



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

## **FACULTAD DE QUÍMICA**

Injerto de metacrilato de glicidilo (GMA) sobre cilindros de poli-(ácido láctico), empleando radiación ionizante (radiación gamma), para su potencial uso biomédico.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

**Mauricio Martínez Romero**



Ciudad Universitaria, CDMX.

Abril 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 : Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero.**

**VOCAL : Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua.**

**SECRETARIO : Dr. Emilio Bucio Carrillo.**

**1er. SUPLENTE : Dr. Miguel Ángel Zuñiga Pérez.**

**2do. SUPLENTE: Dr. Luis Felipe Hernández Ayala.**

## **LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

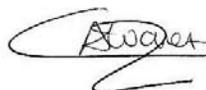
**LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS,  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA.**

---

**Dr. Emilio Bucio Carrillo**

## **SUPERVISORA TÉCNICA.**



---

**Dra. Carmen Álvarez Lorenzo**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Mauricio Martínez Romero**

## **AGRADECIMIENTOS.**

**A la UNAM**, porque me dió la valiosa oportunidad de crecer como persona y profesionista: La que se convirtió por mucho tiempo en mi segundo hogar y por la cual me siento orgulloso de pertenecer a esta máxima casa de estudios. POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación tecnológica (**DGAPA-PAPIIT**) IN201617 (México); **MICINN** proyecto SAF2014-52632-R (España); **FEDER** por el financiamiento otorgado al proyecto IN201617, porque sin su apoyo no hubiese sido posible.

**A la Facultad de Química**, que me otorgó los conocimientos, capacidades y habilidades para salir adelante.

**A mis profesores** que a lo largo de mi preparación han compartido sus conocimientos y enseñanzas fomentando en mí el deseo por superarme.

**Al Doctor Emilio Bucio**, quien me dió la oportunidad para realizar este trabajo bajo su asesoría; y quien en todo momento me brindó confianza, paciencia y además compartió sus valiosos conocimientos. Por ser un gran guía y por su apoyo en todo momento.

**A la Doctora Carmen Álvarez**, por su apoyo, conocimientos y asesoría técnica en la realización del trabajo.

**A la Doctora Guillermina Burillo**, que me permitió trabajar en su gran equipo dentro del Laboratorio de Macromoléculas y que en la agradable estancia compartió grandes momentos y enseñanzas.

**Al ICN-UNAM**, institución que me dió la oportunidad para realizar este trabajo dentro de sus instalaciones y por las facilidades prestadas.

**A los miembros del jurado.** Por su tiempo y dedicación en realizar sus valiosas aportaciones y observaciones al trabajo.

**A los profesores** María Teresa Ronzón Rivero e Ignacio Hernández Silva por su gran apoyo y por tomarse tiempo para revisar el presente trabajo. Y por aportar sus valiosos conocimientos. **De corazón, gracias.**

**A todos mis compañeros y amigos**, que estuvieron presentes y me brindaron su apoyo en el transcurso de mi preparación profesional.

## DEDICATORIA.

### A DIOS

Por darme la oportunidad de vivir, siempre bajo su compañía y amor. Por iluminar mi camino y mi mente en todo momento para superar las pruebas. Y gracias porque a pesar de las circunstancias siempre hubo una fuerza en el cielo que me permitió levantarme y llegar hasta este momento. **QUERIDO DIOS SIEMPRE TE LLEVARÉ EN EL CORAZÓN.**

### A mi madre

**Lucila Romero,** siempre te estaré agradecido por darme la vida, y por el apoyo que me has brindado con tanto amor. Agradezco la confianza que siempre has depositado en mí y, por haberme formado como un hombre de bien. **TE AMO MAMÁ.**

### A mi padre

**Jesús Martínez,** porque has estado conmigo y has velado por mi cuidado y mi bienestar, gracias por tu apoyo incondicional y por haber hecho de mí un hombre responsable. **TE AMO PAPÁ.**

A cada miembro de la familia **ROMERO Y MARTÍNEZ,** quienes ocupan un lugar importante en mi vida, por su apoyo incondicional y por creer en mí.

## A mis hermanas

**Erika Yedit, Ana Laura y Zaira Patricia**, por su gran cariño y compañía en los buenos y malos momentos, las amo y saben que este éxito también es suyo. Su amor, apoyo y confianza siempre han sido indispensable en mi preparación. Confió en Dios en que siempre estaremos juntos. **LAS QUIERO MUCHO Y SIEMPRE LAS LLEVO EN EL CORAZÓN.**

## A mí sobrina Kimberly Sofía.

Querida **Sofí**, Dios te permitió llegar en el mejor momento. Fuiste de vital importancia en el transcurso de mi vida universitaria; después de días difíciles y largas horas en el laboratorio sólo anhelaba llegar a casa y darte un gran abrazo, tu inocencia alivió mis preocupaciones y angustias. **TE QUIERO MUCHO y siempre estaré contigo.**

## A Julio César Reyes

Porque sin tu valiosa ayuda no hubiese sido posible. Tu compañía y apoyo siempre han estado presentes en mi vida. Sabes también que formas parte fundamental en la familia y ocupas un lugar muy especial. **CON MUCHO CARIÑO.**

## A Liliana Martínez

Porque siempre has sido mi gran amiga y confidente; tu fiel compañía es lo mejor que podría pedir. **CON MUCHO CARIÑO**

## Índice.

<b>Índice.....</b>	I
<b>Índice de figuras.....</b>	VII
<b>Resumen.....</b>	X
<b>Capítulo I</b>	
Introducción.....	1
Objetivo General.....	4
Objetivos Particulares.....	5
<b>Capítulo III</b>	
Antecedentes.....	6
<b>3.1</b> Polímeros.....	7
<b>3.2</b> Tipos de polímeros por su origen.....	10
<b>3.2.1</b> Polímeros naturales.....	10
<b>3.2.2</b> Polímeros sintéticos.....	10
<b>3.3</b> Polimerización.....	11
<b>3.4</b> Tipos de Polimerización.....	12
<b>3.4.1</b> Polimerización por adición.....	12
<b>3.4.2</b> Polimerización por condensación.....	13

<b>3.4.3</b>	Polimerización por ruptura de cadena.....	13
<b>3.4.4</b>	Polimerización por radicales libres.....	14
<b>3.5</b>	Propiedades de los polímeros.....	16
<b>3.5.1</b>	Peso Molecular.....	16
<b>3.5.2</b>	Cristalinidad.....	17
<b>3.5.3</b>	Temperatura de fusión cristalina (Tm).....	18
<b>3.5.4</b>	Temperatura de transición vítrea (Tg).....	18
<b>3.6</b>	Clasificación de los polímeros.....	19
<b>3.6.1</b>	Termoplásticos.....	19
<b>3.6.2</b>	Termoestables.....	19
<b>3.6.3</b>	Fibras.....	19
<b>3.6.4</b>	Elastómeros.....	19
<b>3.6.5</b>	Resinas.....	20
<b>3.7</b>	Características del poli-(ácido láctico).....	20
<b>3.8</b>	Características del metacrilato de glicidilo.....	23
<b>3.9</b>	Características del poli-(metacrilato de glicidilo).....	24
<b>3.10</b>	Caracterización de los polímeros.....	26
<b>3.10.1</b>	Ángulo de contacto.....	26
<b>3.10.2</b>	Hinchamiento límite.....	27
<b>3.10.3</b>	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR).....	27
<b>3.10.4</b>	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	28

<b>3.10.5</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	28
<b>3.10.6</b>	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	28
<b>3.11</b>	Copolimerización.....	29
<b>3.11.1</b>	Copolímeros al azar.....	29
<b>3.11.2</b>	Copolímeros alternantes.....	30
<b>3.11.3</b>	Copolímeros en bloque.....	31
<b>3.11.4</b>	Copolímeros de injerto.....	32
<b>3.12</b>	Copolimerización por injerto.....	33
<b>3.12.1</b>	Injerto por métodos químicos.....	33
<b>3.12.2</b>	Injerto por radiación.....	34
<b>3.12.2.1</b>	Injerto por irradiación directa.....	34
<b>3.12.2.2</b>	Injerto por pre-irradiación.....	35
<b>3.12.2.3</b>	Injerto por pre-irradiación oxidativa.....	36
<b>3.13</b>	Parámetros que influyen en el porcentaje de injerto.....	37
<b>3.13.1</b>	Naturaleza del soporte.....	37
<b>3.13.2</b>	Efecto del disolvente.....	37
<b>3.13.3</b>	Efecto de la dosis.....	38
<b>3.13.4</b>	Efecto de la concentración monomérica.....	38
<b>3.13.5</b>	Efecto de la temperatura.....	39
<b>3.14</b>	Espectro electromagnético.....	39
<b>3.15</b>	Interacción de la radiación con la materia.....	41

