



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA

DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Injerto mediante radiación ionizante de metacrilato de glicidilo en catéteres de poli (cloruro de vinilo). Estudio de las condiciones óptimas del proceso de injerto y su caracterización.

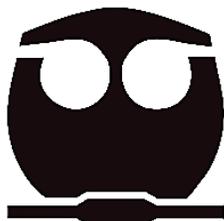
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

**LUIS EDUARDO VELÁZQUEZ
BECERRA**



MÉXICO D.F.

2015



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: **Profesora:** **SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA**
SECRETARIO: **Profesor:** **EMILIO BUCIO CARRILLO**
1er. SUPLENTE: **Profesor:** **NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO**
2do. SUPLENTE: **Profesor:** **OSCAR HERNÁNDEZ MELÉNDEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

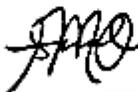
LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Emilio Bucio Carrillo

SUPERVISOR TÉCNICO:



Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz.

SUSTENTANTE:



Luis Eduardo Velázquez Becerra.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
1.-GENERALIDADES	7
1.1 POLÍMEROS.....	7
1.1.1 <i>Formas de clasificar a los polímeros</i>	7
1.1.2 <i>Obtención de los polímeros</i>	8
1.1.2.1 Polimerización de adición o de reacción en cadena.....	8
1.1.2.2 Polimerización de condensación o de reacción por etapas.....	11
1.1.3 <i>Técnicas de polimerización</i>	11
1.1.4 <i>Uniones en las cadenas poliméricas</i>	12
1.1.5 <i>Morfología de los polímeros</i>	12
1.1.6 <i>Estructura Molecular de los Polímeros</i>	13
1.1.7 <i>Configuraciones moleculares de los polímeros</i>	14
1.1.8 <i>Tipos de sistemas de copolímeros</i>	15
1.1.9 <i>Polímeros en solución</i>	16
1.1.10 <i>Propiedades de los polímeros</i>	17
1.1.10.1 Propiedades mecánicas.....	17
1.1.10.2 Propiedades Térmicas.....	18
1.1.10.3 Propiedades Ópticas.....	20
1.1.11 <i>Polímeros inteligentes</i>	22
1.2 CARACTERÍSTICAS DEL PVC.....	22
1.3 CARACTERÍSTICAS DEL METACRILATO DE GLICIDILO.....	24
1.4 PRINCIPIOS DE RADIACIÓN.....	25
1.4.1 <i>Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia</i>	26
1.4.2 <i>Irradiadores gamma</i>	26
1.4.3 <i>Radiación en polímeros</i>	27
1.4.3.1 Síntesis del copolímero de injerto.....	30
1.4.3.2 Modificación de las superficies poliméricas.....	31
1.4.3.3 Efectos de la radiación ionizante en los polímeros.....	33
1.5 ANATOMÍA DE UNA ENZIMA.....	34
1.5.1 <i>La acción de las enzimas</i>	35
1.5.1.1 Mecanismo de acción de una enzima.....	35
1.5.2 <i>Clasificación de las enzimas de acuerdo al tipo de reacción que catalizan</i>	36
1.5.3 <i>Inmovilización de enzimas</i>	36
1.5.3.1 Métodos de inmovilización de enzimas.....	37
1.5.3.1.1 Retención física.....	37
1.5.3.1.2 Unión química.....	37
1.5.3.2 Efectos de la inmovilización.....	39
1.5.3.3 Algunas aplicaciones de las enzimas inmovilizadas.....	39
1.5.4 <i>Lisozima</i>	40
1.5.4.1 Funciones biológicas de la lisozima.....	41
1.5.4.2 Estructura y clasificación de la lisozima.....	41
1.6 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....	42
1.6.1 <i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	43
1.6.2 <i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	45
1.6.3 <i>Análisis Termogravimétrico</i>	46
1.6.4 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	47
1.6.5 <i>Angulo de contacto</i>	48
1.6.6 <i>Hinchamiento Límite</i>	49

2.-OBJETIVO	50
2.1 HIPÓTESIS	50
2.2 ALCANCE	50
3.-DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
3.1 DESTILACIÓN DEL MONÓMERO	51
3.2 DETERMINACIÓN DEL DISOLVENTE A UTILIZAR PARA CREAR LA MEZCLA MONÓMERO/DISOLVENTE	52
3.3 PREPARACIÓN DE UNA MUESTRA.	52
3.3.1 <i>Evacuación del oxígeno de la muestra por vacío.</i>	53
3.3.2 <i>Reacción.</i>	53
3.3.3 <i>Determinación del porcentaje de injerto.</i>	54
3.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN	55
3.4.1 <i>Caracterización por espectroscopia de infrarrojo. (FTIR)</i>	55
3.4.2 <i>Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).</i>	55
3.4.3 <i>Análisis termogravimétrico (TGA).</i>	56
3.4.4 <i>Caracterización por microscopia electronica de barrido (SEM)</i>	57
3.4.5 <i>Medición del ángulo de contacto.</i>	57
3.4.6 <i>Determinación del hinchamiento límite.</i>	58
3.5 INMOVILIZACIÓN DE LISOZIMA	58
3.5.1 <i>Actividad enzimática.</i>	59
3.5.2 <i>Adhesión bacteriana y formación de biofilm.</i>	59
4.-ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
4.1 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA DOSIS DE IRRADIACIÓN	60
4.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA	61
4.3 ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO	62
4.4 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL MONÓMERO	63
4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	64
4.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	67
4.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	68
4.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	69
4.9 ÁNGULO DE CONTACTO	70
4.10 HINCHAMIENTO LÍMITE	71
4.11 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD ENZIMÁTICA DE LA LISOZIMA	72
4.12 ADHESIÓN BACTERIANA Y FORMACIÓN DE BIOFILM	73
CONCLUSIONES	74
BIBLIOGRAFÍA	76

ABREVIATURAS

ATP: Trifosfato de Adenosina

ATS: Agar tripticasa de soya.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

FTIR-ATR: Espectroscopia de infrarrojo.

GMA: Metacrilato de glicidilo.

ICN: Instituto de Ciencias Nucleares

KGy: Kilo-Grays

PBS: Tampón fosfato salino o buffer fosfato salino

PGMA: Poli (metacrilato de glicidilo)

PVC: Poli (cloruro de vinilo)

PVC-g-GMA: Copolímero de injerto de PVC con GMA.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido.

TGA: Análisis Termogravimétrico

UFC: Unidades formadoras de colonias.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue realizar la síntesis del copolímero de injerto de metacrilato de glicidilo (GMA) sobre un catéter de PVC a través del método de pre-irradiación oxidativa, con el uso de radiación gamma proveniente de una fuente de cobalto-60 para obtener un producto de naturaleza y propiedades variables.

El método consiste en primero irradiar la matriz polimérica (catéter de PVC) a injertar para la formación de peróxidos e hidroperóxidos. Posteriormente, el polímero irradiado se pone en contacto con una solución monómero-disolvente (GMA en etanol/agua 75/25 v/v), seguida de una desgasificación en una línea de vacío, y por último se somete a calentamiento durante un tiempo de reacción, que puede variar de 1 a 24 horas, para formar los radicales libres generados a partir de la ruptura de los hidroperóxidos correspondientes. De esta manera se inicia la polimerización obtiene el copolímero de injerto.

La síntesis de los copolímeros de injerto de PVC-g-GMA se realizó variando algunos parámetros como temperatura, concentración del monómero, tiempo de reacción y dosis de pre-irradiación, obteniendo los siguientes resultados como las mejores condiciones para su síntesis. :

- ❖ Dosis de Irradiación: 40 kGy
- ❖ Temperatura: 60 °C
- ❖ Tiempo: 4 h
- ❖ Concentración monómero/disolvente: 50 %v/v.

Una vez teniendo los datos para la síntesis del injerto, se llevó a cabo la caracterización mediante las técnicas de infrarrojo (FT-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), ángulo de contacto e hinchamiento límite para los nuevos materiales.

En conclusión se obtuvo el copolímero de injerto (PVC-g-GMA) con características y propiedades que hacen posible el anclaje de la lisozima para su uso en aplicaciones antimicrobianas,

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la biotecnología ha experimentado grandes avances en sus aplicaciones industriales en la obtención de productos químicos, alimenticios y farmacéuticos. El surgimiento de la nanobiotecnología es un campo que presenta una gran variedad de aplicaciones en nanomedicina como ingeniería de tejidos, liberación controlada de fármacos, detección temprana de enfermedades e inmovilización de enzimas. ^[1]

Los procesos catalizados por enzimas en la industria son cada día más numerosos, ya que presentan una serie de ventajas frente a los catalizadores convencionales no biológicos: ^[2]

- Presentan una gran actividad catalítica;
- Muestran una gran especificidad de sustrato (incluso estereo-selectividad y regio-especificidad);
- Son muy activos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La inmovilización de enzimas permite:

- Una mejora significativa de su estabilidad
- Mayor pureza de sus productos.
- Aumento de productividad enzimática por su capacidad de separación y reutilización
- Menores costos y no hay respuesta inmunogénica.

Lo que hace posible su empleo en la producción industrial de productos químicos, farmacéuticos, alimentos; en el tratamiento de residuos; en el diagnóstico y tratamiento de enfermedades, y otras muchas aplicaciones. ^[8]

Para llevar a cabo estos procesos se hace uso de biomateriales que son sustancias o combinación de sustancias, de origen sintético o natural modificado, que están en contacto con partes del organismo humano. ^[1] Los materiales de origen natural en general son complejos heterogéneos y difícilmente caracterizables y procesables, pero

ofrecen la ventaja de ser muy similares a las sustancias macromoleculares que el medio biológico reconoce y metaboliza, pudiéndose evitar problemas de reacción inflamatoria crónica y toxicidad; algunos ejemplos son el colágeno purificado o las fibras proteicas.^[4]

Los biomateriales sintéticos pueden ser metales, cerámicas o polímeros, que deben cumplir con las características de ser biofuncionales y biocompatibles, de los cuales se fabrican dispositivos de carácter permanente en los casos de tener que sustituir total o parcialmente tejidos u órganos destruidos y de carácter temporal aquellos que son biodegradables usados para ayudar a regenerar la zona afectada.

Para su uso deben tener los siguientes requisitos.^[4]

- No deben ser mutagénicos, carcinógenos, antigénicos ni tóxicos
- No deberían entorpecer la regeneración tisular sino, en todo caso, acelerar el proceso de curación.
- Deben provocar la mínima reacción posible y demostrar una durabilidad aceptable, con propiedades mecánicas y térmicas definidas.
- Ser fácilmente procesable o biodegradable y esterilizable.

La utilización de biopolímeros para fines biomédicos resulta sumamente atractiva debido las propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad, ausencia de inmunogenicidad que presentan la mayoría de los polímeros de origen natural. Además, son relativamente estables a pH estomacal, por lo que se evita la degradación temprana de los fármacos, y se pueden modificar para que sean sensibles al pH intestinal, y poseen la ventaja de poder ser degradados en condiciones fisiológicas por el organismo. Este tipo de polímeros se denominan “inteligentes” debido a que responden a condiciones ambientales y pueden ser “programados”.^[2]

Los polímeros inteligentes corresponden a una nueva generación de estructuras poliméricas altamente ordenadas y ramificadas de construcción arborescente, con monodispersión de tamaños.^[5] Su arquitectura estructural presenta tres componentes básicos bien definidos, un cuerpo, una cápsula interior y grupos funcionales terminales, que permiten adecuar estos sistemas para aplicaciones a la medida de las necesidades del paciente; entre los más utilizados están los dendrímeros.

Para crear materiales con mejores propiedades se ha recurrido a la modificación de polímeros. Entre los métodos de modificación de polímeros el injerto o grafting en inglés es uno de los métodos prometedores porque permite enlazar covalentemente una variedad de grupos funcionales a un polímero.^[6] Se puede considerar realizar el injerto con un monómero o con una mezcla de dos o más monómeros. En el primer caso el proceso se da en una sola etapa, mientras que en el segundo puede ocurrir de manera simultánea o secuencial el injerto de los monómeros.^[7]

Algunos de los polímeros más usados como soportes en el ámbito de la medicina son:^[10]

- Poliamidas
- Polietilenglicol
- Polietileno
- Polietilentereftalato
- Polipropileno
- Policloruro de vinilo

Mientras que los siguientes compuestos son algunos de los monómeros funcionales usados como injertos sobre los polímeros soporte para incorporar centros hidrofílicos y añadirles propiedades como termosensibilidad, conductividad, etc.

- N,N-Vinilcaprolactama
- Dimetilamina
- Etilenglicol
- Óxido de Etileno
- Metacrilato de glicidilo.

Los grupos funcionales que pueden estar involucrados en este tipo de monómeros son:^[11]

- Carboxilos (Ej. Ácidos acrílicos y metacrílico).

-
- Epoxi (Ej. de monómeros tales como metacrilato de glicidilo). Usualmente son utilizados para mejorar la dureza del film, la resistencia química, resistencia al calor y a la abrasión
 - Derivados de acrilamida (Ej.: N-Metilolacrilamida). Este tipo de monómeros son utilizados en proporciones de 1 a 7% y generan la incorporación de sitios de reticulación dentro de las partículas del látex.
 - Cloruros (Ej. Cloruro de vinilbencilo). Son monómeros con sitios electrofílicos que pueden ser reaccionados post-polimerización con nucleófilos tales como aminas, mercaptanos, etc.
 - Grupos isocianato: Estos grupos pueden ser reticulados post-polimerización, mediante grupos amino o hidroxilo, o bien reticular durante el proceso de formación del film.
 - Grupos amino (Ej. dietilaminoetilmetacrilato)
 - Grupos sulfonato (Ej. estireno sulfonato de sodio)
 - grupos hidroxilo (Ej. 2-hidroxietilmetacrilato)

1.-GENERALIDADES

1.1 Polímeros.

Los polímeros son grandes moléculas que están formadas por la unión de muchas unidades repetitivas. Generalmente, los polímeros involucran uniones covalentes entre los átomos de carbono que constituyen la columna vertebral de la cadena polimérica. El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: el monómero que son pequeñas moléculas de las que se parte para formar a los polímeros (Del griego: mero = parte, mono = uno y poli = muchos).^[13]

Las propiedades únicas de los polímeros, se asocian con su gran tamaño lo que conduce a interacciones considerables sobre longitudes importantes a lo largo de la cadena y grandes superficies. Los polímeros se utilizan en un gran número de aplicaciones dada su habilidad para fabricar materiales “a la medida” para satisfacer necesidades específicas. Se fabrican en varias formas tales como; plásticos sólidos, fibras, espumas, películas, recubrimientos y adhesivos.^[13] Estos materiales pueden ser duros o suaves, rígidos o flexibles, ahulados o vidriosos. Pueden ser producidos como materiales porosos o no porosos. Más aún, pueden ser producidos como espumas de bajo peso o reforzadas con diversos materiales de relleno tales como metal, vidrio o fibras de carbón para mejorar sus propiedades mecánicas.

1.1.1 Formas de clasificar a los polímeros.

- Por su origen:
 - Naturales: caucho, polisacáridos (celulosa, almidón), proteínas, ácidos nucleicos.
 - Artificiales: plásticos, fibras textiles sintéticas, poliuretano, baquelita.
- Según su estructura:
 - Lineales: los monómeros se unen por dos sitios (cabeza y cola)
 - Ramificados: si algún monómero se puede unir por tres o más sitios.
- Por su comportamiento ante el calor:
 - Termoplásticos: se reblandecen al calentar y recuperan sus propiedades al enfriar. Se moldean en caliente de forma repetida.

- Termoestables o Termofijos: una vez moldeados en caliente, quedan rígidos al ser enfriados por formar nuevos enlaces y no pueden volver a ser moldeados.

- Por su composición:

- Homopolímero: se componen de una sola unidad repetitiva; un monómero (ej. AAAAA)

- Copolímeros: se componen de dos o más unidades monoméricas distintas las que reaccionaron para formar la cadena polimérica (ej. AAABBABABBB).

1.1.2 Obtención de los polímeros

La reacción química por la cual se obtienen los polímeros se denomina polimerización. Existen muchas de estas reacciones y son de distintas clases. Pero todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas llamadas monómeros, que luego se van uniendo entre sí para formar moléculas gigantes, por medio de calor, radiación o con ayuda de un catalizador como iniciador.

Procesos de polimerización: los procesos de polimerización fueron divididos por Flory y Carothers ^[13] en dos grupos conocidos como polimerización por condensación y por adición, o en una terminología más precisa, polimerización por etapas y de reacción en cadena.

1.1.2.1 Polimerización de adición o de reacción en cadena.

Implica reacciones consecutivas en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado.

En un tiempo breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero.

El mecanismo de polimerización consta de tres etapas: ^[16]

- a) INICIACIÓN. La molécula de iniciador se descompone térmicamente, por medio de determinadas radiaciones o experimenta una reacción química que genera especies activas.
- b) PROPAGACIÓN. Las especies activas generadas añaden otra unidad monomérica, creando nuevas moléculas activadas. Posteriormente, se repiten nuevas adiciones hasta el final del proceso en cual se produce la etapa de terminación.
- c) TERMINACIÓN. En esta etapa el crecimiento de la cadena macromolecular puede terminar por reacción con otra cadena también en crecimiento o con otra especie presente en la mezcla (en cuyo caso se denomina reacción de transferencia), o bien por descomposición espontánea de la especie activa.

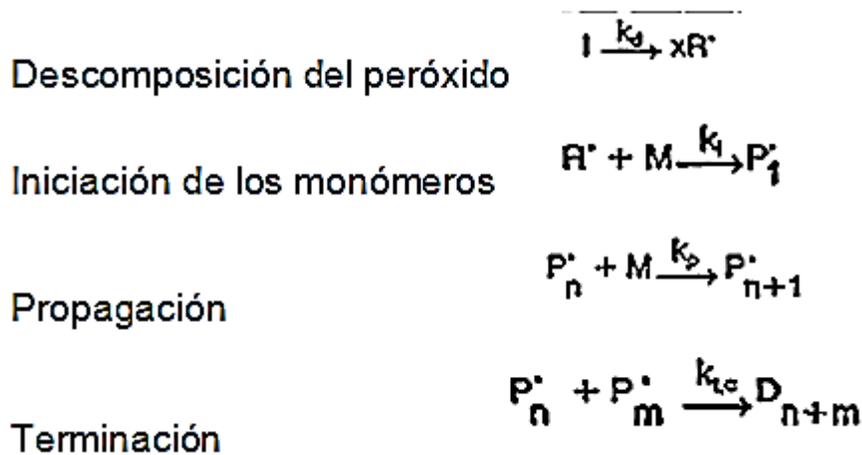


Figura 1. Ejemplo: Etapas de la polimerización en cadena.

