan Bilyeu., Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 432-439.
- [21] M. Douglas LeVan and Theodore Vermeulen., Binary Langmuir and Freundlich Isotherms for Ideal Adsorbed Solutions, J. Phys. Chem 1981, 85, 3247-3250.
- [22] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- [23] Alexander, P. and Charlesby, A. Effect of radiation on synthetic polymers. J. Polymer. Sci., 23, 355-376, (1957).
- [24] Ali, El-Hang, A. Shawky, H.A. Hegazy, E.A. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. European Polymer Journal. 39, 2337-2344, (2003).
- [25] Jabbari, E.; Nozari, S. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. European Polymer Journal 36, 2685-2692, (2000).
- [26] Hegazy, El-Sayed A; El-Salmawy, K.M; El-Naggar, A.A. Recovery of heavy metals from aqueous solution by using radiation crosslinked poly(vinyl alcohol). Journal of Applied Polymer Science. 94, 1649-1656, (2004).
- [27] Hegazy, El-Sayed A; Abd El-Rehim, H.A; Khalifa, N.A; Atwa, S. M. y Shawky, H.A. Anionic/cationic membranes obtained by a radiation grafting method for use in wastewater treatment. Polymer International. 43, 321-332, (1997).
- [28] Donald V Rosato & Dominick V Rosato, Reinforced Plastics Handbook, 3rd Edition, Elsevier, Oxford, UK, 2005.

- [29] Warren, H. P and Li-Chen Hsu. Three methods for in situ cross-linking of poly(vinylalcohol) films for application as ion-conducting membranes in potassium hydroxide electrolyte. National Aeronautics and Space Administration, NASA Technical paper-1407, (1979).
- [30] Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc. UK, 1999.
- [31] Adriana Vitorino, Matthieu Tubino, The kinetics and mechanism of the reaction of ZINCON o-[1-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-phenyl-5-formazane] benzoic acid, with Zn^{2+} , Cu^{2+} y $[Zn^{2+} + Cu^{2+}]$ equimolar Mixtures. J. Braz. Chem. Soc, Vol. 7, No. 3. 161 - 168, 1996.
- [32] Yuh-Shan Ho, Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 15, No. 1 (2006), 81-86.
- [33] G. Burillo, S. Castillo-Rojas, H. Arrieta; Cu(II) immobilization in AAC/NIPAAm-based polymer systems synthesized using ionizing radiation.
- [34] R. Panahi, E. Vasheghani-Farahani and S. A. Shojosadati. Determination of adsorption isotherm for L-Lysine imprinted polymer, Iranian Journal of Chemical Engineering, Vol. 5, No. 4, 2008, IChE.
- [35] Osmani Rodríguez Cardoso, Gerardo García-Illera. Determinación de los parámetros de la isoterma de adsorción para el sistema antígeno de superficie de la hepatitis B-anticuerpo monoclonal CB.Hep-1, en un gel de inmunoafinidad. Biotecnología aplicada 2001; 18: 17-19.
- [36] Cristina-Veronica I. Gherasim, Gelu Bourceanu, Romeo-Iulian Olariu, Cecilia Arsene. Removal of lead (II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer. Journal of Membrane Science (2010).
- [37] Mario Grágeda Zegarra y Susana Montesinos; Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- [38] A. Jiménez Márquez y G. Beltrán Maza. Aplicación de la calorimetría diferencial de barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen. Grasa y Aceites. Vol. 54. Fasc. 4 (2003), 403-409.
- [39] Angélica Sandoval Aldana, Eduardo Rodríguez Sandoval, Alejandro Fernández Quintero. Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Dyna, julio año/vol. 72, número 146. Medellín, Colombia. pp. 45-53.
- [40] Osmani Rodríguez Cardoso, Gerardo García-Illera. Determinación de los parámetros de la isoterma de adsorción para el sistema antígeno de superficie de la hepatitis B-anticuerpo monoclonal CB.Hep-1 en un gel de inmunoafinidad. Biotecnología aplicada. 2001; 18: 17-19.

- [41] R. Pahani, E. Vasheghani-Farahani y S. A. Shojosadati. Determination of adsorption isotherm for L-Lysine imprinted polymer. *Irani Journal of Chemical Engineering*. Vol 5, No. 4 (Autumn), 2008, IChE.
- [42] Guillermina Burillo, Susana Castillo-Rojas, Herzaín Arrieta. Cu(II) immobilization in AAc/NIPAAm-based polymer systems synthesized using ionizing radiation.
- [43] Jamal A. Sweileh, Dale. Lucyk, Byron. Kratochvil, and Frederick F. Cantwell. Specificity of the ion exchange/atomic absorption method for free copper(II) species determination in natural waters. *Anal. Chem.*, 1987, 59 (4).
- [44] Luz María Lazo Jiménez. Síntesis de un nuevo sistema tipo peine, de 4-vinilpiridina/ ácido acrílico injertado en polipropileno, mediante radiación gamma. Tesis para obtener el grado de doctor, UNAM, Mex. Septiembre 2010.
- [45] Ricardo Neri Cabrera. Síntesis y caracterización de un sistema polimérico PVP/PAAc tipo peine, mediante radiación ionizante para la inmovilización de Cu^{2+} . Tesis para obtener el grado de licenciado, UNAM, Mex.2009.