<b>3.15.1</b>	Efecto fotoeléctrico.....	42
<b>3.15.2</b>	Efecto Compton.....	43
<b>3.15.3</b>	Producción de pares.....	43
<b>3.16</b>	Tipos de radiación.....	44
<b>3.16.1</b>	Radiación natural.....	44
<b>3.16.2</b>	Radiación artificial.....	45
<b>3.17</b>	Dosimetría.....	46
<b>3.18</b>	Radiación ionizante.....	47
<b>3.19</b>	Radioisótopo Cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ).....	47
<b>3.20</b>	Irradiador Gammabeam 651-PT (ICN-UNAM).....	48
<b>3.21</b>	Fundamentos de farmacología.....	50
<b>3.22</b>	Características del Cloruro de Benzalconio.....	52
<b>3.23</b>	Características de la Vancomicina.....	53

## Capítulo IV

	Desarrollo Experimental.....	55
<b>4.1</b>	Destilación del monómero (GMA).....	56
<b>4.2</b>	Desgasificación de muestras.....	57
<b>4.3</b>	Irradiación directa.....	59

## Capítulo V

Resultados.....	61
<b>5.1</b> Cuantificación de injerto y extracción de homopolímero.....	61
<b>5.2</b> Injerto de monómero con diferentes disolventes.....	62
<b>5.3</b> Injerto a diferentes dosis.....	65
<b>5.4</b> Injerto en función de la concentración.....	66
<b>5.5</b> Comparación entre la concentración de GMA a 10 y 20% vol.....	69
<b>5.6</b> Caracterización mediante estudio FTIR-ATR.....	73
<b>5.7</b> Caracterización mediante estudio de TGA.....	78
<b>5.8</b> Caracterización mediante estudio DSC.....	80
<b>5.9</b> Caracterización de hinchamiento límite.....	82
<b>5.10</b> Carga y liberación del Cloruro de Benzalconio.....	84
<b>5.11</b> Carga y liberación de la Vancomicina.....	88
<b>5.12</b> Rendimientos de liberación de fármacos.....	92

## Capítulo VI

Conclusiones.....	94
<b>6.1</b> Síntesis del copolímero de injerto.....	94
<b>6.1.1</b> Injerto por irradiación directa.....	94
<b>6.1.2</b> Influencia del disolvente en el porcentaje de injerto.....	94
<b>6.1.3</b> Influencia de la dosis en el porcentaje de injerto.....	95

<b>6.1.4</b>	Influencia de la concentración de monómero en el porcentaje de injerto.....	95
<b>6.2</b>	Caracterización del copolímero de injerto.....	95
<b>6.2.1</b>	Hinchamiento límite.....	96
<b>6.2.2</b>	Espectroscopía de infrarrojo.....	96
<b>6.2.3</b>	Análisis termogravimétrico.....	96
<b>6.2.4</b>	Calorimetría diferencial de barrido.....	97
<b>6.3</b>	Carga y liberación del Cloruro de Benzalconio.....	97
<b>6.4</b>	Carga y liberación de la Vancomicina.....	98
<b>6.5</b>	Rendimientos de liberación de fármacos.....	99

## **Capítulo VII**

Glosario.....	100
Bibliografía.....	110

## **Anexo I.** Reactivos, disolventes y fármacos empleados.

## Índice de figuras.

### Capítulo II Antecedentes

<b>Figura 1</b>	Ejemplo de monómero (etileno) y polímero (polietileno).....	9
<b>Figura 2</b>	Síntesis de obtención de policaprolactona.....	14
<b>Figura 3</b>	Síntesis de obtención de poli-(ácido láctico).....	21
<b>Figura 4</b>	Estructura de poli-(ácido láctico).....	22
<b>Figura 5</b>	Estructura del metacrilato de glicidilo.....	23
<b>Figura 6</b>	Estructura del poli-(metacrilato de glicidilo).....	25
<b>Figura 7</b>	Ejemplo copolímero al azar.....	30
<b>Figura 8</b>	Ejemplo copolímero alternado.....	31
<b>Figura 9</b>	Ejemplo copolímero en bloque.....	31
<b>Figura 10</b>	Ejemplo copolímero de injerto.....	32
<b>Figura 11</b>	Mecanismo por irradiación directa.....	35
<b>Figura 12</b>	Espectro electromagnético.....	40
<b>Figura 13</b>	Efecto fotoeléctrico.....	42
<b>Figura 14</b>	Efecto Compton.....	43
<b>Figura 15</b>	Producción de pares.....	44
<b>Figura 16</b>	Esquema de decaimiento radioactivo del $^{60}\text{Co}$ .....	48
<b>Figura 17</b>	Irradiador Gammabeam 651-PT.....	49
<b>Figura 18</b>	Curva de liberación de fármacos.....	51

**Figura 19** Estructura del Cloruro de Benzalconio.....53

**Figura 20** Estructura de la Vancomicina.....54

## **Capítulo IV Desarrollo experimental**

**Figura 21** Sistema de destilación a presión reducida de GMA.....57

**Figura 22** Proceso de desgasificación.....56

**Figura 23** Proceso de irradiación directa.....57

## **Capítulo V Resultados**

**Figura 24** Muestra M5 (31.1% injerto).....63

**Figura 25** Muestra M6 (9.8% injerto).....63

**Figura 26** Muestra M8 (29.1% injerto).....63

**Figura 27** Muestra M9 (12.1% injerto).....63

**Figura 28** Muestra M10 (16.7% injerto).....63

**Figura 29** Porcentaje de injerto en función del tipo del disolvente.....64

**Figura 30** Injerto en función de la dosis por el método de irradiación directa, concentración de GMA 20% vol., disolvente DMSO.....66

**Figura 31** Porcentaje de Injerto en función de la concentración. Dosis constante de 20kGy, disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.....68

**Figura 32** Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración de GMA a 10% vol., disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.....70

**Figura 33** Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración de GMA a 20% vol., disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.....71

<b>Figura 34</b> Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración de GMA a 10 y 20% vol., disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.....	72
<b>Figura 35</b> Infrarrojo del PLA testigo.....	73
<b>Figura 36</b> PLA-DMSO (sin injerto, 0 kGy).....	75
<b>Figura 37</b> FTIR del injerto de PLA-g-PGMA a diferentes dosis con injertos similares.....	76
<b>Figura 38</b> Representación gráfica del estudio de TGA.....	78
<b>Figura 39</b> Representación gráfica del estudio de DSC.....	80
<b>Figura 40</b> Caracterización de hinchamiento límite sin temperatura.....	82
<b>Figura 41</b> Caracterización de hinchamiento límite con temperatura....	83
<b>Figura 42</b> Curva patrón del Cloruro de Benzalconio.....	85
<b>Figura 43</b> Liberación del Cloruro de Benzalconio (Sin temperatura)....	87
<b>Figura 44</b> Liberación del Cloruro de Benzalconio (Con temperatura)...	87
<b>Figura 45</b> Curva patrón de la Vancomicina.....	89
<b>Figura 46</b> Liberación de la Vancomicina (Sin temperatura).....	91
<b>Figura 47</b> Liberación de la Vancomicina (Con temperatura).....	91

## R E S U M E N

---

En este proyecto se realizó la funcionalización de cilindros de poli-(ácido láctico) (PLA), injertando sobre la superficie metacrilato de glicidilo (GMA), mediante radiación gamma; posteriormente los cilindros se emplearon como vehículos para cargar Cloruro de Benzalconio y Vancomicina por separado; finalmente se liberaron de manera controlada.