Las especies reactivas pueden ser: ^[15]

- Radicales libres: se producen cuando se hace reaccionar el monómero con un radical libre iniciador (iniciación), generando un nuevo radical libre que reacciona con el monómero dando lugar al crecimiento de la cadena (propagación).
- Catiónica: se lleva a cabo por un mecanismo similar al proceso de radicales, excepto que implica a carbocationes como iniciadores e intermediarios.

-
- Aniónica: tienen lugar a través de carboaniones como iniciadores e intermediarios. Requieren de un monómero que produzca un carboanión estabilizado, cuando reaccione con el extremo aniónico de la cadena de crecimiento.

El que la polimerización en cadena sea por vía radicalaria, catiónica o aniónica depende de los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes que modifican la densidad electrónica del doble enlace. Los sustituyentes se pueden dividir en:

- ELECTRÓFILOS: (grupos metilo [-CH₃], carboxilo [-COOR], amida [-CONH₂], etc.). Estos sustituyentes disminuyen la densidad electrónica del doble enlace, por lo que éste tiene un exceso de carga positiva. El ataque químico puede llevarse a cabo con sustancias aniónicas para iniciar la polimerización.
- NUCLEÓFILOS. (Grupos fenilo, vinil, alcoxi, etc.). El sustituyente es donador de electrones y aumenta la densidad electrónica del doble enlace, por lo que éste tiene un exceso de carga negativa. La polimerización puede iniciarse, en este caso, con iniciadores catiónicos.
- Hay monómeros con densidades electrónicas intermedias en el doble enlace que, solamente, se pueden polimerizar por vía radicalaria. Sin embargo, al tener las especies radicalarias de carácter eléctrico neutro no se necesitan requerimientos tan estrictos para atacar el doble enlace, por lo que su estabilización se produce con casi todos los sustituyentes, presenten o no efecto inductivo.

En resumen en este tipo de polimerización el crecimiento de la cadena ocurre por adición sucesiva de las unidades de un monómero a un número limitado de cadenas crecientes. El grado de polimerización puede ser muy alto y el monómero se consume lentamente pero el peso molecular aumenta rápidamente. Están involucradas tres etapas diferentes: iniciación, propagación y terminación en las que la velocidad de polimerización aumenta inicialmente, luego permanece relativamente constante hasta que el monómero se agota.

1.1.2.2 Polimerización de condensación o de reacción por etapas.

La formación del polímero tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continua hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada, se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y productos. [13]

La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc. El grupo funcional resultante forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.

En polimerización por etapas el crecimiento de la cadena ocurre por reacción entre los monómeros, oligómeros y polímeros. El grado de polimerización es de bajo a moderado y el monómero se consume rápido mientras que el peso molecular crece lentamente. En este caso no se requiere de un iniciador por lo que se lleva a cabo la misma reacción n veces a lo largo de todo el proceso y la velocidad de reacción va decreciendo hasta llegar a un estado estacionario.

1.1.3 Técnicas de polimerización.

Cada una de estas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes. [15]

- Polimerización en masa (fase condensada): El monómero y un iniciador se combinan en un recipiente y se calientan a la temperatura necesaria.
- Polimerización en solución: La reacción se efectúa en un disolvente que absorbe el calor y reduce la viscosidad del medio formando un sistema homogéneo.
- Polimerización en suspensión (fase acuosa): mezcla de pequeñas partículas de monómero y catalizador suspensas en un líquido o gas.
- Polimerización en emulsión: polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas (emulgentes, coloides, soluciones tampón de pH).

1.1.4 Uniones en las cadenas poliméricas

Las cadenas poliméricas se forman por uniones covalentes de los átomos involucrados. La interacciones entre las cadenas pueden también llevarse a cabo mediante puentes de hidrógeno, uniones iónicas, interacciones dipolo y fuerzas de van der Waals. ^[13]

- Fuerzas de Van der Waals (dispersión): Existen moléculas de muy baja polaridad, generalmente en los hidrocarburos. Proviene de dipolos transitorios (como resultado de los movimientos de electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en una región aparece una carga positiva equivalente). ^[20] Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican llegando a ser enormes.
- Fuerzas de atracción dipolo-dipolo: Debidas a dipolos permanentes, como en el caso de los poliésteres.
- Enlaces por puentes de hidrógeno: Estas interacciones son tan fuertes que una fibra obtenida tiene mayor resistencia que una fibra de acero de igual masa.
- Enlaces iónicos: Hay atracciones de tipo iónico que son las más intensas. Se llaman iónomeros y se usan, por ejemplo, para hacer películas transparentes de alta resistencia.

El efecto de las fuerzas intermoleculares sobre las propiedades físicas de los polímeros generalmente se ilustra por la magnitud de la densidad de energía cohesiva. La densidad de energía cohesiva es aproximadamente igual al calor de evaporación (o sublimación) a volumen constante.

1.1.5 Morfología de los polímeros.

Morfológicamente, los polímeros en el estado sólido pueden ser tanto amorfos como cristalinos. Los amorfos no exhiben orden estructural a lo largo de las cadenas. Esos polímeros generalmente están constituidos por moléculas de forma irregular, las cuales no pueden empacarse de una manera ordenada. ^[14] Cuando la geometría de las macromoléculas permite un arreglo ordenado puede entonces resultar una estructura cristalina.

Las regiones cristalinas pueden ser grandes dominios o pequeños agregados esféricos de regiones cristalinas (esferulitas) las que pueden ocasionar que algunos polímeros sean translúcidos u opacos.

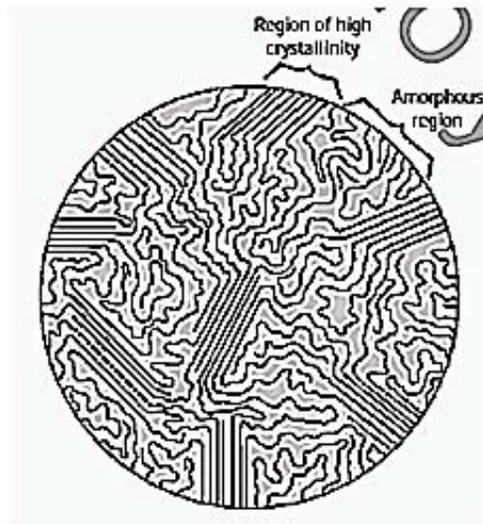


Figura 2. Idealización de una esferulita que contiene zonas ordenadas (cristalinas) desordenadas (amorfas).

La cristalinidad es una propiedad esencial para fibras duras pero es indeseable para materiales elastoméricos. Otro estado estructural importante es la orientación de las moléculas poliméricas, desarrollado por someter a las moléculas a un esfuerzo uniaxial, por lo tanto alineando las moléculas en la dirección del esfuerzo.

1.1.6 Estructura Molecular de los Polímeros.

La estructura molecular de los polímeros puede ser clasificada como lineal, ramificada o entrecruzada. Las diferencias entre cada tipo, corresponden a diferencias en conformación, un criterio más para clasificar los polímeros. ^[15]

Lineal: La conformación más simple, basada en la polimerización por adición de grupos vinilo (CH_2). Al referirse a este tipo de polímeros se hace con el término de 'cadenas rectas'. Actualmente, aun el más simple de todos, el polietileno de alta densidad no es exactamente lineal, ya que los enlaces presentan un ángulo de 109.5° y debido que existe rotación libre alrededor de cada uno de estos enlaces, la cadena completa puede presentar diferentes conformaciones, desde estar enrollada o superpuesta sobre sí misma, o estar entrelazada con otras moléculas.

Ramificada: Los polímeros poseen grupos voluminosos o cadenas cortas adheridos a la cadena principal. Como resultado, la movilidad de la cadena se ve disminuida son menos flexibles que los lineales y por lo general tendrán una temperatura de fusión mayor.

Entrecruzada: las cadenas colaterales se unen mediante enlaces covalentes a otras cadenas vecinas formando redes tridimensionales. Aunque la formación de redes también es posible con uniones más débiles hidrógeno-hidrógeno tales redes no son estructuralmente fuertes, la energía térmica no conduce a una extensa movilidad de las cadenas.

1.1.7 Configuraciones moleculares de los polímeros. ^[16]

Con la aparición del modelo tetraédrico de los enlaces del átomo de carbono, se comprobó que los dos compuestos eran imagen especular uno del otro. Dichas imágenes no se pueden superponer y a ambos compuestos, que son realmente diferentes, se les llamó **enantiómeros**. La causa de esta actividad óptica reside en el carbono asimétrico del centro del tetraedro que se conoce como **centro quiral**.

En el caso de los polímeros también hay carbonos asimétricos a lo largo de la cadena macromolecular. Sin embargo, estos átomos de carbono son llamados **centros pseudoquirales** debido a que no exhiben actividad óptica. La razón está en que las agrupaciones de átomos más cercanas al carbono asimétrico son las responsables de la actividad óptica y no las más alejadas.

A la diferente disposición que puedan tener los sustituyentes en los átomos de carbono pseudoquirales se llama **Tacticidad**. Hay tres posibilidades:

- a) Configuración Isotáctica: cuando todos los sustituyentes principales, R, están por encima (o por debajo) de la cadena principal.

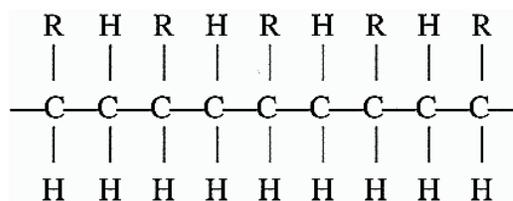


Figura 3. Estructura isotáctica.

b) Configuración Sindiotáctica: cuando hay alternancia de los sustituyentes principales con respecto a la cadena principal.

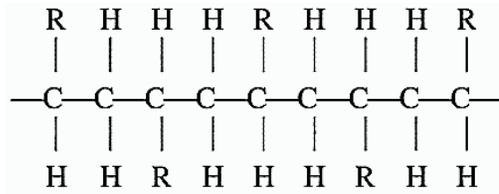


Figura 4. Estructura Sindiotáctica.

c) Configuración Atáctica: cuando los sustituyentes principales no siguen una secuencia determinada con respecto a la cadena principal.

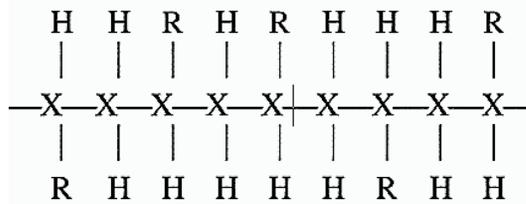


Figura 5. Estructura Atáctica.

Las estructuras tácticas mostradas tienen diferente comportamiento físico y mecánico. Así, las estructuras isotáctica y sindiotáctica son cristalizables debido a la regularidad de sus cadenas. Sin embargo, su estructura cristalina y temperatura de fusión no son las mismas. Por su parte, los polímeros atácticos normalmente son amorfos.

1.1.8 Tipos de sistemas de copolímeros. ^[13]

- ALTERNANTES: en los que existe un orden definido.
- EN BLOQUES: aquellos constituidos por bloques o secciones a lo largo de la cadena.
- ALEATORIOS: los monómeros están situados al azar (sin ningún orden).
- RAMIFICADOS O DE INJERTO (GRAFT): a lo largo de una cadena medular, cuelgan cadenas de otro polímero.

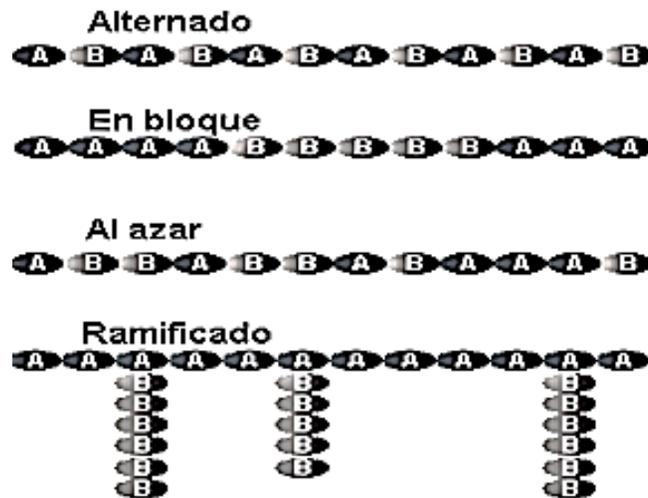


Figura 6. Esquema de copolímeros.

La reacción decisiva en la configuración de las moléculas obtenidas en la copolimerización es la propagación en donde la cadena activada $R-M_1^*$ incorpora a su estructura otra molécula de monómero (M_2) y crean una nueva molécula activada con un mero más.

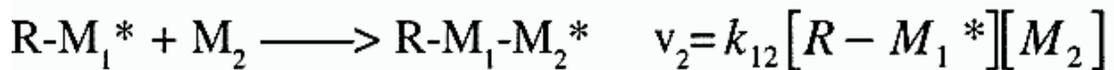


Figura 7. Cinética de reacción de un copolímero.

1.1.9 Polímeros en solución.

El estudio de la solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes es importante a la hora de especificar su resistencia a determinados ambientes, por su utilización en la fabricación de envases, recipientes de almacenamiento, tuberías y maquinaria, así como en aplicaciones en las que el polímero se encuentra en disolución como pinturas, recubrimientos, adhesivos, etc. Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales.^[14] Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. La estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y la distribución de los monómeros en la cadena.

1.1.10 Propiedades de los polímeros.

El conocimiento de las propiedades químicas y físicas de los materiales es un requisito previo indispensable para su correcta utilización. Siempre se intenta relacionar el comportamiento con la estructura para intentar establecer generalizaciones que faciliten el entendimiento y predicción del comportamiento de los materiales. Las propiedades físicas de estas moléculas difieren bastante de las propiedades de los monómeros que las constituyen. ^[19]

Las propiedades van a estar influenciadas por la estructura interna, presencia de fuerzas intermoleculares, etc. Al ser grandes moléculas, la estructura es generalmente amorfa con notable plasticidad, elasticidad, resistencia mecánica y alta resistividad eléctrica. También son poco reactivos ante ácidos y bases. Unos son tan duros y resistentes que se utilizan en construcción: PVC, baquelita, etc. Otros pueden ser muy flexibles (polietileno), elásticos (caucho), resistentes a la tensión (nailon), muy inertes (teflón), etc.

1.1.10.1 Propiedades mecánicas. ^[21]

- Ductilidad: es la propiedad que tienen los materiales de deformarse en grande. Mide el grado de deformación que puede soportar un material antes de romperse.
- Fragilidad: es la propiedad que tienen los materiales de no presentar deformación macroscópica
- Rigidez: es el esfuerzo requerido para producir una deformación dada.
- Resiliencia: es la propiedad que tienen los materiales de absorber energía hasta su límite proporcional o elástico (energía elástica).
- Dureza: mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro.
- Resistencia: la resistencia es una propiedad mecánica que se puede relacionar acertadamente, pero no se sabría con exactitud qué significa la palabra "resistencia" cuando se trata de polímeros.

En primer lugar, existen varios tipos de resistencia. Está la **resistencia a la tracción**. Un polímero tiene resistencia a la tracción si soporta cargas axiales que tienden a

alargarlo, es importante para un material que va a ser estirado o a estar bajo tensión. Las fibras necesitan tener buena resistencia a la tracción. Luego está la **resistencia a la compresión**. Un polímero tendrá resistencia a la compresión si soporta cargas axiales que tienden a compactarlo. El concreto es un ejemplo de material con buena resistencia a la compresión, cualquier cosa que deba soportar un peso encima.

También está la **resistencia a la flexión**. Un polímero tiene resistencia a la flexión si es capaz de soportar cargas que provoquen momentos flectores en su sección transversal. Existen otras clases de resistencia de las que se podría hablar. Un polímero tiene **resistencia a la torsión**, si es resistente cuando en su sección transversal actúan momentos de torsión. También está la **resistencia al impacto**. Una muestra tiene resistencia al impacto si es fuerte cuando se la golpea agudamente de repente, como con un martillo.

- Elongación: es un tipo de deformación, que simplemente expresa cuanto puede ser estirada o tensionada una muestra antes de que se rompa.

Más, las propiedades mecánicas de un polímero no se remiten exclusivamente a conocer cuán resistente es; la resistencia indica cuánta tensión se necesita para romper algo, sin embargo no dice nada de lo que ocurre con la muestra mientras se trata de romper; ahí es donde corresponde estudiar el comportamiento de elongación de la muestra polimérica.

- Modulo: Si se quiere conocer cuánto un material resiste la deformación.
- Tenacidad. Una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa.

1.1.10.2 Propiedades Térmicas.

Las propiedades térmicas describen el comportamiento de los polímeros frente a la acción del calor. Para los termoplásticos algunas de ellas son extremadamente importantes. ^[19]

Conductividad térmica

Es la cantidad de calor, que durante determinado tiempo pasa a través del espesor de una sustancia con cierta área y diferencia de temperaturas ^[26]

La conductividad térmica es expresada en W/Km - también cal/g °C. El valor varía ligeramente con la temperatura. Los polímeros orgánicos son relativamente pobres conductores del calor.

Calor específico

Es la cantidad de calor requerida para elevar la unidad de masa de una sustancia en una unidad de temperatura o bien la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una masa determinada de sustancia en 1 grado Celsius o un kelvin, a una especificada temperatura, expresada en J/kg K (antes (cal/g°C)).