Asegurando de obtener una buena funcionalización de los cilindros de PLA, se realizaron estudios de caracterización como: cálculo de porcentaje de injerto, en el que se obtuvo un estimado del copolímero injertado. También, se realizaron estudios de espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), en donde se corrobora la presencia de poli-(GMA) en la superficie, por medio de los grupos funcionales presentes. De igual manera, se realizaron estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), el primero describe la resistencia térmica de los cilindros funcionalizados y el segundo las transiciones térmicas de los mismos.

Previo a la carga de los fármacos se realizaron pruebas de caracterización de hinchamiento límite, en el que se evaluó la capacidad de los cilindros para retener la mayor cantidad de agua; y posteriormente se realizó la carga de los fármacos. Finalmente los fármacos se liberaron en una solución buffer con pH 7.4 para simular las condiciones del organismo.

Se determinó la carga y liberación de los fármacos al cuantificarlos a través de un monitoreo, por medio de un espectrofotómetro de UV-VIS.

Para concluir, se realizó una evaluación del mejor sistema, en el que se logró una eficiente carga y liberación de los respectivos fármacos.

# CAPÍTULO I

---

## INTRODUCCIÓN.

En los últimos años la ciencia ha avanzado a grandes pasos y cada día surgen más respuestas, que permiten entender y conocer el funcionamiento de muchos fenómenos que ocurren día con día y con base en ello, se deben considerar estos logros para crear y desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener mejores alternativas, más eficientes y amigables con el medio ambiente. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

Así es como la innovación por parte del campo de la ciencia de materiales y en especial de los polímeros, es donde se ha logrado poner mayor atención para resolver los impactos ambientales. (Issa Katime Amachta, Oscar Katime Trabanca, Daniel Katime Trabanca. 2010)

Los polímeros pertenecen a un inmenso universo, se encuentran en abundancia y ampliamente distribuidos en la naturaleza y en la superficie terrestre; de ahí que se pueden encontrar polímeros naturales en el cuerpo humano como las proteínas y ácidos nucleicos, por mencionar algunos. También, se pueden encontrar polímeros sintéticos creados a partir de diversos procesos, por ejemplo, el polietileno (PE) que es empleado en la fabricación de envases para agua, el poliestireno (PS) usado en platos y vasos desechables, el policloruro de vinilo (PVC)

utilizado en la fabricación de tuberías y ventanas, y esto solo por mencionar algunos. La mayoría de ellos se estudian para conocer sus propiedades y sus diversas aplicaciones (Charles E. Carraher, Jr., 2013).

El campo de los polímeros ha logrado ganar bastante interés debido a sus grandes funcionalidades, sus aplicaciones; relativamente bajo costo de obtención (en su mayoría), y algunos porque son fácilmente degradables. (Z.H.A Ninaya *et. al.*, 2015)

Es así que se ha pensado en los polímeros como otra alternativa en el desarrollo de nuevos materiales. No obstante, el campo médico se ha enfocado en buscar diversas alternativas en el transporte de fármacos. Por eso se puede poner mayor atención en el poli-(ácido láctico)(PLA), en principio es porque se han encontrado buenas propiedades, como su biocompatibilidad, biodegradabilidad, su resistencia mecánica y térmica que lo proveen como un polímero sumamente práctico en distintas aplicaciones. (Z.H.A Ninaya *et. al.*, 2015)

Por otro lado, al momento de emplear al PLA a través del organismo se presenta un problema, pues se ha observado que en principio puede causar una reacción inflamatoria mínima en algunas personas al ser implantado directamente en el cuerpo sobre tejidos humanos; se ha comprobado que el material no es apto a causa de que su superficie es hidrofóbica y químicamente inerte, de tal forma que se dificulta su utilización al momento de transportar y suministrar fármacos. (Z.H.A Ninaya *et. al.*, 2015)

Es así como se inicia la tarea de funcionalizar la superficie de PLA por medio de radiación ionizante (radiación gamma), tal radiación es capaz de romper los enlaces laterales sobre la superficie del cilindro de PLA; formando radicales libres y a la vez permite sintetizar el injerto de

monómeros de metacrilato de glicidilo (GMA), que también se polimeriza como poli-(metacrilato de glicidilo) (p-GMA)

Finalmente, se cargan fármacos para ser transportados y llevarlos hasta su liberación.

Para corroborar que se desarrolló una buena funcionalización del cilindro de PLA y seguir con la carga de fármacos, es necesario realizar la caracterización, pues se necesita verificar que el nuevo material sea capaz de cumplir con las tareas de carga, transporte y liberación de fármacos.

## CAPÍTULO II

---

### OBJETIVOS.

#### **Objetivo General.**

Síntesis de copolímeros para la funcionalización superficial de cilindros de poli-(ácido láctico) a través del injerto de metacrilato de glicidilo, mediante radiación ionizante (radiación gamma), para la carga y liberación controlada del Cloruro de Benzalconio y Vancomicina.

## Objetivos particulares.

- Funcionalización superficial de cilindros tridimensionales de poli-(ácido láctico) mediante injerto de metacrilato de glicidilo, empleando radiación ionizante (radiación gamma)
- Sintetizar el copolímero de injerto de PLA-*g*-GMA por el método de irradiación directa y establecer las condiciones óptimas de disolvente, dosis, concentración de monómero y tiempo de reacción.
- Realizar la caracterización del sistema PLA-*g*-GMA mediante: estudio de infrarrojo, análisis termo gravimétrico, calorimetría diferencial de barrido e hinchamiento límite.
- Efectuar la carga de Cloruro de Benzalconio y Vancomicina por separado sobre los cilindros injertados; y encontrar el comportamiento que tiene cada fármaco al ser liberado a condiciones fisiológicas.

## CAPÍTULO III

---

### ANTECEDENTES.

La innovación de nuevos materiales poliméricos sigue en aumento. Es así que se ha optado por el poli-(ácido láctico) para ser utilizado por parte del campo médico: incluso ahora ha sido aprobado por parte de la agencia de la FDA (Food and Drug Administration) por sus siglas en inglés, como un material apto para poder ser empleado en la experimentación, dado que se han encontrado buenas propiedades como biocompatibilidad, biodegradabilidad entre otras. (Z.H.A Ninaya *et. al.*, 2015)

Existen diversas técnicas que se utilizan para funcionalizar la superficie de los polímeros con relación a sus propiedades, así como la funcionalización de sus propiedades químicas superficiales, su hidrofiliicidad, su rugosidad, su energía superficial (estabilidad mecánica) o estabilidad térmica. (Z.H.A Ninaya *et. al.*, 2015)

Algunas técnicas que pueden ser aplicadas entre muchas otras para este fin son: el revestimiento superficial, el tratamiento con plasma, la funcionalización con láser, las reacciones químicas, así como la irradiación ionizante. (Z.H.A. Ninaya, *et al.*, 2015) Para el presente trabajo el tratamiento que se utiliza es la funcionalización superficial a través de irradiación ionizante.

### **3.1 Polímeros.**

Para comenzar es importante entender y tener claro cuándo se habla de un polímero, igualmente conocer como están formados y cómo es que se pueden clasificar.