Coeficiente de dilatación lineal

Se denomina coeficiente de dilatación lineal al cociente entre la diferencia de longitud y la diferencia de temperatura que experimenta un cuerpo por esta causa.^[20] La razón de expansión tiende a incrementarse con el aumento de temperatura, pero dentro de un cierto rango (más o menos 10°C) el coeficiente para un dado material puede considerarse constante, a condición que no exista cambio de estado (de policristalino a amorfo) y ocurra dentro del intervalo de temperatura. La dilatación térmica de los polímeros orgánicos es alta con relación a otros materiales de construcción, pero puede reducirse con la inclusión de cargas minerales.

Índice de fundido o de fluencia

El índice de fundido para termoplásticos es una medida de la cantidad de material en gramos que se extruye a través de un pequeño orificio en 10 minutos a una presión y temperatura determinadas.^[20] Este índice es muy usado pues una prueba sencilla y rápida que proporciona una relación con el peso molecular de material (nada indica sobre su distribución) y con la viscosidad.

Temperatura de degradación

A muy alta temperatura los enlaces covalentes entre los átomos de la macromolécula pueden destruirse (el polímero se quema o carboniza). La temperatura a partir de la cual se manifiesta este deterioro, conocida como temperatura de degradación T_d limita

la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil.

Temperatura de fusión (T_m):

La cual es una transición de primer orden, es la temperatura a la cual el volumen cristalino del polímero está en equilibrio con el estado fundido.^[15] La fusión generalmente ocurre a lo largo de un rango de temperaturas; por lo tanto, no se observa una transición abrupta

Temperatura de transición vítrea (T_g)

También llamada una transición de segundo orden, es la temperatura debajo de la cual el movimiento molecular se congela. Arriba de esta temperatura existe suficiente energía para permitir el movimiento y la ondulación de la cadena.

Los polímeros amorfos, por ejemplo, son elásticos arriba de la temperatura de transición vítrea, pero se vuelven rígidos, duros y a menudo quebradizos por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Es un parámetro de particular interés en la manufactura de polímeros sintéticos. Se le define como la temperatura a la cual se produce la transición de comportamiento elastomérico (o tipo goma) a comportamiento vítreo.^[15] Esta transición presenta cierta correlación con la transición dúctil- frágil que se manifiesta en los metales. Esta temperatura puede modificarse mediante cambios en el grado de ramificación o entrecruzamiento o mediante el agregado de plastificantes. Al dejarse un balde u otro objeto de plástico a la intemperie durante el invierno se puede notar que se agrieta o rompe con mayor facilidad que durante el verano; este fenómeno es conocido como transición vítrea.^[19] Cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio

1.1.10.3 Propiedades Ópticas

Los polímeros amorfos transparentes presentan la capacidad de transmitir la luz a través de ellos. Cuando la luz pasa entre dos fases con diferentes índices de refracción, para de esta se dispersa en la interface. Los polímeros amorfos son transparentes, mientras que los cristalinos son opacos. Las zonas cristalinas dispersan la luz, evitando así su

libre transmisión, dando lugar a translucidez u opacidad excepto cuando se orientan o se tratan secciones muy finas.^[20] Por ejemplo, un polímero cristalino tiene un gran índice refracción a comparación con los polímeros amorfos. Por lo tanto, el índice de refracción de un polímero puede servir para definir el grado de cristalinidad en que están acomodadas sus moléculas.

Los polímeros amorfos Termoplásticos como el PVC presentan transparencia que no difieren mucho de la del propio vidrio. La transparencia de los plásticos se puede perder, al menos parcialmente, por exposición a la intemperie o a cambios bruscos de temperatura.

Entonces prácticamente como propiedades ópticas se consideran:^[19]

- Transparencia: La transparencia de los plásticos es una característica que viene dada por el modo en que se estructuran a nivel molecular. Generalizando, los plásticos pueden dividirse en amorfos y cristalinos y, contra lo que parecería indicar su nombre, los cristalinos no son los transparentes. El propio vidrio es un material amorfo, habiéndose denominado un líquido superenfriado, y este es el estado de los plásticos amorfos; el de un líquido enfriado.
- Color: Percepción de aquellos aspectos de apariencia de los objetos resultante de la composición espectral de la luz que alcanza al ojo.
- Brillo: Reflectancia geoméricamente selectiva de una superficie causante de su aspecto brillante o lustroso. Se dispone de instrumentos fotoeléctricos para la medición de brillo a diversos ángulos de incidencia y reflexión. Luminiscencia que presentan los polímeros.
- Turbidez: estado que permite la percepción de los objetos a través o más allá de la muestra. Cuando los objetos vistos a través del polímero se ven difusos o distorsionados.
- Transmitancia: Relación de las intensidades de luz que lo atraviesa y la luz incidente sobre la muestra (caso de un material transparente que no dispersa la luz)
- Refractancia: relación de las intensidades de la luz reflejada y del incidente (caso de un material opaco que refleja la luz pero no la transmite).

1.1.11 Polímeros inteligentes. ^[9]

Los polímeros inteligentes son materiales poliméricos capaces de presentar cambios drásticos reversibles tanto físicos como químicos (que no impliquen formación o rompimiento de enlaces primarios), como respuesta ante un pequeño estímulo externo. Estos materiales sufren cambios en su conformación pasando de un estado normal a otro estado temporal ante un cambio en su medio, manteniendo este estado conformacional mientras el estímulo dure. Ya sea en solución, donde la macromolécula está rodeada por moléculas pequeñas de disolvente o en estado líquido, donde está entre cadenas similares, la molécula del polímero está en continuo movimiento debido a su energía térmica tomando muchas conformaciones diferentes

Existen diferentes tipos de polímeros inteligentes, se destacan los polímeros reticulados o geles, los polímeros lineales y copolímero en bloque, mezclas, de redes interpenetradas o polímeros con memoria de forma los cuales se pueden clasificar desde tres puntos de vista

- Atendiendo al estímulo que reciben (temperatura, pH, luz, campo eléctrico o magnético, radiación.)
- La respuesta que proporcionan ante el estímulo (hinchamiento/contracción, flexión, cambio de color, cambio de estado, luminiscencia y conductividad)
- Según el tipo de material polimérico

1.2 Características del PVC.

El policloruro de vinilo es una combinación química de carbono, hidrógeno y cloro. Sus materias primas provienen del petróleo (en un 43%) y de la sal común (en un 57%). Se obtiene por polimerización del cloruro de vinilo, fabricado a partir de cloro y etileno. Esta polimerización se realiza por cuatro procedimientos: micro suspensión, suspensión, emulsión y masa. Es un material termoplástico, es decir, que bajo la acción del calor se reblandece y puede así moldearse fácilmente; al enfriarse recupera la consistencia inicial y conserva la nueva forma. Pero otra de sus muchas propiedades es su larga duración. Por este motivo, el PVC es utilizado a nivel mundial en un 55% del total de su producción en la industria de la construcción.

El 64% de las aplicaciones del PVC tienen una vida útil entre 15 y 100 años, y es esencialmente utilizado para la fabricación de tubos, ventanas, puertas, persianas, muebles, etc. Un 24% tiene una vida útil entre 2 y 15 años (utilizado para electrodomésticos, piezas de automóvil, mangueras, juguetes, etc.). El resto –12%– es usado en aplicaciones de corta duración, como por ejemplo, botellas, film de embalaje, etc., y tiene un vida útil entre 0 y 2 años, permite convenientemente la recuperación por valorización energética (incineración), además de la recuperación por reciclaje mecánico, es protector de alimentos y tiene aplicaciones médicas. Las propiedades del PVC, que hacen que ocupe un lugar privilegiado dentro de los plásticos, son las siguientes:

- Ligero y reciclable.
- Inerte y completamente inocuo.
- Resistente al fuego (no propaga la llama)
- Impermeable.
- Aislante (térmico, eléctrico y acústico)
- Resistente a la Intemperie.
- De elevada transparencia.
- Económico en cuanto a su relación calidad-precio.

Tabla 1.

Propiedades físicas del PVC

Propiedad	Valor
Punto de ebullición (°C)	13.9
Punto de congelación (°C)	-153.7
Densidad a 28 °C (g/cm ³)	0.8955
Punto de fusión °C	175-212
Calor de vaporización	5.735
Temperatura de transición vítrea °C	87-105
Temperatura de degradación °C	265
Base de la estructura molecular del PVC	$\left[\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]$

1.3 Características del Metacrilato de glicidilo.

El GMA es un éster vinílico derivado del ácido metacrílico. Este compuesto tiene una doble funcionalidad, ya que su estructura posee un doble enlace capaz de reaccionar vía radicales libres consigo mismo o con una matriz polimérica mediante copolimerización, a su vez, contiene un grupo epóxido el cual puede reaccionar con moléculas de naturaleza nucleofílica. Debido a las interesantes características que presenta el GMA ha sido utilizado para funcionalizar superficies poliméricas inertes mediante la copolimerización de injerto, además la apertura del grupo epóxido presente en su estructura ha dado lugar a la inmovilización covalente de diversas moléculas de importancia biológica.

Algunas aplicaciones desarrolladas al emplear este grupo funcional del GMA son la sulfonación, la fosforilación y la hidrólisis, promoviendo así la síntesis de nuevos materiales. Este grupo epóxido es inestable en presencia de grupos hidroxilo (OH^-) o grupos amino (NH_2^-) lo que conlleva a uniones entre el grupo mencionado. ^[12].

- Peso molecular: $142 \frac{g}{mol}$
- Densidad: $1.042 \frac{g}{cm^3}$
- Punto de ebullición: $189^\circ C$
- Punto de fusión $-10^\circ C$.
- Punto flash: $76^\circ C$
- Solubilidad en agua: $0.5-1 \frac{g}{100 ml}$ a $20^\circ C$.

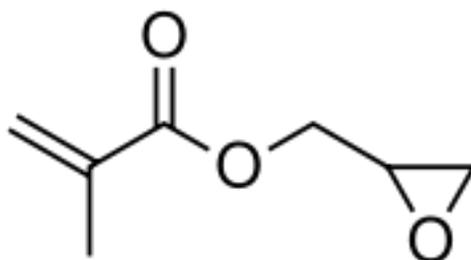


Figura 8. Estructura molecular del GMA

1.4 Principios de Radiación

La radiación implica efectos químicos por la radiación ionizante de alta energía en las interacciones con los materiales. El resultado de la absorción de energía es la ruptura o reordenación de los enlaces químicos. Uno de los cambios más evidentes producidos por la radiación ionizante es la formación de iones. Sin embargo, una cantidad de energía significativa de la radiación también se utiliza para excitar electrones moleculares sin extraerlos de su molécula parental. [24]

La radiación gamma (γ) es producida generalmente por elementos radioactivos. Debido a las altas energías que poseen, constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta provocando la formación de partículas cargadas eléctricamente llamadas iones. Los rayos γ son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo. [25] Sin embargo, los rayos γ son emitidos por el núcleo mientras que los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. La energía de este tipo de radiación se mide en mega electronvoltios (MeV). Un MeV corresponde a fotones gamma de longitudes de onda inferiores a 10^{-11} m o frecuencias superiores a 10^{19} Hertz (Hz). Los rayos γ se producen con la desintegración de isótopos radiactivos como el ^{60}Co .

Partículas Beta (β): Son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente 1/1836 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. Las partículas β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta en 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón y un negatrón. [25] Por tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula, β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda en la tabla periódica.

Partículas Alfa (α): son núcleos de helio compuesto por dos neutrones y dos protones. Las partículas α emitidas por los núcleos atómicos, con energías comprendidas entre los 3 y los 9 MeV, se absorben fácilmente en la materia. ^[25] Una hoja de papel o unos pocos centímetros de aire bastan para absorber totalmente partículas α producidas en reacciones nucleares. La pérdida de energía de estas partículas en el medio absorbente se debe principalmente a la ionización y excitación.

1.4.1 Unidades de interacción de la radiación ionizante con la materia ^[27]

Para entender el concepto de interacción de la radiación con la materia es necesario definir el valor de dosis que es la parte de la energía absorbida por la materia cuando incide sobre ella la radiación. La dosis que cada producto absorbe se calcula en función de la fuente o por la tasa de dosis y el tiempo que la muestra está expuesta a la irradiación.

Las unidades en las que se mide la dosis son: el roentgen “R” que representa la generación de una unidad electrostática de carga en un centímetro cúbico de aire en condiciones normales de presión y temperatura. Esta unidad entiende a todo lo referente a exposición pero al estudiar la materia lo importante es la dosis absorbida; este concepto se explica mediante el “rad” que equivale a una transferencia de 100 ergios por cada gramo de materia.

Actualmente en el Sistema Internacional de Unidades la dosis absorbida se expresa en gray (Gy) que se define como la cantidad de energía absorbida por cada kg de materia y se mide en Joule kg^{-1} .

1.4.2 Irradiadores gamma

Los irradiadores gamma son útiles para llevar a cabo procesos inducidos por la radiación ionizante. En ellos se usa material radiactivo, principalmente ^{60}Co o ^{137}Cs . Pueden ser utilizados para el estudio de compuestos poliméricos, ácidos o arcillas; estudiar la modificación de los diversos vegetales; analizar la respuesta de equipos y materiales en atmosferas corrosivas y de envejecimiento por radiación; la esterilización de cosméticos, condimentos, material de laboratorio y médico. ^[27]

En el Instituto de Ciencias Nucleares UNAM cuentan con un Irradiador Gammabeam 651-PT que consiste en una cámara blindada en el cual se colocan las muestras que se desean irradiar donde pasan los rayos gamma provenientes de las barras de cobalto-60.

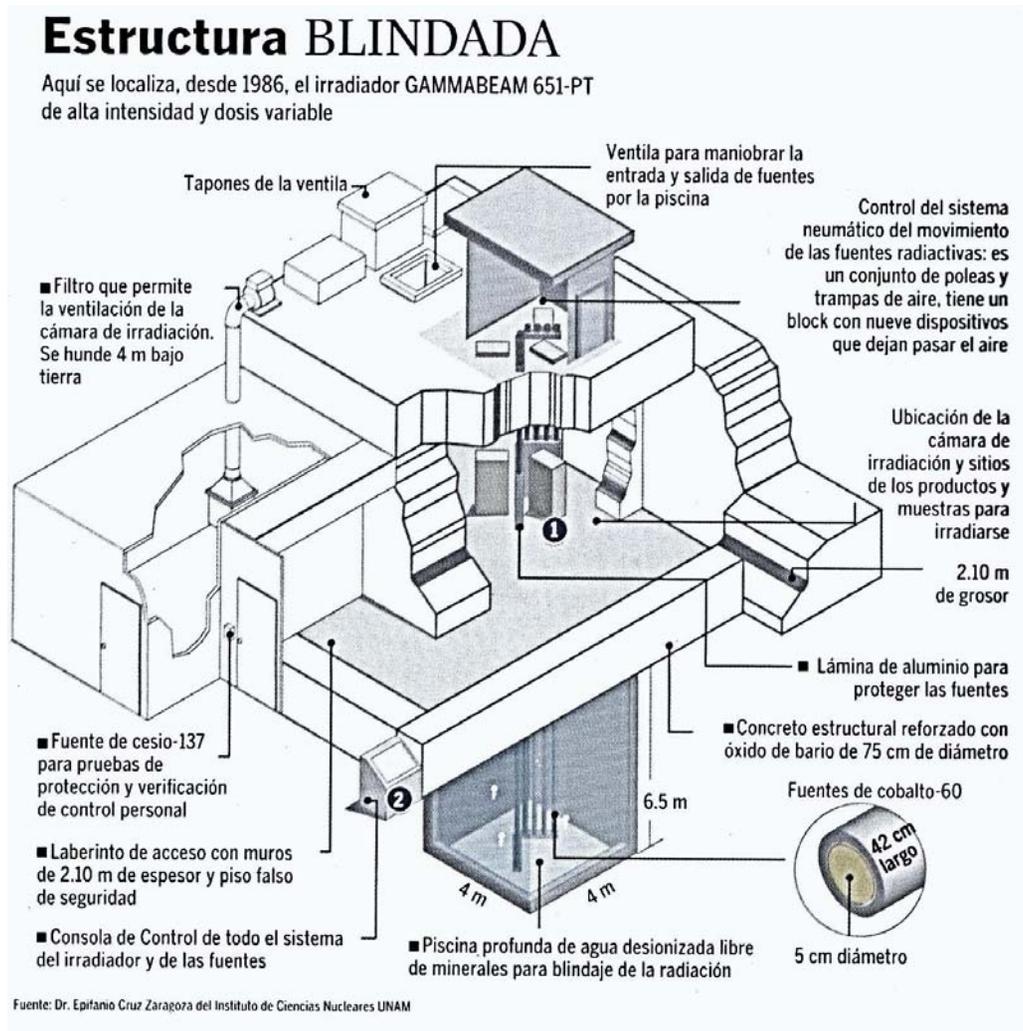


Figura 9. Descripción del equipo de irradiación (Gammabeam 651-PT).

1.4.3 Radiación en polímeros.

El tratamiento por irradiación tiene muchas ventajas sobre otros métodos convencionales. Cuando se utiliza la radiación para procesamiento de materiales, no se necesitan catalizadores o aditivos con el fin de iniciar la reacción.^[23] El injerto o copolimerización se puede iniciar por tratamiento químico, por foto-irradiación, por radiación ionizante, etc. En este método los monómeros se unen por enlaces covalentes en la cadena del polímero principal.

Se tiene un copolímero de injerto cuando las cadenas de un polímero formado a partir de un monómero se encuentran injertadas en una matriz polimérica. [25] Una característica de estos copolímeros es que conservan las propiedades de los polímeros que lo componen.

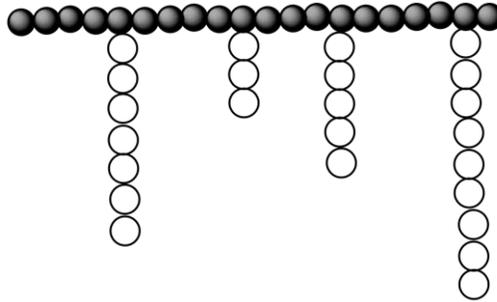


Figura 10. Representación de un copolímero de injerto.

El injerto puede activarse a lo largo de dos grandes caminos: por radicales libres o por iones; en el caso del uso de químicos el papel de iniciador es muy importante ya que determina la trayectoria de los injertos en el proceso. [24] En la técnica de radiación el medio es más importante que el iniciador porque si se realiza en el aire se da lugar a la formación de peróxidos.

El llevar la copolimerización mediante uno de los dos procesos depende del tipo de iniciador a emplear. El iniciador promueve mejores condiciones de reacción, aunque la desventaja al final del proceso lo que implica purificar los productos.

- Injerto vía radicales libres: dentro del proceso químico, se logran generar radicales libres mediante los iniciadores seleccionados y se transfieren al sustrato para reaccionar con el monómero, a partir de esto se inicia la fase de propagación que da lugar a la formación del copolímero.
- Injerto vía iónica: mediante el uso de ácidos y bases de Lewis como iniciadores, genera y facilita la formación de iones necesarios para la copolimerización

El injerto procede en tres diferentes maneras [27]

- Pre-irradiación: la estructura del polímero es irradiado empleando vacío o en presencia de un gas inerte para formar los radicales libres. Después se agrega el monómero en estado líquido, vapor, o como solución en un disolvente adecuado.

- Peroxidación: Comparado con el método anterior la matriz polimérica es sometida a alta energía en presencia de aire, lo que promueve que los radicales formados se recombinen con el oxígeno generando peróxidos e hidroperóxidos. Empleando estas especies como sitios activos dentro del polímero en conjunto con una solución monómero/disolvente se somete a altas temperaturas para generar los radicales libres que darán paso a la polimerización.

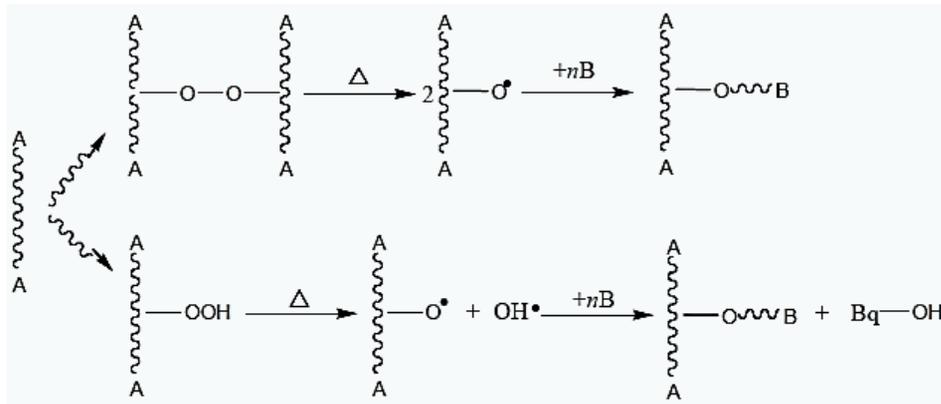


Figura 11. Esquema mecanismo vía pre-irradiación oxidativa o peroxidación.

- Técnica de Irradiación mutua o directa: el polímero y el monómero se preparan bajo condiciones de atmosfera inerte y enseguida se irradian simultáneamente promoviendo los radicales en conjunto con el proceso de adición de macromoléculas. La principal desventaja presente es la formación de homopolímero, residuo que no se desea generar porque conlleva a que el monómero se consuma de manera indeseable.

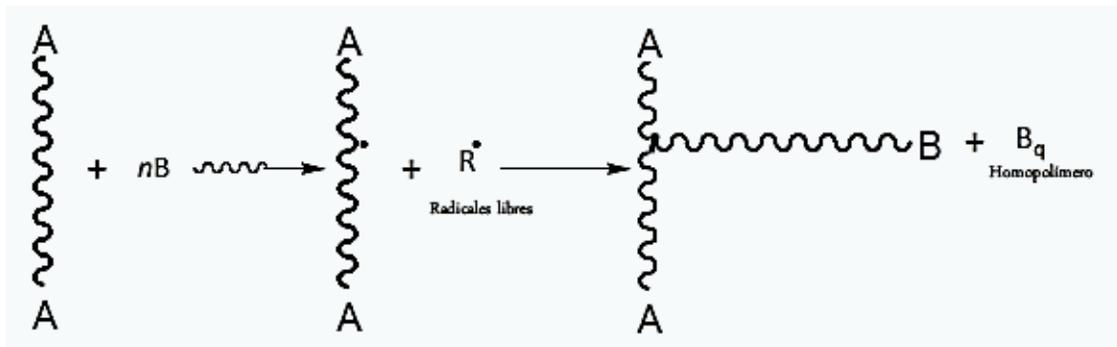


Figura 12. Mecanismo de injerto radiación directa

El injerto se verá beneficiado siempre y cuando se logren obtener cantidades mayores de radicales en la cadena polimérica que en el monómero en solución. La reactividad del monómero es importante en el injerto es fundamental por su microestructura y que pueden comportarse como sensores, actuadores y controladores ^[7].

Existen varios factores que influyen en la cinética de polimerización de los injertos inducidos por radiación ionizante. Hay que tener en cuenta que la radiación no es selectiva y por tanto interactúa con la matriz, el monómero, el disolvente y cualquier otra especie que se encuentra inmersa en el sistema. Consecuentemente el rendimiento logrado será consecuencia de la combinación de las diferentes variables involucradas en la polimerización como la dosis, la temperatura, el tiempo, la concentración, etc.

La principal ventaja de estos métodos de radiación asistida es que son relativamente simples; el injerto superficial de los polímeros ha atraído un gran interés en las últimas décadas, ya que permite la adaptación de las propiedades de la superficie de diversos materiales poliméricos, y funcionalidades específicas útiles para muchas aplicaciones. Cuando los polímeros están expuestos a irradiación ionizante, atrapan a los radicales y se forman peróxidos o hidroperóxidos. ^[23] Estos son capaces de iniciar la reacción de copolimerización del injerto.

1.4.3.1 Síntesis del copolímero de injerto. ^[25]

La síntesis requiere la formación de un centro reactivo sobre una matriz polimérica en la presencia de un monómero polimerizable. La mayoría de los métodos para sintetizar copolímeros de injerto involucran la polimerización vía radicales libres. La copolimerización mediante injerto puede ser llevada a cabo en un sistema homogéneo ó heterogéneo dependiendo si la matriz polimérica es soluble o insoluble en el monómero y disolvente empleados. El injerto puede proceder como se ilustra a continuación:

- a) Un sitio activo generado sobre la matriz polimérica (P_1) inicia la etapa de propagación agregando moléculas de monómero (M) y de esta manera formar el copolímero de injerto.

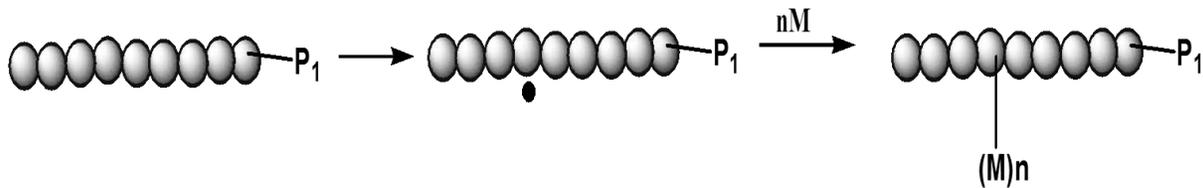


Figura 13. Generación de radicales libres sobre la matriz polimérica y su propagación

b) Una cadena polimérica en la etapa de propagación (P_2) que reacciona con el radical libre formado sobre la matriz polimérica (P_1)

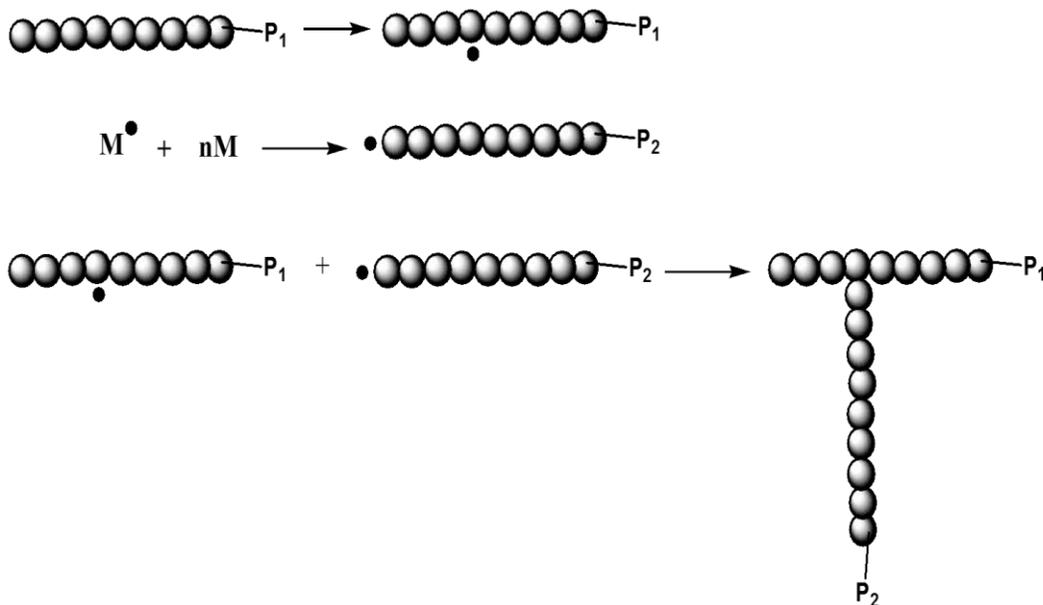


Figura 14. Etapa de propagación en la preparación de copolímeros de injerto

c) Una etapa de terminación mediante combinación de los radicales en propagación o mediante una reacción de desproporción

1.4.3.2 Modificación de las superficies poliméricas.

La mayoría de las superficies no tratadas de los polímeros utilizados en la industria, son de carácter hidrofóbico. Por lo tanto es difícil enlazar estas superficies de polímeros a algunos otros compuestos como adhesivos, tintas de impresión y pinturas, dado que generalmente estos compuestos poseen componentes polares.

Las superficies injertadas pueden producirse a partir de: [27]

Reacciones de acoplamiento.

Cuando la superficie del polímero a modificar posee grupos reactivos capaces de combinarse con otros componentes tales como polímeros solubles en agua, es posible llevar a cabo la modificación de la superficie por medio de reacciones de acoplamiento directo, tal como se muestra en la Figura 15.

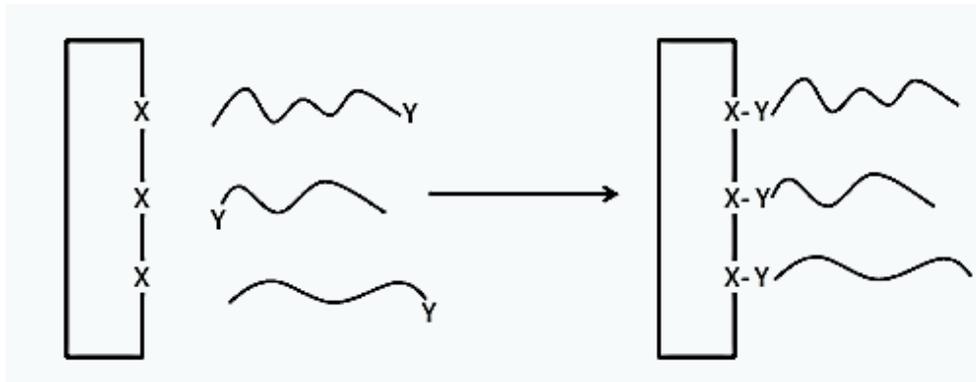


Figura 15. Esquematización del acoplamiento

Injerto de monómeros en la superficie

Cuando la superficie no posee sitios activos donde pueda unirse el polímero que se quiere injertar, es necesario llevar a cabo la oxidación de la superficie para crearlos. Para ello puede utilizarse: ozono, tratamientos ácidos y radiación de altas energías en presencia de oxígeno. Una vez formados los sitios activos el injerto puede darse de manera fácil y directa.

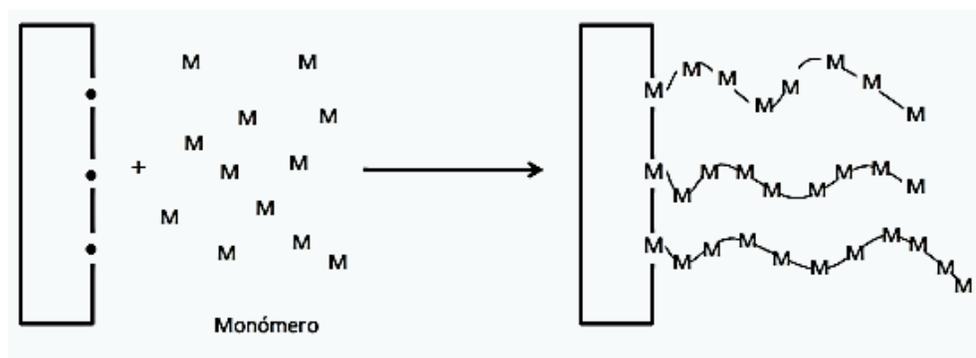


Figura 16. Esquema de injerto en superficie radiación directa.

1.4.3.3 Efectos de la radiación ionizante en los polímeros. ^[27]

La radiación ionizante puede producir tanto cambios físicos como químicos. Dentro de los cambios que se pueden presentar son cambios en el peso molecular debido a la ruptura de cadenas, polidispersidad, ramificaciones, la eliminación de pequeñas moléculas, formación de puntos de instauración en la cadena polimérica, incremento de la polimerización y la oxidación del polímero en presencia de oxígeno, así la reticulación formando redes tridimensionales.

Debido a que cualquier cambio en las características o propiedades del material provocados por la radiación están gobernados por la relación estructuras/propiedades, al irradiar un polímero es posible que ocurran tanto el proceso de degradación como el de entrecruzamiento.

Normalmente estos dos procesos se dan de manera conjunta de ahí que surja una competencia entre ellos. Dependiendo de la dosis de radiación y de la estructura del polímero predominara una reacción sobre otra.

Aunque la degradación predomina a altas dosis de radiación, el intervalo de dosis en las cuales un polímero mantendrá sus propiedades dependerá de gran medida de la estructura química del mismo.

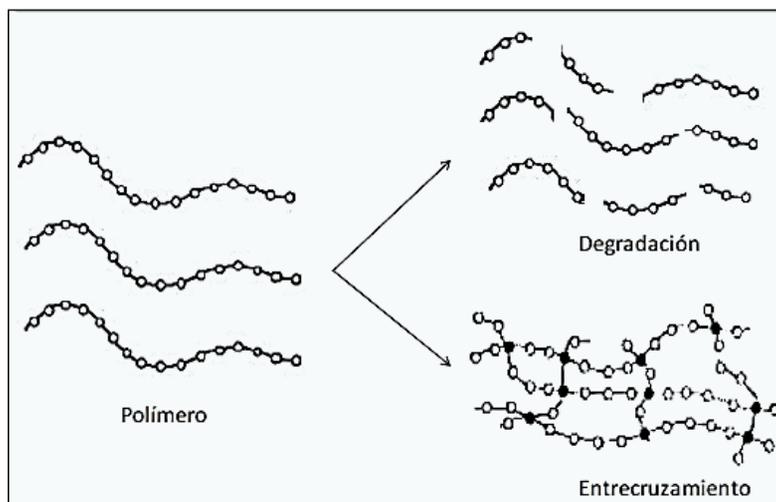


Figura 17. Posibles efectos de un polímero irradiado.

1.5 Anatomía de una enzima ^[30]

Como toda proteína, las enzimas están formadas por aminoácidos que cumplen funciones diferenciadas, los cuales regulan su acción. Entre estos tenemos: los aminoácidos estructurales, los de unión y los catalíticos.

- Aminoácidos estructurales: constituyen la estructura de la enzima, “forman su esqueleto”.
- Aminoácidos de unión: son una serie de aminoácidos cuyas cadenas laterales R poseen grupos funcionales que pueden establecer interacciones débiles (puentes de hidrógeno, interacciones iónicas, etc.) con grupos funcionales complementarios de la molécula de sustrato. Su función consiste en fijar la molécula de sustrato al centro activo en la posición adecuada para que los aminoácidos catalíticos puedan actuar
- Aminoácidos catalíticos: actúan en la transformación química del sustrato. Son uno o más aminoácidos cuyas cadenas laterales R poseen unas 4 peculiaridades químicas tales que los facultan para desarrollar una función catalítica. Constituyen el verdadero centro catalítico del enzima.

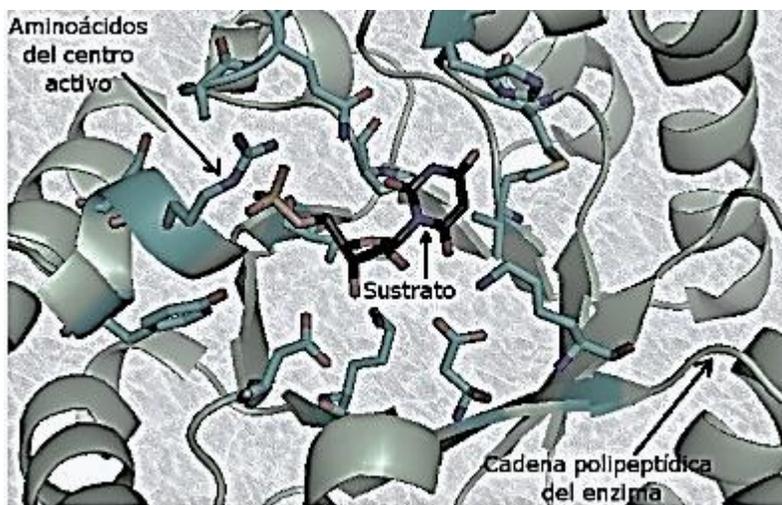


Figura 18. Estructura anatómica de una enzima

1.5.1 La acción de las enzimas.

Las células son un verdadero laboratorio donde se llevan a cabo muchas transformaciones gracias a la presencia de las enzimas.^[28] Estas son proteínas que se encargan de la catálisis de las reacciones implicadas en el metabolismo; su especificidad es extraordinaria y sin ellas, la mayor parte de las reacciones metabólicas no se darían.