Frecuentemente los seres humanos están en contacto con los polímeros, cada objeto, sustancia o material que nos rodea posiblemente esta hecho de algún polímero, así es como las botellas de agua hechas de PET (Polietilenteraftalato), bolsas de plástico LDPE (Polietileno de Baja Densidad), ventanas o tuberías de PVC, el nylon en la ropa, comida como el almidón (presente en las papas) e incluso en el organismo como las proteínas, todos ellos forman parte del universo de los polímeros. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

La ciencia e incluso las grandes empresas apuestan por la creación, innovación y desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales puedan ser empleadas para el aprovechamiento de mejores polímeros, aquellas que brinden mejores oportunidades de crecimiento. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

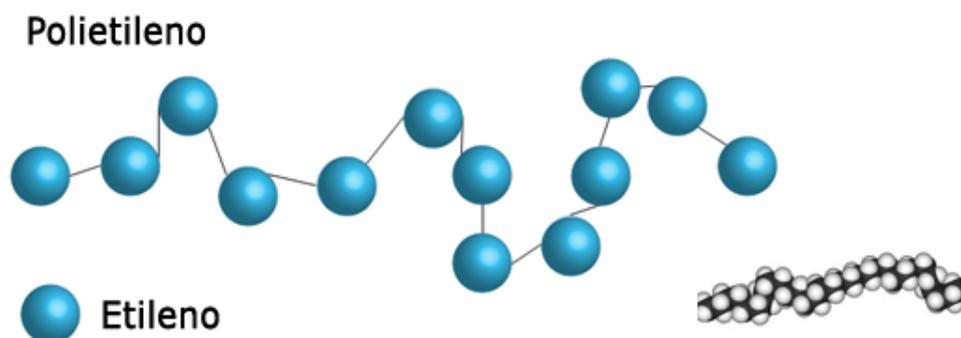
Ya con anterioridad se habían empleado los polímeros: aún no se tenía la noción de cuál era su estructura o cómo era la composición de muchos de ellos, pero fue en los inicios del siglo XIX que se comenzaron a estudiar en detalle. A partir de 1886 el químico e historiador francés Marcellin Pierre Berthelot, comenzó a utilizar el término de polímero en sus publicaciones; sin entrar en detalle acerca del origen de la definición, lo cierto es que el término de polímero se conservó y se sigue utilizando hasta hoy. (Herman F. Mark, 1983)

A grandes rasgos un polímero se define como una macromolécula de gran peso molecular. Su definición, etimológicamente hablando, se compone de dos términos, el primero "*poly*" que significa muchos y el segundo "*meros*" que se refiere a partes. En pocas palabras, un polímero es una gran molécula que está constituida de "muchas partes" llamados monómeros. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

Ahora bien, un monómero (que quiere decir una sola parte) es la unidad fundamental y más importante por la cual está compuesto un polímero. Un polímero en principio puede estar constituido por el mismo monómero repetido a lo largo del polímero o el monómero unido con otros distintos, esta característica se aborda más adelante. (Billmeyer, JR, Fred W., 1978)

El monómero se une a otros monómeros (iguales o diferentes) a través de fuerzas de atracción intermolecular por medio de enlaces químicos que en su mayoría son enlaces covalentes. Los monómeros en conjunto tienen ciertas propiedades como la capacidad de acomodarse en diversas formas. Es así que pueden encontrarse formados como cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas. (Élida Beatriz Hermida, 2008)

A continuación en la Figura 1 se ejemplifica cómo está compuesto un polímero, en este caso el polietileno (polímero simple utilizado en la industria del plástico), así como su unidad fundamental el monómero de etileno.



**Figura 1** Ejemplo de monómero (etileno) y polímero (polietileno).

Bastantes avances surgen alrededor de los polímeros. Hoy en día ya no sólo se busca producir nuevos polímeros, sino también funcionalizarlos para poder mejorar sus propiedades. Así fue la ardua tarea que llevó a cabo Charles Goodyear en 1839 con la finalidad de mejorar el hule; pues se dió cuenta que a bajas temperaturas el hule era frágil y a elevadas temperaturas se deterioraba; su interesante observación lo llevó a desarrollar el proceso conocido como vulcanización, resultado que le bastó para obtener el caucho vulcanizado que se utiliza en los neumáticos para los automóviles. (María Cinta Vincent Vela, Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell. España, 2006)

Actualmente el reto es grande y la tarea correspondiente es el buscar, crear y desarrollar nuevos materiales poliméricos.

## 3.2 Tipos de polímeros por su origen.

Los polímeros son largas cadenas formadas por monómeros. Por su origen se clasifican en dos tipos: natural y sintético. Los naturales como se menciona a continuación, son los que provee la naturaleza sin que intervenga el hombre, y los sintéticos son aquellos que logra sintetizar el ser humano a través de diversos procesos.

**3.2.1 Polímeros naturales.** Son aquellos que están presentes en la naturaleza y no necesariamente se requiere modificar su proceso químico para formarse, es decir se forman en condiciones específicas en la naturaleza.

Estos polímeros **se forman "solos", sin que intervenga la mano** del hombre. Un ejemplo es el ADN, que es una larga cadena de nucleótidos que contiene el código genético y por tanto se forma de manera natural, así como el almidón presente en las papas por mencionar algunos. (Élida Beatriz Hermida, 2008)

**3.2.2 Polímeros sintéticos.** Son aquellos sintetizados por el hombre y requieren de un proceso químico específico para obtenerlos. Es decir, es necesario que las condiciones físicas y químicas sean las apropiadas para formarse. (Élida Beatriz Hermida, 2008)

La mayoría de veces la obtención de estos polímeros son creados con un fin; por ejemplo el nylon es un polímero sintético creado por medio de un proceso químico conocido como policondensación.

A partir de este proceso, y las condiciones adecuadas como presión, temperatura entre otras, se obtienen el polímero nylon, el cual se emplea en la fabricación de un accesorio muy conocido por las mujeres (las medias), (Herman F. Mark., 1983)

### **3.3 Polimerización.**

Después de conocer qué es y cómo se clasifica un polímero es importante conocer cómo se obtiene. Este aspecto es importante, de acuerdo con las propiedades obtenidas a partir de su producción.

El proceso de obtención de polímeros se conoce como polimerización. Esta es una reacción química que ocurre solamente si se suministra la energía necesaria para poder comenzar la reacción. (Wade, Jr., 1999)

Los parámetros que influyen para que se lleve a cabo la polimerización son diversos y alcanzar la energía para iniciar la reacción de polimerización puede ser: suministrar la energía calorífica necesaria a los monómeros e iniciar la reacción, suministrar radiación ionizante capaz de iniciar la polimerización o cualquier tipo de energía con la capacidad de inducir la ionización en los monómeros.

Así mismo a nivel industrial, se emplea la polimerización en reactores químicos, en donde la mayoría de veces se utiliza energía calorífica para iniciar la reacción. También, como alternativa, se agrega un catalizador como iniciador, que funciona únicamente para acelerar la reacción, y que de ninguna manera interviene en el equilibrio termodinámico. (López Serrano Ramos, Francisco. Mendizábal Mijares, Eduardo., 2015)

### **3.4 Tipos de Polimerización.**

Existen diversos tipos de polimerización por medio de los cuales se pueden obtener polímeros. A continuación se abordan los cuatro principales: 1) Polimerización por adición; 2) Polimerización por pasos; 3) Polimerización por ruptura de cadena y 4) Polimerización por radicales libres.

Para los primeros dos tipos de polimerización, la ciencia de polímeros utiliza terminologías similares para cada uno. Por ello es que frecuentemente existe confusión entre ellas. Regularmente la polimerización por adición también se puede nombrar como polimerización por crecimiento en cadena y a la polimerización por condensación se le encuentra como polimerización por pasos.

Lo cierto es que el tipo de polimerización influye directamente en las propiedades de los polímeros, a continuación se explica cada una.

#### **3.4.1 Polimerización por adición. (O crecimiento de cadena)**

Este tipo de polimerización se caracteriza porque se lleva a cabo a partir de una adición constante de monómero. Forma una cadena con el monómero repetitivo a lo largo del polímero sin dejar ningún residuo.

Se ha comprobado que este tipo de polimerización es muy eficiente en cuestión de obtener polímeros con alto peso molecular, pues lo que se puede ver es que las cadenas poliméricas están en constante crecimiento y si se observa a cualquier tiempo de reacción se encuentran polímeros de alto peso molecular (y monómero), ya que en el transcurso de la

reacción se van formando: monómero con monómero → dímeros, dímero con monómero → tetrameros y así sucesivamente hasta finalmente obtener polímeros de alto peso molecular. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

#### **3.4.2 Polimerización por condensación. (O por etapas)**

A grandes rasgos lo que se lleva a cabo en este proceso es la síntesis de polímeros a partir de monómeros mediante reacciones de condensación. Particularmente el término de condensación hace referencia a la eliminación de moléculas pequeñas, en su mayoría este condensado está formado por moléculas de agua.