Las enzimas se encargan, principalmente, de transferir grupos de átomos de una molécula a otra, romper los enlaces en una molécula, formar nuevos enlaces y reordenar las moléculas en nuevas conformaciones que participan en reacciones específicas y vitales en el organismo.

Su función es acelerar la velocidad de las reacciones químicas que se producen en el organismo y que son necesarias para mantener su actividad biológica. Se conocen unas 2.000 enzimas diferentes, cada una de ellas con un trabajo específico. Se nombran con la terminación –asa. Así, una oxidasa ayuda a las oxidaciones; una lipasa trabaja sobre los lípidos; una peptidasa ayuda a romper enlaces peptídicos.

1.5.1.1 Mecanismo de acción de una enzima.

La acción de una enzima (E) ocurre por varias etapas, desde su contacto con el sustrato (S, sustancia inicial), pasando por la formación del complejo activado (ES, especie intermedia), hasta la formación del producto (P, sustancia final), según estas ecuaciones:

Fijación:



Transformación:



1.5.2 Clasificación de las enzimas de acuerdo al tipo de reacción que catalizan.

Las enzimas pertenecen a seis grupos que aparecen a continuación: [28]

1. Oxidoreductasas, actúan en reacciones de óxido-reducción y se las llama también deshidrogenasas.
2. Transferasas: transfieren grupos funcionales de un compuesto a otro. Las quinasas representan un grupo especializado que transfiere grupos fosfato.
3. Hidrolasas: rompen un enlace adicionando una molécula de agua.
4. Liasas: rompen enlaces por mecanismos distintos a la hidrólisis o la oxidación. Las decarboxilasas y aldolasas son ejemplos de liasas.
5. Isomerasas: catalizan reacciones de interconversión de isómeros.
6. Ligasas: unen moléculas utilizando energía proveniente del ATP. También se llaman sintetasas.

El nombre de cada enzima hace referencia al sustrato y al tipo de reacción que cataliza. La denominación sistemática de una enzima se realiza según reglas nomenclaturales mediante cuatro números precedidos de la abreviatura E.C. (Enzymatic Code). Por ejemplo, la enzima que reduce el nitrógeno atmosférico a amonio en los rizobios, la nitrogenasa, es la E.C.1.18.6.1.

1.5.3 Inmovilización de enzimas.

La inestabilidad que presentan en los procesos químicos industriales y la dificultad de poder separarse de sustratos y productos, todos solubles en agua, hacen que las enzimas no se puedan reutilizar. Como alternativa se ideó el método de inmovilizarlas a un soporte inerte para hacer factible que un proceso biotecnológico sea rentable. [29]

Se denomina una “enzima inmovilizada” aquella que está físicamente localizada en una región definida del espacio, manteniendo su actividad catalítica y pudiendo ser usada repetida y continuamente.

1.5.3.1 Métodos de inmovilización de enzimas.

Los métodos de inmovilización se pueden clasificar en dos grandes categorías:

1. Retención física.
2. Unión química.

1.5.3.1.1 Retención física. ^[30]

a) Atrapamiento:

Es la retención de la enzima en cavidades interiores de una matriz sólida porosa constituida por prepolímeros entrecruzables o polímeros de tipo poliacrilamida, colágeno o resinas de poliuretano. El proceso de inmovilización se lleva a cabo mediante una suspensión de la enzima a inmovilizar en una solución del monómero. Enseguida se inicia la polimerización por un cambio de temperatura o por adición de un reactivo químico. El atrapamiento puede ser en geles o en fibras.

b) Inclusión en membranas

Micro encapsulación: las enzimas están rodeadas de membranas semipermeables que permiten el paso de sustratos y productos pero no de enzimas. Las microcápsulas obtenidas son de forma esférica y tienen diámetros de 1 a 100 μm permitiendo encapsular enzimas, otro tipo de biomoléculas y células.

Reactores de membrana: se emplean membranas permeables al producto final, permeables o no al sustrato y no permeables a la enzima. Mediante una bomba se establece un flujo líquido de sustrato que atraviesa al reactor. La enzima se adsorbe previamente sobre la membrana.

1.5.3.1.2 Unión química. ^[31]

a) Unión a soportes:

Son los más utilizados y de los que se tiene mayor información. Estos deben cumplir ciertas normas para ser empleados: aumentar la interacción con el sustrato, disminuir la inhibición por producto, cambiar el pH aparente óptimo hasta el valor deseado, frenar el crecimiento microbiano y ser fácilmente recuperable para su reutilización. Deberá ser estable en solución y rígido mecánicamente en procesos de flujo continuo. Cuando la

enzima inmovilizada se utilice en aplicaciones médicas no deberá provocar reacciones inmunes o de coagulación.

Los soportes pueden ser:

- inorgánicos naturales (arcilla, bentonita, piedra pómez) o inorgánicos manufacturados (óxido de metales, vidrios de tamaño de poro controlado, cerámicas).
- Orgánicos: Polímeros naturales (polisacáridos o proteínas fibrosas) o sintéticos (poliolefinas, polímeros acrílicos, poliamidas).

Las enzimas se pueden unir por adsorción, unión iónica, metálica o por unión covalente:

- Adsorción: la enzima se une por fuerzas de van der Waals, interacciones hidrofóbicas o por puentes de hidrógeno. Tiene la ventaja de la preparación sencilla, no cambia la especificidad enzimática y los derivados son estables con baja humedad. Desventajas: unión débil al soporte (por concentraciones elevadas de sustrato, cambios de pH y de fuerza iónica) y poco estables mecánicamente.
- Unión iónica: se utilizan intercambiadores orgánicos de iones (DEAE, CM, etc) e inorgánicos (sílice). Tiene las mismas desventajas que el método anterior.
- Quelación o unión metálica: utiliza metales de transición, normalmente titanio, como una forma de activar la superficie del soporte. La enzima se acopla a este soporte.
- Unión covalente: es el método de inmovilización más interesante en la industria. El procedimiento de inmovilización consiste en la activación de los grupos químicos del soporte para que reaccionen con nucleófilos de las proteínas. Los grupos activados de los soportes reaccionan con aminoácidos de la enzima con la formación de enlaces peptídicos, de arilación, de alquilación, de formación de enlace diazo, base de Schiff o de intercambio tiol-disulfuro. Los aminoácidos de las proteínas más empleados para la formación de enlaces con el soporte son la lisina, cisteína, tirosina y la histidina.

b) Reticulado:

También denominado entrecruzamiento o cross-linking. Utiliza reactivos bifuncionales (dialdehídos, diiminoésteres, diisocianatos, sales de bis diazonio) que originan uniones intermoleculares irreversibles entre las moléculas de enzima, insolubles en agua pero que no necesitan el uso de soportes adicionales. Son capaces de resistir condiciones extremas de pH y temperatura.

1.5.3.2 Efectos de la inmovilización.

La inmovilización altera el comportamiento de las enzimas. Generalmente se incrementa la estabilidad conformacional de las mismas (métodos de uniones de tipo covalente y aún más, con la adición de grupos bifuncionales), se aumenta la protección frente a proteasas y se evita la agregación intermolecular. ^[32] Se produce una alteración del microentorno de la enzima debido a su interacción con el soporte, haciendo por ejemplo que enzimas sensibles al oxígeno, como nitrogenasas o hidrogenasas, vean favorecida su actividad cuando están inmovilizadas, debido a que la fuerza iónica que tiene el entorno disminuye la concentración efectiva de oxígeno en el medio.

Pueden perder total o parcialmente la actividad por interacciones con el soporte, por impedimento del paso del sustrato al sitio activo, por interacción con grupos cargados del soporte o por cambios conformacionales que den formas inactivas.

Otros cambios que afectan la actividad enzimática, aumentándola o disminuyéndola, son producidos por efectos de difusión del sustrato al sitio activo (por insolubilidad del soporte en el medio de reacción, por impedimentos estéricos o por efectos electrostáticos entre el sustrato y el soporte) y por efectos en el microentorno enzima-soporte.

1.5.3.3 Algunas aplicaciones de las enzimas inmovilizadas

- Alimentarias: Normalmente, las enzimas solubles añadidas son inactivadas por calentamiento una vez que el tratamiento ha concluido. En ocasiones se permite que continúe su actividad para que los alimentos desarrollen el aroma y la textura deseados, pero nunca se reutilizan ^[33]. Algunas de las aplicaciones conocidas

de las enzimas inmovilizadas en la industria alimentaria son la hidrólisis de proteínas y de hidratos de carbono, en la obtención de edulcorantes y aditivos.

- Químicas: la obtención de productos de alto valor añadido es también un campo importante para la síntesis catalizada por enzimas inmovilizadas. Como ejemplos podríamos citar la síntesis de péptidos, fragancias e insecticidas, tratamiento de aguas residuales. ^[33] Un ejemplo lo protagoniza la obtención industrial de acrilamida, compuesto ampliamente utilizado en la preparación de diferentes polímeros, aditivos y en el tratamiento del petróleo.
- Medicas: existen muchas enfermedades causadas por una alteración o carencia de una determinada enzima. También hay enzimas con actividad antitumoral, cicatrizante y con otras acciones terapéuticas. ^[34] El tratamiento con estas enzimas inmovilizadas permitiría una acción más prolongada, ya que serían más resistentes a la acción de las proteasas. Por ejemplo, la tripsina o la colagenasa se utilizan para eliminar los tejidos muertos de heridas, quemaduras, úlceras, etc.; para acelerar el crecimiento de nuevos tejidos e injertos de piel, y también para inhibir el crecimiento de algunos microorganismos contaminantes.

1.5.4 Lisozima.

Desde que la lisozima fue descubierta por Alexander Fleming en 1922, muchos son los trabajos que se han llevado a cabo para describir las distintas actividades biológicas de esta proteína. La lisozima se encuentra en muchos organismos como virus, insectos, anfibios, reptiles, aves y mamíferos, produciéndose en multitud de tejidos y fluidos, incluyendo huevos de aves, leche humana, lagrimas, saliva y es además secretada por leucocitos polimorfo nucleares.

En los humanos, la lisozima juega un rol muy importante en la defensa frente a las infecciones. En las lágrimas se encuentra en cantidades comprendidas entre 3.000 y 5.000 µg/mL y protege frente a bacterias y virus. En la saliva protege frente una gran variedad de microorganismos como bacterias, virus y hongos de diferentes especies de *Candida*.

1.5.4.1 Funciones biológicas de la lisozima.

Muchos de los antimicrobianos descubiertos han sido utilizados como drogas (antibióticos) o como conservantes en alimentos. La lisozima ha jugado un papel muy importante en los modelos enzimáticos, y en muchos aspectos de la biología moderna, incluyendo la química de proteínas, cristalografía, resonancia magnética nuclear (RMN), inmunología y plegamiento de proteínas.^[36] Estudios recientes han demostrado que la lisozima es uno de los principales componentes de los gránulos primarios y secundarios de los neutrófilos y el principal producto secretado por los macrófagos, por ello puede actuar en la activación de estas células frente a los procesos de inflamación por la presencia de bacterias

La lisozima es una hidrolasa que destruye las paredes celulares de ciertas bacterias Gram-positivas por su actividad antibacteriana para proteger a nuestro organismo ya que hidroliza el enlace glucosídico de los polisacáridos que forman las paredes celulares mientras que es casi inactiva frente a microorganismos Gram-negativos aunque se han realizado muchas investigaciones para ampliar el espectro antibacteriano y poder atacar estas bacterias. Además de su capacidad antibacteriana y antiviral la lisozima ha demostrado tener otras funciones tales como actividad antiinflamatoria, analgésica, antitumoral y antioxidante.

1.5.4.2 Estructura y clasificación de la lisozima.

Las lisozimas constituyen una superfamilia de proteínas, las mismas que están clasificadas como proteínas alfa+beta. Cada molécula de lisozima es una cadena polipeptídica simple. Existen varios tipos de lisozimas. La lisozima de la clara del huevo de gallina *Gallus gallus* (HEWL) que consta de 129 aminoácidos La lisozima humana (HTL) que tiene 130 aminoácidos, entre otras.

La lisozima se hizo repentinamente popular cuando el profesor D. C. Phillips y sus colegas de la Royal Institution en Londres describieron la estructura tridimensional de la lisozima de clara de huevo de gallina determinada mediante análisis de cristalografía de rayos X. La lisozima es la primera enzima para la que se ha determinado una estructura tridimensional tan detallada, y el conocimiento de su estructura ha sido extraordinariamente útil para la determinación de su mecanismo de acción^[37]

Las técnicas de análisis químico nos permiten analizar la composición molecular y el peso molecular. Los métodos físicos nos permiten mirar el comportamiento de los plásticos en respuesta a una variedad de influencias, tales como temperatura, presión y tiempo.

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica.^[18] Varias técnicas de evaluar los cambios en la entalpía, calor específico, conductividad térmica y la difusividad, lineal y expansión volumétrica, mecánica y propiedades viscoelásticas. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada.

Cualquier fenómeno que ocurra en un polímero (o un material viscoelástico, en general) y que suponga disipación de parte de la energía suministrada, se reflejará en su comportamiento mecánico. El análisis de las propiedades mecánicas de los materiales es de gran importancia a la hora de diseñar nuevos materiales. Las industrias están continuamente sometidas a regulaciones cada vez más estrictas en cuestiones como seguridad y emisiones, lo que se traduce en la necesidad de mejorar las características de los nuevos materiales en cuanto a densidad, dureza, resistencia al impacto, etc.

1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Los átomos de una molécula orgánica vibran debido a la energía térmica, cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análoga a la resonancia de estructuras mecánicas. Por lo tanto, la radiación electromagnética que incide en un material es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, por lo que si se grafica la intensidad de radiación transmitida contra la frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material (espectro de absorción). La espectroscopia FTIR también permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas.^[13]

La absorción de energía que muestran las moléculas en la región del infrarrojo es la causa de que sus núcleos entren en modos de vibración entorno a sus posiciones de equilibrio. La región situada entre 1400 y 4000 cm^{-1} , del espectro es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes y por debajo de 1400 cm^{-1} se le conoce como la huella digital del material.

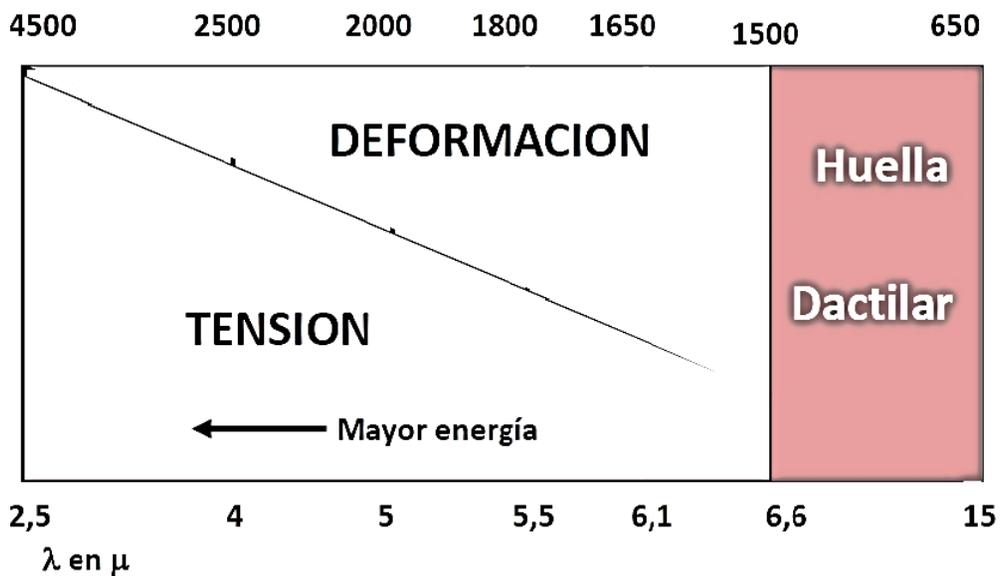


Figura 20. Zonas del espectro de infrarrojo. Frecuencia en cm^{-1}

Los enlaces químicos que unen entre sí a los átomos de una molécula, no son rígidos, sino que se comportan con efectos de elasticidad de contracción o alargamiento, también pueden llegar a presentar flexiones unos con otros, ^[43]

Hay dos clases de vibraciones fundamentales para las moléculas.

1. **Estiramiento:** Durante el cual la distancia entre los átomos aumenta o disminuye con cierta coordinación, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace.

Existen dos tipos de vibraciones de estiramiento para una molécula de más de dos átomos: simétrico, en el cual dos enlaces se alargan o se contraen al mismo tiempo, y antisimétrico, en el que un enlace se contrae y el otro se alarga:

2. **Flexión o Deformación:** En el que la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original, es decir, cambia el ángulo de enlace

Los grupos de una molécula pueden vibrar en 2 flexiones en el plano (simétrica o tijera y asimétrica o balanceo) y 2 flexiones fuera del plano (simétrica o abanico, asimétrica o torsión).

1.6.2 Calorimetría diferencial de barrido.

El DSC se utiliza habitualmente para la investigación, selección, comparación y uso final del rendimiento de los materiales. El intervalo de temperatura cubierto es de -100 a 600 °C, pero mediciones por debajo de la temperatura ambiente requieren accesorios de enfriamiento. Los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante transiciones exotérmicas o endotérmicas y registrarlo en un gráfico de flujo de calor en función de la temperatura. Por ejemplo, conforme una muestra sólida se funde se requiere que fluya más calor a la muestra para incrementar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. [38]

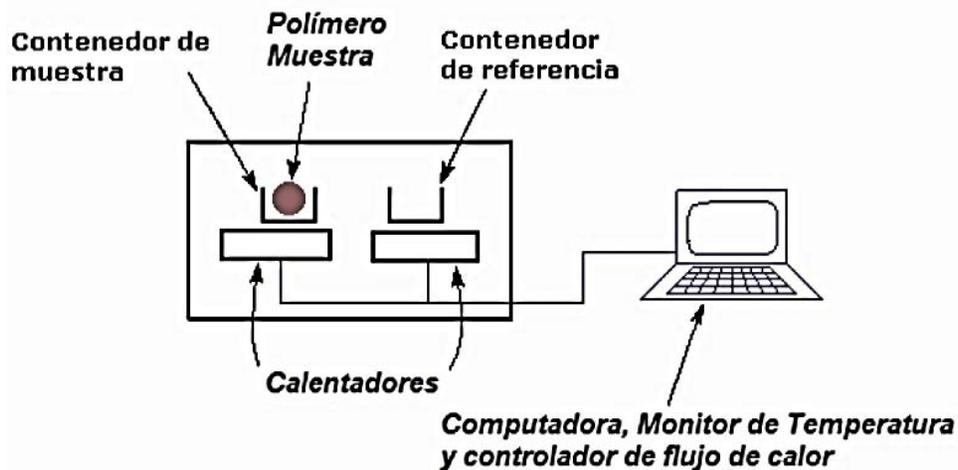


Figura 21. Representación del análisis de la muestra en el DSC

Las propiedades de los materiales que se miden habitualmente incluyen punto de fusión, temperatura de transición vítrea, congelación, punto de ebullición, cristalización, la estabilidad del producto, etc. [22]

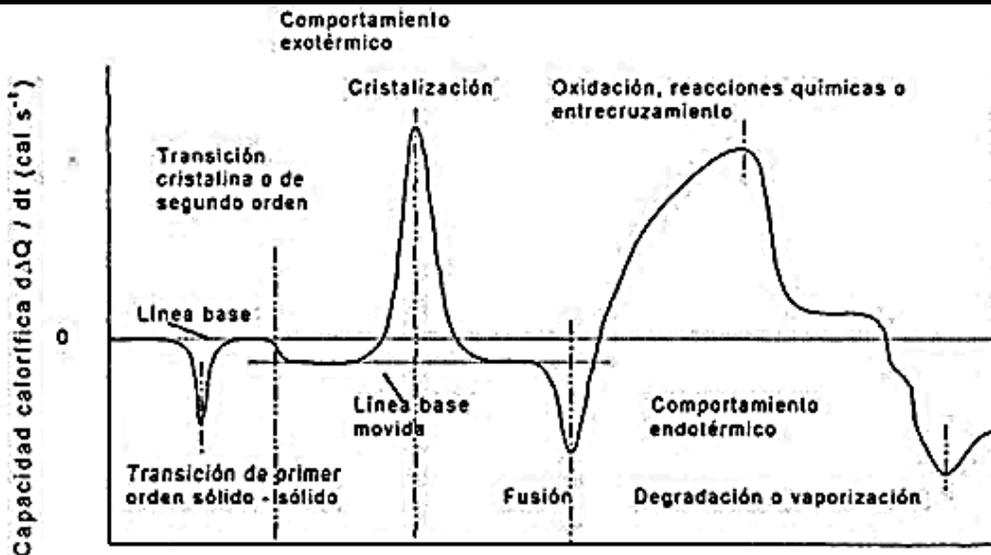


Figura 22. Curva esquemática del DSC.

1.6.3 Análisis Termogravimétrico.

El TGA se define como el estudio de la variación de masa como una función de la temperatura, el tiempo y / o la atmósfera. Consiste de dos componentes esenciales, la masa y la detección de la temperatura. [22] La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. [19]

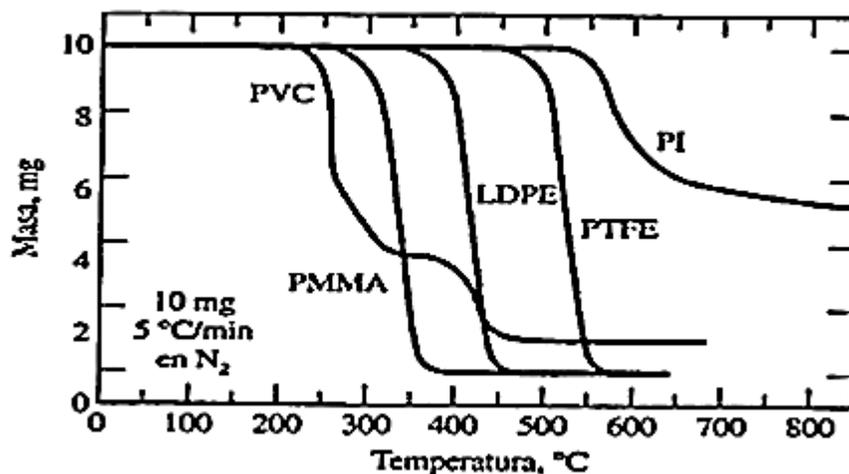


Figura 23. Termogramas de curvas de degradación de algunos materiales poliméricos comunes. PVC= cloruro de polivinilo; PMMA= metacrilato de polimetilo; LDPE= Polietileno de baja densidad; PTFE= Polietilentereftalato; PI= Polipirometillimida aromática;

Por medio del TGA es posible: hacer estudios cinéticos, determinar la pureza de un material, hacer estudios composicionales, determinar el contenido en humedad, materia volátil, cenizas o carbono, estudiar la descomposición y estabilidad térmica.

La temperatura de degradación es la temperatura a la que un plástico vuelve a su componente original, ayuda a determinar los límites máximos en los que ya no será un plástico. La temperatura media de descomposición registrada del PVC es de 265 °C.

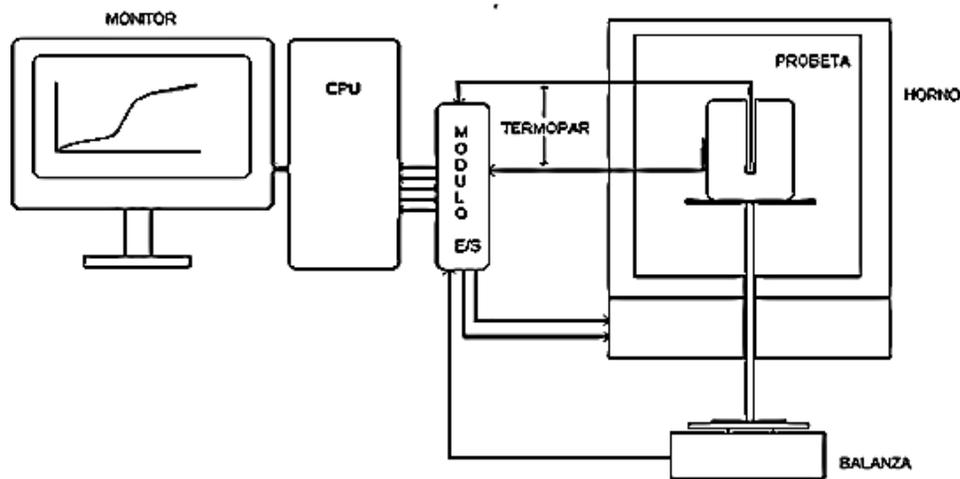


Figura 24. Esquema sistema termogravimétrico.

1.6.4 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. ^[42]

Con esta técnica podemos conocer la morfología de la superficie de la película injertada ya que esta técnica hace un barrido de la superficie. La preparación de las muestras requiere un recubrimiento de oro o de algún otro metal tal como plata o platino; además con la ayuda del microscopio podemos saber el tamaño aproximado de los poros en

caso de polímeros reticulados y observar el grado de homogeneidad de la cadena injertada.

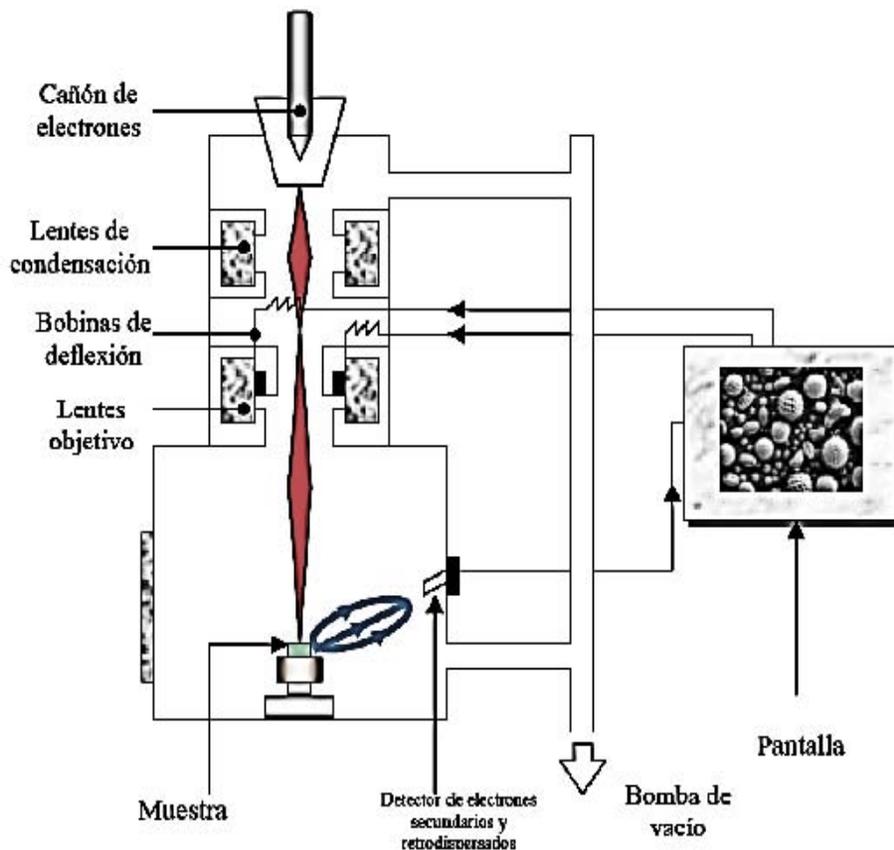


Figura 25. Representación del microscopio electrónico de barrido

1.6.5 Angulo de contacto.

Es una medida cuantitativa de la capacidad para humedecerse de un sólido por un líquido. Para el análisis de superficie de películas poliméricas se define geoméricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite de tres fases donde el líquido (usualmente agua), un gas (aire) y un sólido (copolímero) se intersectan. Cuanto más grande es el ángulo tanto menor es la interacción que existe entre el agua y el polímero. ^[41] Si el agua es fuertemente atraída hacia la superficie de un sólido hidrofílico, la gota se extenderá completamente sobre la superficie y los valores de ángulo serán cercanos a 0°. Los sólidos menos fuertemente hidrofílicos tendrán valores de ángulo de contacto menores de 90° mientras que para superficies hidrofóbicas el ángulo de contacto será mayor de 90° Incluso para superficies altamente hidrofóbicas se pueden observar ángulos de contacto mayores de 150°.



Figura 26. Características del ángulo de contacto.

1.6.6 Hinchamiento Límite.

Algunos polímeros son capaces de captar grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que dependen de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes. La técnica de hinchamiento se utiliza con frecuencia para determinar el parámetro de solubilidad de los polímeros. El hinchamiento puede definirse en términos de velocidad y de equilibrio de máxima absorción y define la capacidad de penetración de las moléculas de disolvente en el polímero, dependiendo de la naturaleza del disolvente.^[40]

2.-OBJETIVO

Determinar las condiciones óptimas de síntesis de un nuevo copolímero de injerto en catéteres de PVC que contengan GMA con el fin de obtener nuevos materiales funcionalizados para anclar enzimas con potenciales aplicaciones antimicrobianas.

2.1 Hipótesis.

Es posible la modificación de PVC con GMA para obtener un material que tenga las propiedades necesarias que le permitan realizar el anclaje de enzimas para usos antimicrobianos.

2.2 Alcance.

El motivo de este trabajo es obtener la síntesis del copolímero de injerto PVC-g-GMA por el método de pre-irradiación oxidativa con el fin de estudiar el efecto de los siguientes parámetros:

- Dosis de irradiación
- Concentración de monómero
- Temperatura
- Tiempo de reacción.

Para el estudio de los parámetros se utilizaron los siguientes métodos de caracterización:

- Espectroscopia de infrarrojo
- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Análisis Termogravimétrico
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Ángulo de Contacto
- Hinchamiento Límite de los injertos.

3.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Destilación del monómero.

Para eliminar impurezas e inhibidores presentes en el monómero que pudieran afectar el rendimiento del mismo durante el experimento se recurre al método de destilación a presión reducida con ayuda de una bomba de vacío.

El sistema que se montó se muestra en la imagen (Figura 27) y consiste en verter dentro de un matraz de bola la cantidad de volumen suficiente de monómero que se va a purificar. El matraz es colocado en una parrilla junto con una canastilla de calentamiento la cual está conectada a un reóstato para tener una mayor eficiencia en el aumento y control de la temperatura establecida conforme a la temperatura de destilación del GMA, en este caso. El vapor generado pasara por el refrigerante que está unido a la trampa de vacío con nitrógeno líquido que ayuda a condensar el vapor y así obtener el monómero destilado.

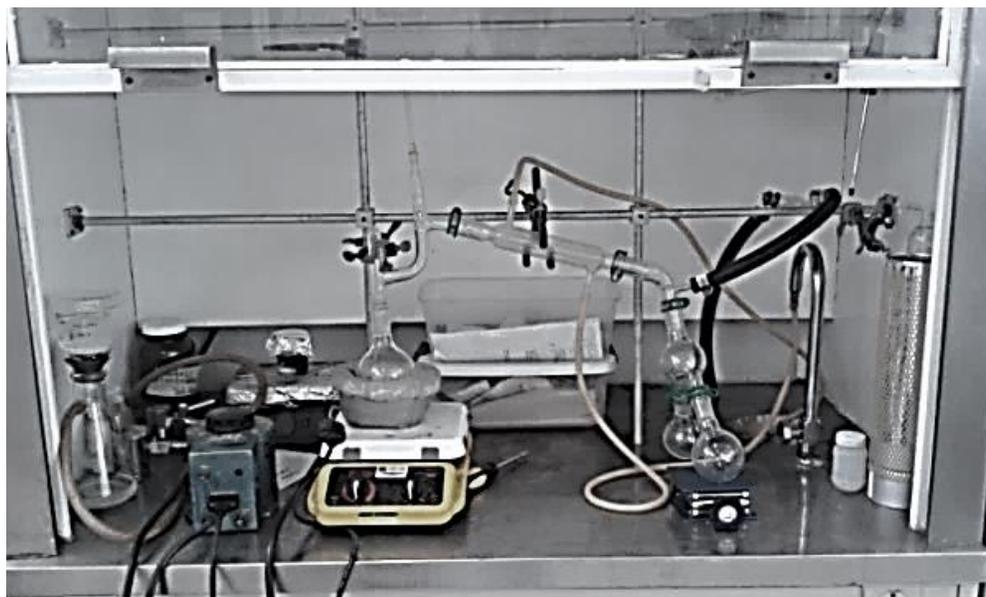


Figura 27. Montado de la destilación a presión reducida.

3.2 Determinación del disolvente a utilizar para crear la mezcla monómero/disolvente

La naturaleza del disolvente debe ser adecuada para disolver a los materiales a injertar sin que disuelva a la matriz o sustrato. Pero además de esto se deben considerar las interacciones del disolvente con la radiación y la hidrólisis del disolvente.

La difusión del monómero depende del disolvente, es este el encargado de transportar al monómero a la vecindad del sustrato y de los radicales libres. Si no se disuelve la matriz ni se hincha, el injerto se dará sobre la superficie; pero si el disolvente es capaz de hinchar al sustrato el injerto tendrá lugar en el seno de la matriz.

En este trabajo se tomó en cuenta que en anteriores investigaciones (Meléndez-Ortiz, 2014) se encontró que el disolvente adecuado para injertar el GMA es el etanol, pero reducido a un 75% con agua destilada. Así mismo se hizo referencia para definir las condiciones iniciales y rangos de estudio de los parámetros.

3.3 Preparación de una muestra.

Se tiene un catéter de PVC de 2 cm de longitud, el cual se va a pesar (anotar peso inicial) y a colocar en un tubo de ensaye para elaborar la ampolleta. El método que se seleccionó para el injerto fue el de pre-irradiación oxidativa, así que una vez que están listas las ampolletas se llevan a irradiar.

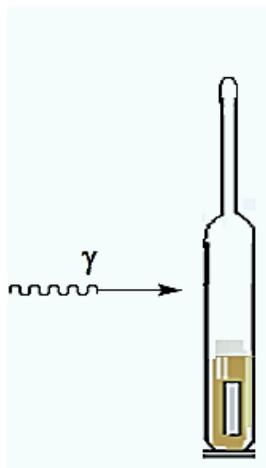


Figura 28. Imagen de una muestra en ampolleta después de la irradiación.

3.3.1 Evacuación del oxígeno de la muestra por vacío.

Ya que la muestra ha sido irradiada se agrega un volumen establecido (Para este trabajo 4mL) de la mezcla de monómero/disolvente previamente preparada, una vez hecho esto procurar llevar enseguida a línea de vacío para desgasificar la muestra. Es importante revisar que no existan fugas porque afectan al rendimiento del injerto.

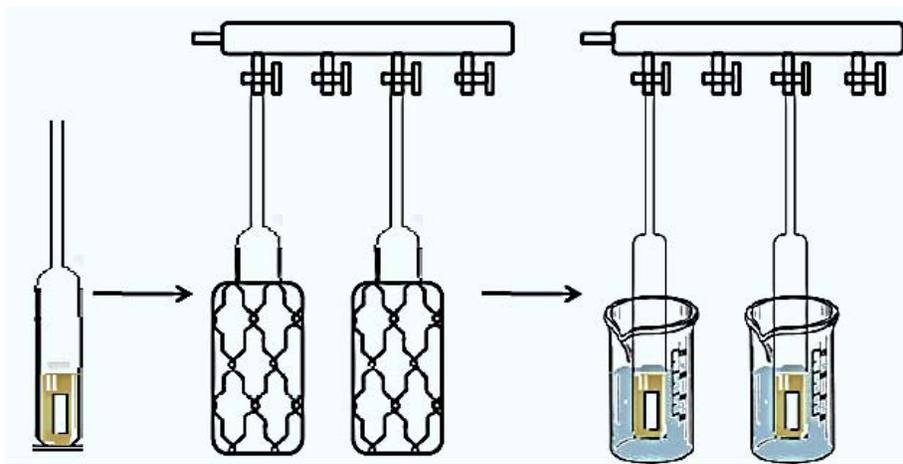


Figura 29. Desgasificación de la muestras en línea de vacío.