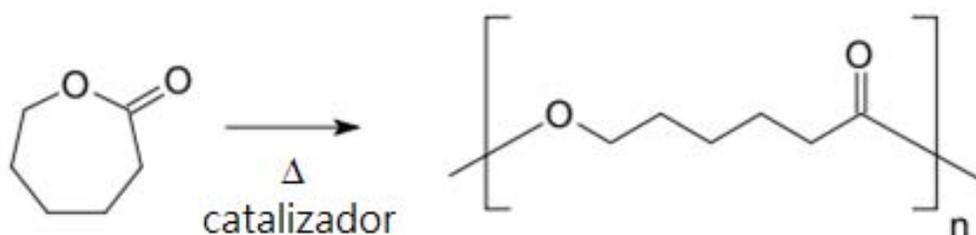
Este tipo de polimerización en comparación a la adición se puede llevar a cabo cuando se requieren polímeros con bajo peso molecular, y esto se debe a que hay partes de la reacción que forman los condensados y detienen la formación sucesiva de polímeros con mayor peso molecular como el caso anterior. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

#### **3.4.3 Polimerización por ruptura de cadena.**

Se define principalmente por ser una reacción en donde ocurre la ruptura del anillo en la estructura del monómero, se forma un sitio activo que sucesivamente se une con otras moléculas ionizadas.

Esta reacción de apertura de anillo, se da por dos diferentes vías: la polimerización por adición, o en pasos. Y está en función de las condiciones en las que ocurra la reacción. (Billmeyer, JR, Fred W., 1978)

Esta es una de las vías que refiere a la obtención del PLA, que se obtiene de la polimerización por ruptura de cadena de la molécula de L-D lactida (entre otras vías para su obtención). A continuación se presenta un ejemplo de síntesis de polímeros mediante polimerización por ruptura de cadena, en este caso la caprolactona polimerizada en policaprolactona, empleada regularmente como aditivo que da resistencia mecánica a ciertos materiales.



**Figura 2** Síntesis de obtención de policaprolactona.

**3.4.4 Polimerización por radicales libres.** La vía por radicales libres es una técnica que se emplea principalmente sobre monómeros vinílicos insaturados. Una vez iniciada la reacción pueden realizar la tarea de producir especies activas. (conocidas como radicales libres) A grandes rasgos el objetivo de esta técnica es ionizar los monómeros para formar radicales que inicien el proceso de polimerización.

En principio esta técnica tiene como objetivo iniciar la reacción de polimerización por medio de un iniciador capaz de producir la ionización de la molécula y formar radicales libres. Otro aspecto importante que caracteriza este tipo de polimerización es. Una vez iniciada la reacción vía radicales libres, se modela un mecanismo de reacción basada en las

tres principales etapas de polimerización; iniciación, propagación y terminación, esta última puede darse por combinación o por desproporción. (María Cinta Vincent Vela, Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell. España, 2006), (Chapiro, Adolphe, 1962)

Etapas	Reacción	Aspectos
Iniciación	$I-I \rightarrow 2I^{\bullet}$ $I^{\bullet} + M \rightarrow I-M_1^{\bullet}$	<p>Primero se forman dos radicales en las moléculas de iniciador (I); Después se transfieren los radicales de los iniciadores hacia los monómeros (M)</p> <p>En esta etapa se produce la formación de un centro activo a partir de una cadena formada.</p>
Propagación	$M_1^{\bullet} + M \rightarrow M_2^{\bullet}$ $M_2^{\bullet} + M \rightarrow M_3^{\bullet}$ <p>En general.</p> $M_n^{\bullet} + M \rightarrow M_{n+1}^{\bullet}$	<p>Esta etapa fundamentalmente se caracteriza por llevar a cabo el aumento en el tamaño de cadena polimérica, a través del tiempo.</p>
Terminación por combinación	$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \rightarrow M_n M_m$	<p>La reacción por terminación tiene dos vías: Una por combinación que se asocia a la interacción de dos centros activos los cuales se unen para formar un enlace covalente entre dos polímeros en crecimiento y la terminación por desproporción implica la formación de dos polímeros terminados, a lo cual uno será saturado y otro insaturado debido a la desproporción.</p>
Terminación por desproporción	$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \rightarrow M_n + M_m$	

### 3.5 Propiedades de los polímeros.

Los polímeros o macromoléculas, son distintas unas de otras, en particular por su tamaño, así mismo las propiedades químicas presentes en ellas son similares (de ello depende su estructura química)

Es así que las características de los polímeros radican principalmente en sus propiedades físicas, pues no se puede comparar la fuerza en los enlaces de las moléculas pequeñas, a la fuerza de las moléculas más grandes, así es como estas características los hacen más rígidos o blandos, resistentes, duraderos y demás.

A continuación se abordan algunas propiedades de los polímeros como: Peso molecular, cristalinidad, temperatura de fusión cristalina y temperatura de transición vítrea, por mencionar algunas. Las propiedades de los polímeros influyen en sus características físicas y químicas.

**3.5.1 Peso molecular.** Es de las propiedades más importantes que tienen los polímeros. Es esencial debido a que las macromoléculas deben tener un elevado peso molecular más alto que cualquier molécula promedio.

A partir del peso molecular se provee a un polímero de cierta funcionalidad, es el caso para ciertas disciplinas deportivas, por ejemplo: Si se requiere emplear un material polimérico para ser utilizado en el casco de un motociclista, se necesita que este polímero sea resistente mecánicamente.

Y por lo tanto se requiere que cierto polímero presente un elevado peso molecular para con ello volverse resistente y salvaguardar de un impacto al conductor.

Por ello, el peso molecular es fundamental en cuanto a aplicación particular se requiera (ya sea resistente mecánico, térmico, etc.), pues provee características físicas y químicas a los materiales poliméricos. (Herman F. Mark, 1983)

Finalmente, los tipos de polimerización influyen en el peso molecular debido a la disponibilidad de ciertos grupos reactivos presentes en las moléculas, así sucede con la polimerización por etapas. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

**3.5.2 Cristalinidad.** Esta propiedad es la que permite conocer si un polímero es blando o duro, en cuanto a resistencia.

Esta característica se describe porque las moléculas presentan la capacidad de unirse unas con otras en una geometría regular, por ello se dice que un polímero tiene un alto grado de cristalinidad cuando cumple con ser duro-rígido, durable y viceversa. A bajos grados de cristalinidad se presentan polímeros amorfos, estos son blandos y poco resistentes. (Odián George., 1991)

Otra propiedad de los polímeros, con referencia a sus cambios físicos en presencia de energía calorífica, son las transiciones térmicas: La temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La mayoría de los polímeros se caracterizan por poseer dos tipos de cambios físicos funcionales. Esta propiedad es importante en los polímeros debido a que con estas transiciones de temperatura se puede observar qué ocurre cuando se somete a un polímero a un gradiente de temperatura, y a partir de esto se pueden emplear para diversas funciones. (Odián George., 1991)

**3.5.3 La temperatura de fusión cristalina.** Es la temperatura en la que ocurre la fusión del polímero. A grandes rasgos es la temperatura en la cual un polímero cambia físicamente de un estado sólido a un estado líquido. Esta característica únicamente es apreciable en polímeros cristalinos. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

**3.5.4 La temperatura de transición vítrea.** Es la temperatura en la cual el polímero cambia de un estado vítreo a elastomérico. Es la temperatura utilizada para definir el cambio físico de un material, llevarlo de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable. Característica presente sólo en polímeros amorfos. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

Ambas características se relacionan porque consideran los cambios físicos que ocurren al exponer el polímero a bajas temperaturas. Además, no todos los polímeros presentan  $T_m$  y  $T_g$ , esto se debe a la morfología que tienen, porque si las moléculas de un polímero son capaces de unirse y formar un empaquetamiento o compresión entonces tomará lugar la cristalización. (O'dian George., 1991)

Es importante mencionar que las propiedades mecánicas de los polímeros se basan en su grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento y sus propiedades de  $T_g$  y  $T_m$ . Por lo tanto, si se tienen altos grados de cristalinidad y temperatura de transición vítrea, se obtendrán polímeros con alta dureza y viceversa, a bajos valores de cristalinidad y temperatura de transición vítrea se obtienen polímeros con baja dureza.