El procedimiento consiste en usar nitrógeno líquido en contenedores Dewar como refrigerante para congelar las muestras, ya que esta prendida la bomba de vacío, abrir las llaves de la línea para eliminar el oxígeno, se dejan pasar unos cinco minutos y se cierran las llaves. Después en lugar del contenedor con nitrógeno colocar un vaso de precipitados con agua para descongelar la muestra. De inmediato volver a congelar con el nitrógeno y abrir de nuevo las llaves de vacío. Se repite el procedimiento unas 6 veces hasta observar una gran disminución de las burbujas que salen al descongelarse las muestra.

3.3.2 Reacción.

Al término del proceso de la línea de vacío, se sella la ampolleta con un soplete para moldear el vidrio y cerrar el orificio de la ampolleta. Para dar lugar a la reacción se mete la ampolleta a baño maría a la temperatura definida. Con el paso del tiempo es notable que los catéteres de PVC se vayan hinchando cada vez más lo cual indica que se está formando el injerto.

Pero también se observa la producción de homopolímero que en grandes cantidades significa un problema porque dificulta la extracción de los catéteres para su estudio. Al transcurrir las horas consideradas se saca la ampolleta del baño para extraer las muestras y ponerlas a extraer en etanol puro para quitarles el homopolímero de encima (se hacen 3 lavados de 3 horas c/u) y después se ponen a secar para su posterior caracterización.

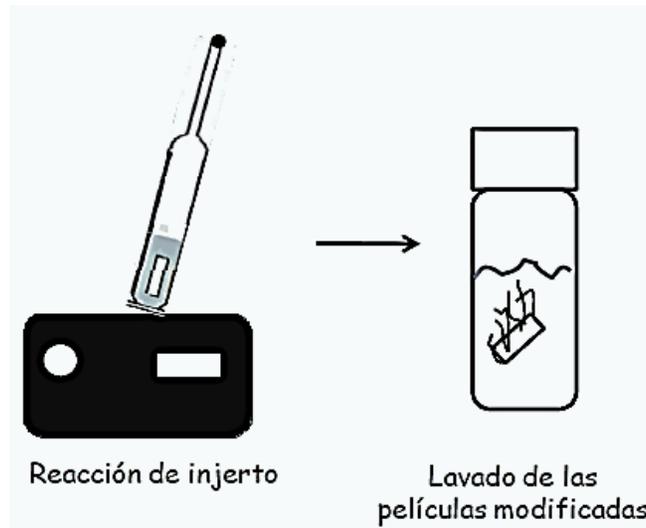


Figura 30. Proceso del injerto.

3.3.3 Determinación del porcentaje de injerto.

Con la muestra seca se vuelve a pesar para así obtener un peso final. Para conocer el porcentaje de injerto obtenido se utiliza la siguiente relación:

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

Donde .

- P_i = Peso inicial del catéter de PVC.
- P_f = Peso del PVC injertado con GMA.

3.4 Pruebas de caracterización.

3.4.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

Los materiales se caracterizan por la técnica de infrarrojo con un instrumento Perkin Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk. CT), el cual cuenta con reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante.

1. Las muestras se secan previamente
2. Después se colocan en la celda de ATR.
3. Finalmente se presiona con la punta de diamante y se procede a hacer el análisis en el intervalo del número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .



Figura 31. Equipo de espectroscopia (FTIR)

3.4.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La caracterización por DSC se realizó con el equipo TA Instruments modelo 2010. El equipo se calibra con una muestra de indio (In) en charolas herméticas de aluminio. El procedimiento es el siguiente:

1. Calibrar el equipo, calentando la muestra de indio hasta su punto de fusión, este valor se compara con el valor de fusión teórico y la diferencia entre ambos valores se utiliza para calibrar la temperatura.
2. Colocar entre 5 y 10 mg de muestra en una charola de aluminio que es cerrada a presión.
3. Como punto de referencia se usa una charola hermética de aluminio vacía.
4. La muestra y la referencia se colocan en el equipo que corre a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/5$ min en un intervalo de temperatura de -120 a 30 $^{\circ}\text{C}$ en atmosfera de nitrógeno.

-
5. Se registra el cambio calorimétrico con respecto a la temperatura, del cual se obtiene las temperaturas de transición.



Figura 32. Equipo para análisis por DSC.

3.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Para este análisis se utilizó el equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Se pesa una muestra de aproximadamente 10 mg y se seca a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h , para que no haya pérdida de peso por la presencia de disolventes.
2. Se procede a tomar una charola de platino limpia y se pone en la plataforma del equipo para tarar.
3. Después de tarar el equipo se coloca la muestra en la charola y se registra los cambios de masa con respecto a la temperatura.



Figura 33. Aparato de Termogravimetría (TGA).

3.4.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio de microscopía electrónica de barrido fue realizado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Saltillo. El proceso consistió en que las muestras fueran hinchadas en agua por un período de 2 horas y posteriormente fueran puestas en contacto con nitrógeno líquido para llevar a cabo el corte transversal. Posteriormente, las muestras fueron secadas y se procedió a su análisis.

3.4.5 Medición del ángulo de contacto.

El equipo utilizado es un Drop Shape Analyzer (DSA-100) que utiliza el método estático de la gota.

1. Para poder analizar las muestras es necesario cortarlas y aplanarlas.
2. Una vez hecho esto se colocan las muestras en placas sobre la plataforma del equipo
3. El proceso consta de agregar gotas de agua en distintos puntos de cada muestra- La medición se hace de 1 a 5 segundos.
4. El equipo lo analiza y proporciona el resultado del ángulo de contacto junto con otros datos como volumen de la gota y área de contacto, etc.



Figura 34. Aparato para medición del ángulo de contacto.

3.4.6 Determinación del hinchamiento límite.

1. La muestra sintetizada (previamente secada y pesada), se sumerge en un frasco con agua a temperatura ambiente a un tiempo determinado de 15 minutos.
2. Terminado el tiempo fijado, se saca la muestra y se le quita el exceso de disolvente.
3. La muestra se pesa inmediatamente y se sumerge de nuevo en el agua.
4. El tiempo de hinchamiento límite es determinado, cuando el hinchamiento no varía con respecto al tiempo.
5. El porcentaje de hinchamiento se determina con la siguiente expresión:

$$H(\%) = \frac{W_t - W_i}{W_i} * 100$$

Dónde:

- H (%)= Porcentaje de hinchamiento.
- W_t = Peso nuevo de la muestra
- W_i = Peso inicial.

3.5 Inmovilización de lisozima.

De la selección de algunas de las muestras obtenidas con diferentes porcentajes de injerto fueron enviadas a la Universidad de Santiago Compostela en España al Departamento de Tecnología Farmacéutica con la Dra. Carmen Álvarez Lorenzo para llevar a cabo esta prueba con el procedimiento adecuado.

Los catéteres fueron hidratados con agua ultrapura durante 24 horas a 37 °C. Después, las muestras (1 cm de longitud) se introdujeron en viales que contenían 5 ml de una solución de lisozima (2,5 mg/mL en PBS pH 8) y se mantuvieron bajo agitación (100 rpm agitador orbital) durante 48 h. Finalmente, las muestras funcionalizadas fueron lavadas en PBS pH 7,4 para eliminar la lisozima en exceso y se mantuvieron a 5 °C hasta su uso.

3.5.1 Actividad enzimática.

Se analizó la actividad enzimática de la lisozima unida a la superficie de los catéteres siguiendo el protocolo establecido por Ollis y Datta ^[46]. La actividad de la lisozima se evaluó frente a *Micrococcus lysodeikticus* (*Micrococcus luteus*).

Tanto los catéteres con lisozima como muestras base (sin lisozima) se incubaron en una suspensión de *Micrococcus lysodeikticus* en PBS (pH 6,22) (previamente ajustada a una absorbancia de 1,22) y la absorbancia, que era inversamente proporcional a la bioactividad, se midió a 450 nm.

3.5.2 Adhesión bacteriana y formación de biofilm.

Para esta prueba se utilizó la bacteria *Staphylococcus aureus* cultivada en agar tripticasa de soya durante la noche a 37 °C y luego llevada a centrifugación (2700 rpm, 10 min) seguido de dos lavados con PBS (10 mM, pH 7,4). Los catéteres se colocaron en viales con 2 ml de suspensión bacteriana (en ATS; 3.2×10^9 UFC/mL) y se incubaron a 37 °C durante 2 horas.

A continuación, los catéteres se lavaron tres veces en PBS para eliminar las bacterias no adheridas y fueron sometidas a ultrasonido con el equipo Branson Sonifier 250; Branson Ultrasonics, Danbury, CT EE.UU, durante 5 min para resuspender las bacterias unidas. La suspensión bacteriana obtenida fue diluida en serie, extendida en placas de agar y cultivada durante 24 h a 37 °C para determinar el número de células bacterianas como unidades formadoras de colonias (UFC).

4.-ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 Estudio del efecto de la dosis de irradiación.

La dosis fue el primer parámetro a evaluar porque una vez conociendo su valor es más sencillo planear los experimentos siguientes debido al tiempo que toma la irradiación de cada muestra (Figura 35). Se evaluaron dosis de irradiación entre los valores de 5 y 70 kGy.

Figura 35. Dependencia del % de injerto de GMA en PVC con respecto a la dosis de irradiación. Concentración GMA 50%, temperatura 60 °C y tiempo de reacción de 5 horas.

La intensidad de irradiación es la velocidad a la cual se ha suministrado la energía al sistema y una regla sencilla es que a radiación alta la formación de centros activos es rápida, es por eso que a dosis bajas como la de 5 y 10 kGy no hubo reacción debido a la falta de radicales libres.

Como el número y la velocidad de formación de radicales libres es directamente proporcional llega un momento en el que la polimerización tenderá a decrecer generándose mayor cantidad de homopolímero.

Es posible observar en la grafica que hay un aumento considerable entre las dosis de 30 y 40 kGy en el porcentaje de injerto y despues el incremento es minimo.

4.2 Estudio del efecto de la temperatura.

Este parametro solo aplica para el método de pre-irradiación oxidativa ya que se ocupa para romper homoliticamente a los peróxidos e hidroperóxidos formados. Los peróxidos orgánicos inician su descomposicion a temperaturas dentro del intervalo de 39 a 75 °C, sin embargo hay peróxidos que inician su descomposición entre 119 a 140 °C.

Con el valor encontrado de dosis, ahora se prosigue a evaluar cómo afecta la temperatura al porcentaje de injerto. En este experimento se hizo la variación de temperatura para el baño maría empezando de 40 hasta 80°C (Figura 36).

A medida que la temperatura de reacción aumentaba fue notable que cada vez había más cantidad de homopolímero en la ampolleta siendo que a 80 °C ya era un exceso de este material el cual se cristaliza e imposibilita la extracción de la muestra. Este homopolimero es poli(GMA). Mientras que a menos de 40 °C no hay reacción porque no tiene la energía suficiente y por lo tanto no hay injerto.

De la línea de tendencia mostrada en la Figura 35 es notable que a medida que aumenta la temperatura el injerto también aumente, hasta que a una temperatura de 70 °C llega a un límite de crecimiento. Se escoge la temperatura de 60 °C como la más adecuada por generar el mayor porcentaje de injerto con poca formación de homopolimero.

*Figura 36. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de injerto de GMA en PVC.
Concentración del GMA 50%, dosis de irradiación de 40 kGy, tiempo de reacción de 5 horas.*

4.3 Estudio del efecto del tiempo.

De las evaluaciones anteriores de dosis y temperatura fue fácil percatarse que aun a 5 horas la producción del poli(GMA) era demasiada entonces se estableció que 6 horas era el máximo tiempo de reacción.

En la Figura 37 es notable que a medida que transcurre el tiempo el injerto es cada vez mayor, es decir, se genera una tendencia lineal en donde el injerto es proporcional al tiempo hasta que al llegar a 5 horas se mantiene constante.

Esto ocurre porque ya no existe más monómero disponible para reaccionar o más radicales libres y por este motivo se escoge 4 horas como el mejor bajo las condiciones dadas de reacción.

Figura 37. Injerto de GMA en PVC como función del tiempo. Concentración del GMA 50%, temperatura de 60 °C y dosis de 40 kGy,

4.4 Estudio del efecto de la concentración del monómero.

La Figura 38 muestra el efecto de la concentración del monómero en el injerto de GMA en PVC. La cantidad de moléculas de monómero presente en el sistema incide directamente sobre la probabilidad de interacción con los radicales libres en la matriz. A concentraciones más pequeñas el injerto será muy pobre porque hay menor cantidad de monómero disponible mientras que a mayor cantidad de monómero presente en el sistema habrá mayor posibilidad de injerto en el método de pre-irradiación. Por eso es notable que la tendencia obtenida en los resultados sea lineal (Figura 38).

Por otro lado mientras la cantidad de monómero sea demasiado alta la difusión del mismo tiende a disminuir, además de que la formación de homopolímero es demasiada o mayor al injerto como ocurrió con las concentraciones mayores a 60%. Igual que en el tiempo se elige a 50% como la concentración óptima porque está debajo del límite de saturación.

Figura 38. Efecto de la concentración del monómero sobre el injerto.

4.5 Espectroscopia de infrarrojo

Conforme a las estructuras y a los grupos funcionales característicos de cada compuesto se buscaron los datos teóricos de las frecuencias en las que aparecen en el espectro cada uno de los grupos o enlaces específicos del PVC y del GMA, junto con el tipo de vibración a la que responden.

Tabla 2.

Banda de frecuencia en el espectro los grupos funcionales del PVC y GMA con sus tipos de vibraciones.

Grupo Funcional o enlace	Frecuencia cm^{-1}	Tipo de vibración
C-Cl	780-580	
C-H	1000-650	Flexión asimétrica (torsión)
C-O	1590-1750	Estiramiento asimétrico
C=O	~1145	
C-C	~1720	Estiramiento simétrico
Anillo epóxido	~1255	
CH ₃	1355-1395	Flexión simétrica
CH ₂	1465-1405	Flexión simétrica
C-H	3000-2850	Estiramiento simétrico

En la Figura 30 se presenta la comparación de los espectros del PVC, el copolímero y el homopolímero. Haciendo el análisis para el espectro del PVC sin modificar, se pueden apreciar bandas de 690 y 742 cm^{-1} que corresponden al enlace C-Cl, enseguida se encuentra una banda de absorción de 966 cm^{-1} correspondiente a la flexión asimétrica del enlace C-H así como señales en 1352 y 1379 cm^{-1} pertenecientes a la vibración flexionante del CH₃, así mismo están los datos de 1425 y 1461 cm^{-1} de los grupos CH₂. La señal 1721 cm^{-1} corresponde a la presencia del plastificante del tubo de PVC y finalmente las señales entre 2851 y 2960 cm^{-1} son debidas al estiramiento simétrico y asimétrico de la vibración del enlace C-H en CH₂.

El espectro del poli(GMA) muestra señales en los valores (841,904 y 990 cm^{-1}) correspondientes a la torsión del enlace C-H. La banda de absorción en 1145 cm^{-1} pertenece al estiramiento asimétrico del enlace -C(=O)-O. 1254 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C-O del anillo epóxido y la banda de 1722 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C=O del grupo éster. Finalmente, bandas de absorción entre 2850 y 299 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces C-H.

Ahora del PVC-g-GMA muestra tanto señales de la matriz polimérica del PVC como de GMA. La banda de 758 cm^{-1} indica que aún están presentes enlaces C-Cl. Además, el espectro muestra señales características del GMA en 1146 y 1254 cm^{-1} debidas al estiramiento del enlace -C(=O)-O y del enlace C-O del anillo epóxido que confirma el injerto de GMA en el PVC.

Figura 39. Espectros de FTIR de a) PVC, b) PVC-g-GMA 156% y c) Poli(GMA).

4.6 Calorimetría Diferencial de Barrido

Figura 40. Termogramas del DSC para a) PVC, b) PVC-g-GMA 156% y c) Poli(GMA).

La temperatura de transición vítrea del PVC se encuentra aproximadamente a 105 °C [45]. En el análisis de los resultados del DSC apenas se percibe su transición a la temperatura de 103 °C. También es notable su buena estabilidad térmica, cualidad que se mantiene para el PVC-g-GMA; en el cual se observa una transición a la temperatura de 144 °C que indica un proceso de cristalización u orden estructural. Se sabe que el PVC es un material amorfo debido a que sus cadenas estructurales son desordenadas porque están constituidas con moléculas de forma irregular, entonces al injertarse el monómero de GMA se genera un cierto orden en las cadenas estructurales del PVC.

Para el poli(GMA) también se observa la temperatura de transición vítrea la cual se aprecia a 75 °C.

4.7 Análisis Termogravimétrico.

La importancia de este análisis radica en la pérdida en peso. El equipo además nos proporciona los datos de temperatura al 10 % de disminución de peso, con estos datos se conoce la estabilidad térmica que tiene cada sustancia.

Tabla 3.

Datos de temperatura al 10 % de pérdida del peso de las muestras, obtenidas en el TGA.

Muestra	Temperatura al 10 % de pérdida de peso (°C)
PVC	248.7
Poli(GMA)	233.3
PVC-g-GMA 156%	305.7

Figura 41. Análisis termogravimétrico para a) PVC, b) Poli (GMA) c) PVC-g-GMA 156 %

El resultado que arroja el equipo para el PVC como se muestra en la Tabla 3 es de 248.7 °C al 10 % de pérdida en peso y concuerda con el dato bibliográfico de 265 °C como su temperatura media de degradación [44]. Como vemos el homopolimero es el menos estable porque su temperatura de descomposición es más baja (233.3°C).

Respecto a la muestra PVC-g-GMA con el porcentaje de injerto más alto (156%) demuestra una mayor resistencia a ser degradado, lo cual implica que el GMA proporciona al PVC una mejoría en su estabilidad térmica y que durante el proceso de injerto no sufrió descomposición alguna.

4.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las siguientes imágenes obtenidas por SEM se ilustra la superficie del PVC con aumentos de 1,500 y 3,000 veces (Figuras 42)

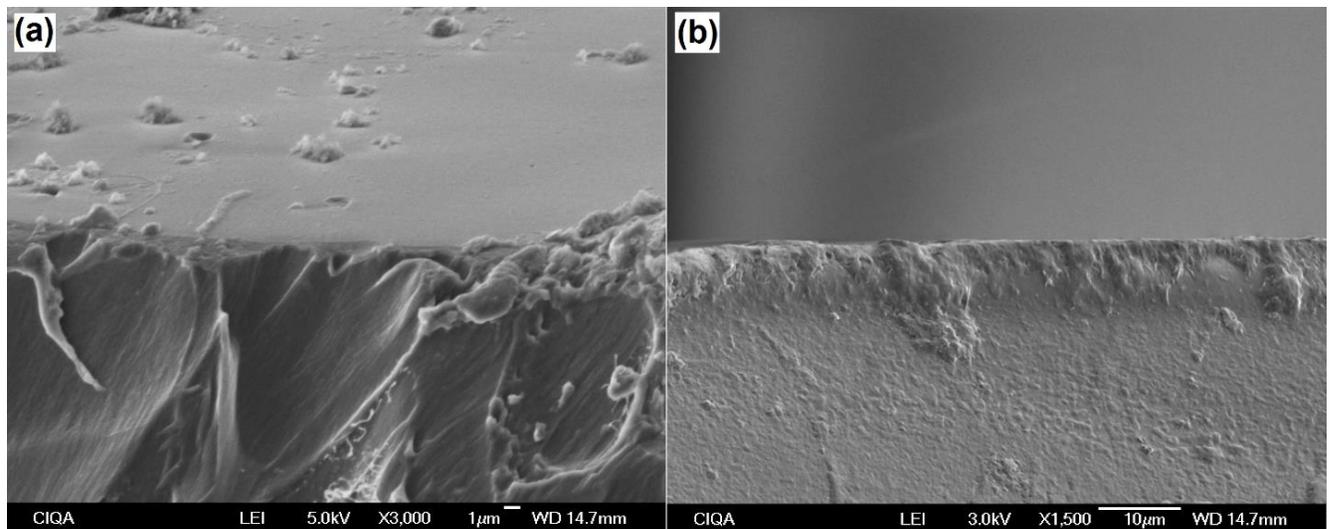


Figura 42. Imágenes de SEM para PVC sin modificar. (a) y (b) Vista transversal.

Posteriormente se observaron las imágenes para una muestra del copolímero de injerto PVC-g-GMA con un injerto de 156% (Figura 43).

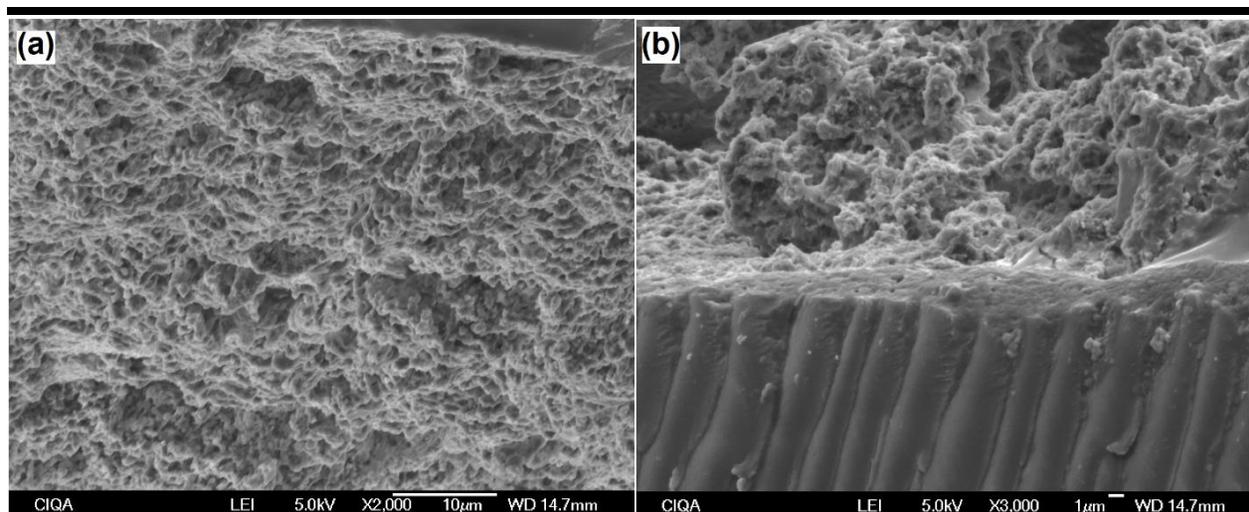


Figura 43. Imágenes de SEM para el copolímero de injerto PVC-g-GMA 156% injerto: (a) Vista superficial y (b) vista transversal.

En las imágenes para el PVC sin modificar se observa que tanto la superficie como la parte interna del PVC presenta una morfología homogénea con textura lisa, mientras que la superficie del copolímero de injerto presenta una morfología rugosa y porosa.

4.9 Angulo de contacto.

Tabla 4.

Promedio de los ángulos de contacto de los injertos y la muestra de PVC.

Muestra	Angulo θ promedio
PVC	86
Injerto 38%	56
Injerto 76%	63

La Tabla 4 muestra los resultados de ángulo de contacto obtenidos para una muestra de PVC sin modificar y dos muestras del copolímero de PVC-g-GMA con diferente % de injerto. El PVC tiene la característica de ser impermeable por lo que es mayormente hidrofóbico como lo indica su ángulo de contacto de 86.

Por otro lado, el copolímero PVC-g-GMA con un injerto de 38 % mostró un ángulo de 56 lo que significa que hay una contribución del tipo hidrofílico por parte del GMA. Sin embargo al aumentar el porcentaje de injerto los ángulos de contacto empiezan a incrementarse nuevamente.

4.10 Hinchamiento límite.

El objetivo de esta técnica es saber la capacidad de absorción y retención de agua por parte del material.

*Figura 44. Curvas de hinchamiento; muestras a) injerto 38 %, b) 46 %, c) 120 %, d) 156 %,e)
PVC blanco*

La Figura 44 muestra los resultados de hinchamiento obtenidos para una muestra de PVC sin modificar y el copolímero PVC-g-GMA con diferente % de injerto.

Los resultados mostraron que el PVC-g-GMA con un % de injerto de 38, se observó que incremento su hinchamiento en agua alrededor de un 35 %. Sin embargo al incrementarse el porcentaje de injerto, el hinchamiento disminuye nuevamente como lo observado en los resultados de ángulo de contacto.

4.11 Análisis de la actividad enzimática de la lisozima.

La actividad enzimática de la lisozima en los catéteres de PVC-g-GMA fue puesta a prueba contra la bacteria *M. lysodeikticus* (Figura 45). Como resultado en todos los catéteres funcionalizados con la enzima se muestra una actividad antimicrobiana que está relacionada con la extensión del injerto.

Los catéteres con mayor injerto% resultaron ser también los que tienen la más alta bioactividad. Este resultado también confirmó que la lisozima no mostró pérdida de actividad después de su inmovilización.

Figure 45. Actividad antimicrobiana del PVC-g-GMA funcionalizado con lisozima frente a Micrococcus lysodeikticus. Porcentajes de injerto de 2%, 19% y 28%.

4.12 Adhesión bacteriana y formación de biofilm.

Los resultados de la adhesión bacteriana en los injertos de PVC-g-GMA con lisozima se muestran en la Figura 46. Los catéteres funcionalizados con lisozima dieron lugar a una disminución de la unión bacteriana a la superficie y, posteriormente, se desactivo la formación del biofilm. Los catéteres con los injertos de GMA de 24% y 37% disminuyeron la adhesión bacteriana en 3 órdenes de magnitud en comparación con la muestra blanco. Sin embargo, el injerto de 57% disminuyó la adhesión bacteriana en 2 órdenes.

Figura 46. Formación de microorganismos en el PVC-g-GMA con lisozima. Injertos de 24%, 37% y 57%.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar el copolímero de injerto PVC-g-GMA a través del método de pre-irradiación oxidativa con radiación gamma. Mediante variaciones en la dosis de radiación, concentración del monómero en etanol, temperatura y tiempo de reacción se determinaron las condiciones óptimas de injerto, buscando es un principio aquellas que permitieran injertar la mayor cantidad de monómero.

De los parámetros estudiados se encontró que:

- ❖ El porcentaje de injerto es incrementado al aumentar la dosis de irradiación, pero la dosis ideal para llevar a cabo la reacción de injerto es de 40 kGy, ya que a dosis más altas la formación de centros activos es tan rápida que se genera demasiado homopolímero y la matriz polimérica puede sufrir degradación.
- ❖ A medida que aumenta la temperatura de reacción el porcentaje de injerto se incrementa también hasta alcanzar una temperatura de 70 °C. La temperatura en la que se genera más injerto con poca cantidad de homopolímero fue de 60 °C.
- ❖ El tiempo de reacción adecuado fue de 4 h y el % de injerto de GMA en PVC incrementa linealmente conforme se aumenta la concentración de GMA.

De la caracterización se ha establecido lo siguiente en cada técnica utilizada:

- ❖ FTIR: nos muestra que el GMA se injerto sobre el PVC al encontrarse las bandas de frecuencia correspondientes a los estiramientos del enlace $-C(=O)-O$ y del enlace C-O del anillo epóxido.
- ❖ DSC: establece una variación de energía indicando un reordenamiento en las cadenas estructurales de la matriz polimérica a causa de las moléculas del monómero.

-
- ❖ TGA El copolímero de injerto PVC-g-GMA tiene buena estabilidad térmica por su mayor resistencia a la degradación en función de la temperatura que el PVC o el poli(GMA).
 - ❖ SEM: el injerto cubre la superficie del PVC y cambia su morfología lisa por una textura porosa y rugosa.
 - ❖ Angulo de contacto e hinchamiento límite: con un injerto de 37% de GMA en PVC los ángulos de contacto son pequeños (alto valor de hinchamiento) y promueven la difusión de partes hidrofílicas en la matriz polimérica del injerto, haciendo que la absorción de agua sea mayor. Si el injerto de GMA es mayor a 37% el copolímero comienza a comportarse de una manera hidrófoba.

Como resultado final fue posible la inmovilización y anclaje de la lisozima en las muestras y su eficiencia antimicrobiana fue mejor en injertos alrededor de 30 %. En general el copolímero de injerto PVC-g-GMA tiene características y propiedades que lo hacen biocompatible con la enzima para prohibir o disminuir la formación de bacterias en su superficie.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arroyo, M. Immobilized enzymes: Theory, methods of study and applications. Ars Pharmaceutica. 39(2):23-39, 1998.
- [2] Britto, F. y Castro, R. Nano-tecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico, Revista Química Viva (3):171-183,11/Diciembre/2012.
- [3] Oyarzun, A. F. Interacciones entre polímeros solubles en agua. Tesis Lic. Valdivia Chile. Univ. Austral Chile Fac. Cien. Dep. Quím. y Farm. 2004. 85p.
- [4] Rojas, C.M.; Vallejo, D.B.; Perilla, J.; Los biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico. Revista Ingeniería e Investigación 28(1):57-71. Abril de 2008.
- [5] Bhattacharya, A;* Misrab, B.N. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications. Prog. Polym. Sci. 29:767-814. 18/May/2004.
- [6] Arias, M.; Luz, S.; Vanegas, U.; Materiales compuestos inteligentes. Scientia Et Technica. Vol. X(25):143-148. 2004.
- [7] B.D. Ratner; A.S. Hoffman; F.J. Schoen; Biomaterials Science. San Diego California USA. Academic Press. 1996. pp 50-56, 124-125, 346-349.
- [8] Informe de Vigilancia Tecnológica. (2008, Universidad Carlos III de Madrid). Polímeros Inteligentes. Cimtan. 44p.
- [9] Pedro García Barreno. Materiales de aplicación en medicina. [en línea]. <http://www.academia.edu/1226295/MATERIALES_DE_APLICACIONES_EN_MEDICINA>
- [10] Polímeros termo-sensibles para aplicaciones biomédicas [en línea] <http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1LTYWBPJ5-1ZRQV8P-2BCP/POLIMEROS%20TERMOSENSIBLES%20%20PARA%20APLICACIONES%20MEDICAS.cmap>
- [11] Monómeros Funcional [Disponible en]. <<http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/monomeros-funcionales>>
- [12] Germain Hiriart. Injerto de Glicidil metacrilato sobre algodón. Tesis Lic. México D.F. UNAM. Fac. Quím. 2011. 95p.

-
- [13] López-Serrano y Mendizábal, Notas: Introducción a la ciencia de los polímeros.
- [14] Ger Challa, Polymer Chemistry, An Introduction, Ed. Ellis Horwood, Gran Bretaña (1993).
- [15] Fred W. Billeyer T, Ciencia de los Polímeros, Ed. Reverte, S.A. 2° Edición, España, 1987.
- [16] J. L. Mier, R. Artiaga y L. García, Opto. de Construccions Naváis. E.P.S. Ferro! Universidade da Coruña Síntesis de Polímeros. Pesos moleculares. Conformación y configuración.
- [17] Skoog, Holler, Nieman, Principios de análisis instrumental, Madrid 2001, 5ª Edición, Ed. McGraw Hill, Pág. 864-874.
- [18] Centro de investigación en materiales avanzados S.C.
<http://mty.cimav.edu.mx/termico/>
- [19] Rodríguez, Ferdinand, Principios de Sistemas de Polímero, d. El manual moreno, 2da. Edición, pp269-275.
- [20] CSIC. “Ciencia y tecnología de los materiales plásticos”, Revista de plásticos modernos, Volumen I, Madrid, 1990.
- [21] Brandrup, J. and Immergut, E. H., eds., Polymer Handbook, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [22] Lobo, H. and Bonilla, J., Handbook of Plastics analysis, Ed. Marcel Dekker, New York, 2003.
- [23] E. Bucio,* G. Burillo, Radiation-induced grafting of sensitive polymers, Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, Vol. 280(2):239–243, (2009).
- [24] H. Melendez, G. Varca, B. Lugão, E. Bucio, Smart Polymers and Coatings Obtained by Ionizing Radiation: Synthesis and Biomedical Applications, Open Journal of Polymer Chemistry, Vol 5:17-33, 2015.
- [25] H. Meléndez Ortiz, G. Burillo, E. Bucio, Aplicaciones de radiación gamma, Dep. Quím. Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.
- [26] Donal, R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 3rd Edición, International Thompson Editores, México, 1998, pág. 679-693.
- [27] Sandra Castillejos, Síntesis y caracterización de copolímeros de injerto binarios. Tesis Posg. México D.F, UNAM, Fac. Quim. 2009.

-
- [28] D. Nelson, M. Cox, Principios de Bioquímica, 5ª Edición, Lehninger, 2009, pág. 190-200.
- [29] Martinek, K.; Mozhaev, V.V. (1987) Immobilization of enzymes: an approach to fundamental studies in biochemistry. *Adv. Enzymol.* 57: 179-249.
- [30] Klei, H.E.; Sundstrom, D.W.; Shim, D. (1985) Immobilization of enzymes by microencapsulation in *Immobilized cells and enzymes: a practical approach* J. Woodward, ed. IRL Press, pág. 49-54.
- [31] Wong, S.S.; Wong, L.J.C. (1992) Chemical cross-linking for the stabilization of proteins and enzymes. *Enzyme Microb. Technol.* 14: 866-874.
- [32] Klivanov, A.M. (1983) Immobilized enzymes and cells as practical catalysts. *Science* 219: 722-727.
- [33] Taylor, R.F. (1991) *Protein Immobilization: fundamentals and applications*, Marcel Dekker, New York.
- [34] Callegaro, L.; Denti, E. (1983) Applications of bioreactors in medicine. *Int. J. Artif. Organs* Vol.6: 107-110.
- [35] Margolin, A.L. (1993) Enzymes in the synthesis of chiral drugs. *Enzyme Microb. Technol.* Vol 15: 266-280.
- [36] W. Carrillo, Lisozima: Actividad antibacteriana y alergenicidad, actualización en nutrición, Vol 14 (4): 314-326, Diciembre 2013.
- [37] Thompson A (1954). "Amino Acid Sequence in Lysozyme". *Biochem. J.* (1955) 60, 507-515.
- [38] Llorente Uceta, M.A. y Horta Zubiaga, a.: "Técnicas de caracterización de polímeros". UNED, 1991
- [39] Zamorano Heidi, Modificación superficial de catéteres de Poli (cloruro de vinilo) con Poli (ácido metacrílico), Tesis, Lic. México D.F., UNAM, Fac. Quim. 2014, pag.108.
- [40] G. Pérez, Marcela, Funcionalización binaria de PTFE con AAc y NIPAAm mediante su irradiación, Tesis, Lic. México D.F. UNAM, Fac. Quím. 2004, pág. 115.
- [41] G. Vargas, Miriam, Injerto de GMA y AAc sobre hilo de sutura de Polipropileno, Tesis Posg. México D.F, UNAM, ICN, 2013, pág. 96.
- [42] Ananthalaskshmi N. Thermal behavior of glycidyl metacrylate homopolymers and copolymers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 58:533-539, 1999.

-
- [43] Padilla A., Métodos espectroscópicos de análisis., Ciencias Químicas, Esc. Quim.Farm. Ecuador.
- [44] <http://es.scribd.com/doc/100727435/Degradacion-Termica-Del-Pvc-Por-Ing-Victor-CARHUAYO-Paredes#scribd>
- [45] A. Córdoba, J. Medina, Optimización de formulaciones de PVC flexible, Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol 9(3):143-165, (2009).
- [46] Ollis D.F, Datta R. Activity correlations between similarly modified soluble and immobilized enzymes. *Meth Enzymol*, 44 (1976) 444–450.
- [47] Puleo DA, Kissling RA, Sheu MS. A technique to immobilize bioactive proteins, including bone morphogenetic protein-4 (BMP-4), on titanium alloy. *Biomaterials* 23 (2002) 2079-87.