## 3.6 Clasificación de los polímeros.

**3.6.1 Termoplásticos.** Son los polímeros comerciales conocidos como plásticos. Su característica principal, es que presentan altos grados de Tg, por ello son duros a temperatura ambiente y se deterioran cuando son sometidos a altas temperaturas. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

**3.6.2 Termoestables.** Son aquellos polímeros que se endurecen permanentemente en el proceso de obtención. La mayoría son sólidos. El único momento en el que permanecen blandos son antes de producirse. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

**3.6.3 Fibras.** Son polímeros que en su mayoría se constituyen en forma de hilos. Se producen regularmente por medio de un proceso de extrusión. En donde el polímero pasa a través de la extrusora (a temperaturas y presiones elevadas) hasta salir por un orificio. Finalmente las fibras se enfrían cuando salen del extrusor. (L. G. Wade, Jr. 1999)

**3.6.4 Elastómeros.** Son polímeros que tienen la propiedad de estirarse y volver a su forma original cuando se les aplica una fuerza a temperatura ambiente. Esta característica se debe a que la mayoría de los polímeros poseen valores de Tg bajos y muchos enlaces lineales que no se cruzan entre sí. Algunas de sus aplicaciones se encuentran dentro de la industria de los neumáticos, mangueras y empaques entre otros. (López Serrano Ramos, Francisco. Mendizábal Mijares, Eduardo., 2015)

**3.6.5 Resinas.** Son polímeros con la capacidad de endurecerse cuando se les aumenta la temperatura, y por ello se convierten en un material sólido y demasiado insoluble. Regularmente estos tipos de polímeros se encuentran como polímeros acrílicos, vinílicos, entre otros. Se les emplea como recubrimientos para evitar la corrosión de materiales por el agua o ciertas sustancias corrosivas. (López Serrano Ramos, Francisco. Mendizábal Mijares, Eduardo., 2015)

### **3.7 Características del poli-(ácido láctico).**

El poli-(ácido láctico) es un poliéster alifático lineal, se clasifica como un material biodegradable y composteable. Se sabe que el poli-(ácido láctico) es soluble en disolventes apróticos polares, pero insolubles en disolventes polares próticos y no polares. (F. Carrasco *et. al.*, 2009)

La estructura molecular del poli-(ácido láctico) lo caracteriza como un poliéster termoplástico alifático lineal. Que frecuentemente se produce por la polimerización de L-lactida después de la apertura del anillo (los anillos de ácido láctico se obtienen a partir de la fermentación de las reservas de azúcar), (F. Carrasco *et. al.*, 2009)

Para poder obtener el poli-(ácido láctico), se emplean distintas técnicas:

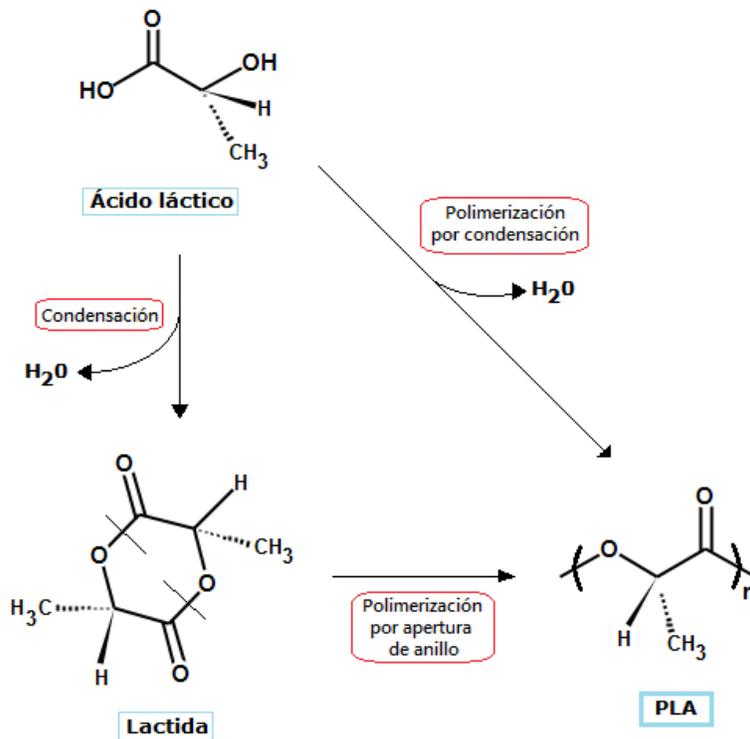
Una de ellas es la polimerización iónica de L-lactida que se lleva a cabo a partir de la deshidratación y condensación de dos moléculas de ácido láctico, posteriormente se produce un compuesto cíclico (el anillo L-lactida) Las condiciones de desarrollo para la polimerización se encuentran entre 140 y 180 °C de temperatura.

Por último se agrega un compuesto de estaño catalítico para romper el anillo e iniciar la polimerización del PLA. (Niaounakis, Michael., 2015)

Otra alternativa es emplear una reacción por fermentación, la cual consiste en obtener primero el ácido láctico y después emplear una fermentación por medio de microorganismos para iniciar la polimerización.

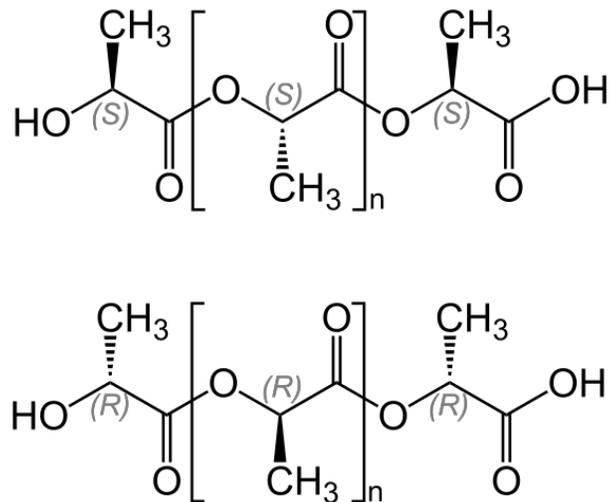
Finalmente, el PLA se puede obtener por medio de la policondensación de ácido láctico, pero es inusual porque es un proceso poco confiable al generar bajo rendimiento en el peso molecular del PLA.

A continuación en la Figura 3 se muestra de manera general las dos diferentes vías de obtención de PLA.



**Figura 3** Síntesis de obtención de PLA.

Así mismo se muestra en la Figura 4 la cadena de poli-(ácido láctico) en sus dos conformaciones L y D, después de los procesos de polimerización.



**Figura 4** Estructura del poli-(ácido láctico).

Estructuralmente se constituye de poliésteres alifáticos que le proveen de las siguientes propiedades:

Estado de agregación: Sólido (a 25 °C)

Densidad: 1.21-1.43 g/cm<sup>3</sup>

Estructura química: CH<sub>3</sub>O(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H

Peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>): 5,000-20,000 g/mol

Punto de fusión: 264-270 °C.

T<sub>m</sub>: 165-185 °C (para poli L-lactida).

T<sub>g</sub>: 60-65 °C (para poli L-lactida).

Solubilidad en agua: Insoluble en agua.

Solubilidad en otros disolventes: benceno, THF, dioxano, entre otros.

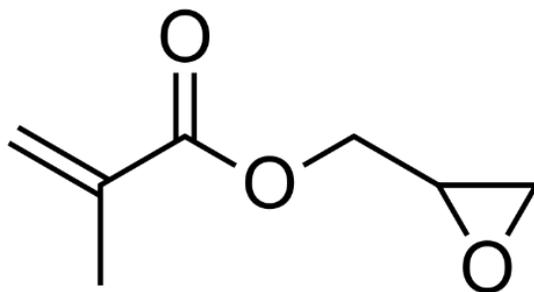
El PLA presenta una temperatura de degradación, en la cual comienza a perder sus propiedades físicas y químicas. Esta temperatura se encuentra entre los 185 y 190 °C.

### 3.8 Características del metacrilato de glicidilo.

El metacrilato de glicidilo es un monómero bastante empleado a nivel industrial. A pesar de que es muy reactivo debido al grupo epóxido del cual está compuesto, se emplea para la producción de adhesivos, recubrimientos y otras resinas (por ejemplo resinas en prótesis dentales) (Benaglia *et al.*, 2013)

Su uso es atribuido a la clasificación asignada como monómero "funcional". Este término se da porque a que tiene importantes propiedades útiles para ser empleadas en diversas áreas. Por ejemplo, una de sus propiedades es que puede solubilizarse en agua, por ello frecuentemente es empleado sobre y/o dentro de polímeros hidrofóbicos para aumentar su capacidad de hidrofiliidad.

Como se muestra en la Figura 5. Se encuentra estructuralmente constituido por un grupo vinilo (C=C) y un grupo epóxido (C-O-C)



**Figura 5** Estructura del metacrilato de glicidilo.

Propiedades:

Estado de agregación: líquido (a 25 °C).

Densidad: 1.042 g/ml.

Formula: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>

Peso molecular: 142.15 g/mol

Punto de fusión: -10 °C.

Punto de ebullición: 189 °C.

Solubilidad en agua: aproximadamente de 50 g/L a 25 °C.

Solubilidad en disolventes: Benceno, alcohol y éter.

Por sí solo el GMA presenta una toxicidad oral aguda (categoría 4, DL<sub>50</sub> 2000 mg/kg en rata), también por administración cutánea (categoría 3) e inhalación (categoría 4)

### **3.9 Características del poli-(metacrilato de glicidilo) (PGMA).**

Debido a la gran funcionalidad que presenta, a este polímero se le ha considerado como uno de los miembros importantes dentro de la familia de los polímeros, y esto es debido a la versatilidad que posee. No obstante, atrae la atención por parte de diversas áreas como la química de polímeros, la ciencia de materiales y la bioquímica, entre otros. (Qing-Lan Li, Wen-Xing Gu, Hui Gao, Ying-Wei Yang, *et al.*, 2014)

La mayoría de aplicaciones que tiene el PGMA se encuentra en unión con otros compuestos formando materiales funcionales. La mezcla con otros materiales se le denomina "composities", que en conjunto con otros aditivos permite aprovechar sus propiedades. Por ejemplo, vuelve más resistentes diversos materiales que por sí solos no lo son.

Así es como el PGMA se puede encontrar en otros componentes volviéndolos más resistentes y livianos dentro diversos campos como: la aeronáutica, odontología e ingeniería naval entre otros.

Por otro lado, la funcionalidad del PGMA esta presente debido a los grupos epóxidos colgantes que se pueden abrir con diferentes grupos orgánicos, como son las aminas, los anhídridos o los componentes especiales, por tanto se ha puesto bastante interés en la aplicación médica que presenta y se puede llevar a cabo por medio del PGMA, pues ya hay estudios previos en donde se demuestran baja citotoxicidad lo que demuestra un gran potencial en cuanto a aplicaciones biomédicas y en especial a la administración de fármacos la cual refiere. (Qing-Lan Li, Wen-Xing Gu, Hui Gao, Ying-Wei Yang, *et al.*, 2014)

A continuación se presentan breves propiedades del PGMA así como su estructura química.

Propiedades:

Estado de agregación: sólido (a 25 °C).

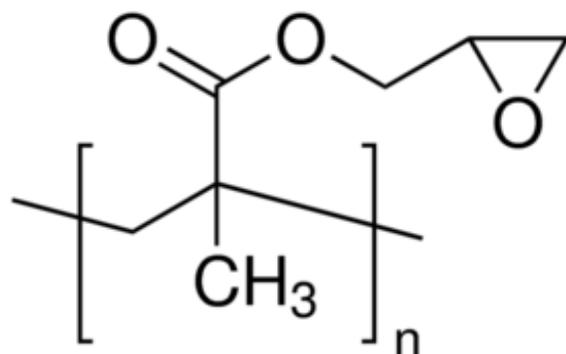
Formula:  $(C_7H_{10}O_3)_n$

Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ): 10,000-20,000 g/mol

Punto de fusión: 274-280 °C.

Solubilidad en agua: Sin datos.

Solubilidad en disolventes: THF,  $CHCl_3$ , tolueno, entre otros.



**Figura 6** Estructura del poli-(metacrilato de glicidilo).

### 3.10 Caracterización de polímeros.

Para la caracterización de un polímero regularmente se asocia para identificar un polímero, así como los seres humanos tienen documentos que dan identidad en cuanto a su nacionalidad, edad, sexo, etc., así se requiere que los polímeros posean su identidad en cuanto a sus características y propiedades. Los medios por los que se puede caracterizar a un polímero son por mencionar algunos:

**3.10.1 Ángulo de contacto.** A grandes rasgos, es la medición del ángulo que se forma al contacto entre la superficie del polímero con una gota de líquido (en su mayoría agua) Esta caracterización permite conocer el carácter hidrofóbico o hidrofílico que posee el polímero.

Esta técnica considera si una gota de líquido es fuertemente atraída por el polímero, el líquido se adhiere con mayor fuerza a la superficie y dependiendo del ángulo formado, se puede caracterizar la polaridad del polímero.

Por ejemplo, se coloca una gota de agua en contacto con la superficie de un polímero y dependiendo de qué tan hidrofílico sea el material se fijará sobre el mismo formando así un ángulo entre la superficie y la gota, si el ángulo formado es menor a  $90^\circ$  se puede decir que el material es hidrofílico y viceversa mayor a  $90^\circ$  el material es hidrofóbico. (Yuan Y. Lee, *et al.*, 2013)

**3.10.2 Hinchamiento límite.** El objetivo de la caracterización consiste en colocar el polímero con un disolvente y posteriormente se aproxima la capacidad máxima del polímero para poder retener al disolvente. De manera general, también permite considerar la naturaleza del polímero, pues si se pone en contacto con agua, se puede asumir la hidrofiliidad del mismo, a partir de su porcentaje de hinchamiento. Esta caracterización tiene la finalidad de considerar la solubilidad del polímero en agua o cualquier disolvente.

En general, el hinchamiento permite que cualquier líquido se difunda mejor en el polímero, absorbiéndose dentro de él. (Callister, W. D, Jr., 1996)

**3.10.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR).** Esta caracterización se lleva a cabo en espectrofotómetros, (aparatos que producen fotones con poca energía) esta interacción produce una vibración sobre las moléculas la cual produce que se estiren o se doblen debido a las transiciones eléctricas que se producen. La característica principal es que se hace vibrar a los grupos funcionales del polímero para hacer que se estiren o se doblen a cierto tamaño de onda, lo que los hace identificables. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

Este estudio proporciona las bandas características de los polímeros. Estas bandas se forman por acción de los grupos funcionales. A este estudio comúnmente se le llama, la huella digital del polímero.

**3.10.4 Análisis termogravimétrico (TGA).** Es un estudio enfocado en el análisis cuantitativo de la pérdida en peso del polímero en función de la temperatura. El análisis consiste en calentar una muestra de polímero para registrar a su paso la pérdida en masa relacionada con la temperatura. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

**3.10.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Este estudio permite conocer las transiciones térmicas que posee el polímero. A partir de calentar una muestra, se obtienen las transiciones energéticas que posee el polímero y con ello se puede incluso conocer que tan puro es el polímero, dada la estructura geométrica que conforman las moléculas. (Issa Katime Amachta, Oscar Katime Trabanca, Daniel Katime Trabanca, 2010)

**3.10.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Es una técnica que permite observar la superficie del polímero con una alta resolución. La técnica consiste en incidir un haz de electrones sobre la superficie del polímero para crear una imagen de alta calidad. (Billmeyer, JR, Fred W., 1978)

### 3.11 Copolimerización.

Como se ha mencionado hasta ahora, los polímeros son macromoléculas constituidas por unidades repetitivas de monómeros. Es así que esta definición sólo aplica para un homopolímero. (María Cinta Vincent Vela, Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell. España, 2006)

Un homopolímero es un polímero simple formado por la misma unidad monomérica repetida a lo largo de toda la cadena. Por tanto, es el resultado de polimerizar un monómero de una sola especie. (Charles E. Carraher, Jr., 2013) Pero, ¿Qué pasa si dos o más monómeros polimerizan al mismo tiempo? Pues bien, se obtienen polímeros que a comparación del homopolímero varían sus unidades monoméricas a lo largo de la cadena. (L. G. Wade, Jr. 1999)

Por ello, al llevar a cabo un proceso de polimerización de dos o más monómeros se obtiene un copolímero. (Chapiro, Adolphe, 1962)

No obstante, los distintos tipos de monómeros, pueden distribuirse de diferentes maneras a lo largo de la cadena, pueden o no llevar una secuencia en esa cadena. Esto sirvió de base para clasificar a los polímeros en sus distintos tipos, que son:

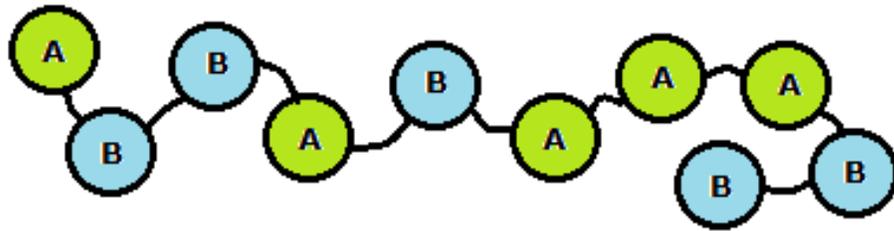
**3.11.1 Copolímeros al azar.** Este copolímero se caracteriza por tener un arreglo monomérico de manera aleatoria, es decir, los monómeros se distribuyen de tal forma que no llevan un orden, y tampoco se concentran en una sola parte del polímero.

En este arreglo no existe una secuencia, ni un orden de arreglo monomérico a lo largo de la cadena polimérica.

Es decir, no se puede conocer con exactitud la posición de los monómeros.

Más que al azar, es un arreglo que se presenta de manera desordenada. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

La siguiente Figura 7, muestra un ejemplo del arreglo molecular que presentan los copolímeros al azar.



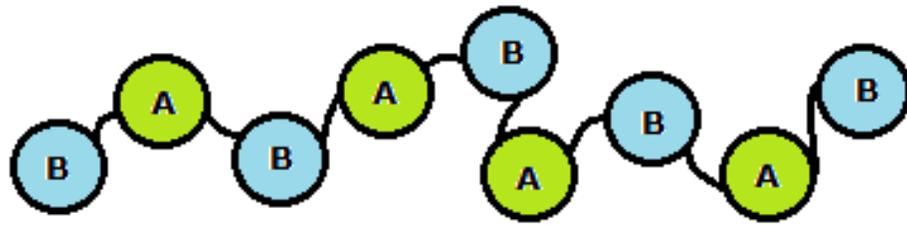
**Figura 7** Ejemplo copolímero al azar.

**3.11.2 Copolímeros alternantes.** Son copolímeros que al compararlos con los polímeros al azar tienen un arreglo más ordenado, en otras palabras su estructura permite estimar qué monómero es probable que continúe en la cadena.

Por ejemplo, en un arreglo de una pulsera hecha de cuentas, después de haber colocado una cuenta azul, seguirá una verde y posteriormente una azul, así sucesivamente a lo largo del hilo que lo soporta.

De una manera semejante se comporta la estructura de los copolímeros alternantes, si en una porción de la cadena polimérica se encuentra un monómero A, seguirá un monómero B, posteriormente un A, y se alternarán a lo largo de toda la cadena polimérica. (Charles E. Carraher, Jr., 2013), (Chapiro, Adolphe, 1962)

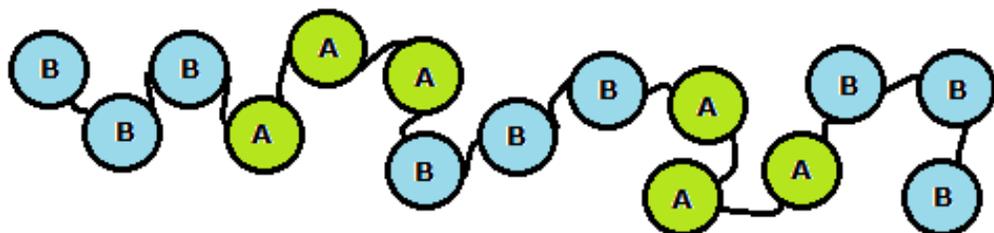
La Figura 8 permite observar un ejemplo de los copolímeros alternados.



**Figura 8** Ejemplo copolímero alternado.

**3.11.3 Copolímeros en bloque.** Cuando se habla de polímeros en bloque, se asocia con los arreglos de los monómeros al agruparse en bloques. En este tipo de copolímero se puede encontrar un arreglo al azar o alternado. Desde luego que la característica principal será que los polímeros se agrupan en bloques. (Charles E. Carraher, Jr., 2013)

Un ejemplo es el acomodo que existe en una escuela, al agrupar a los alumnos por grado, se considera que habrá en un salón, alumnos de primer grado, segundo y así sucesivamente. Y aunque los salones cambien de lugar, se encontrarán en el mismo bloque a niños del mismo grado, en salones repartidos de manera aleatoria o al azar.

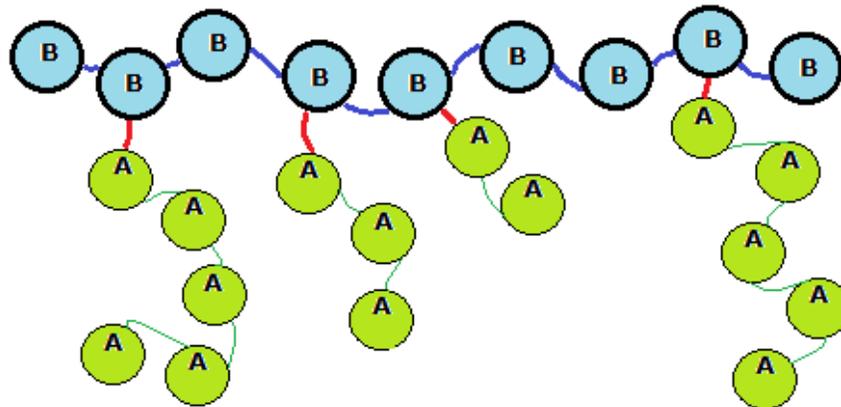


**Figura 9** Ejemplo copolímero en bloque.

**3.11.4 Copolímeros de injerto.** Un copolímero de injerto, se refiere al hecho de unir de forma covalente un polímero en una matriz polimérica. El término de injerto usualmente más utilizado es en el ámbito médico, describe la acción de trasplantar cierto tejido u órgano sobre otro carente para que crezcan juntos con la finalidad de reparar la carencia de aquel.

Se puede decir que el funcionamiento aplicado en la copolimerización por injerto es similar, porque también lo que se realiza es el injerto, o unión de un copolímero sobre una matriz polimérica. El injerto en este caso no se da para restaurar o reparar una pérdida sobre la matriz polimérica, por el contrario se realiza con la finalidad de proveer funcionalidades a la matriz polimérica por medio del copolímero.

Por ejemplo, algunos polímeros son de bajo costo, pero hidrofóbicos, entonces lo que se realiza es injertar otro polímero para hacer al nuevo material más hidrofílico y por tanto volverlo más funcional.



**Figura 10** Ejemplo copolímero de injerto.

### **3.12 Copolimerización por injerto.**

Existen diversos procesos empleados para realizar la síntesis de copolímeros. Los tres métodos que se abordan son los más recurrentes porque permiten obtener superficies poliméricas injertadas.

**3.12.1 Injerto por métodos químicos.** Los métodos químicos empleados para realizar una polimerización de injerto, son una alternativa ampliamente solicitada por la industria. No obstante, cuando se lleva a cabo un injerto mediante método químico, se requiere emplear un iniciador. Si bien este iniciador es imprescindible para iniciar la reacción de polimerización, el problema se encuentra en que al final de la reacción siempre queda iniciador presente en el proceso.

Posteriormente las medidas que se debe emplear son más procesos alternos para extraerlo y purificar el que interesa. Sin embargo se podría acarrear una incertidumbre más, pues no se puede asegurar el haberlo removido por completo.

Por ejemplo en la industria química, el proceso de polimerización del estireno, se realiza por medio de un iniciador conocido como AIBN (azobisisobutironitrilo) que al alcanzar los 70 °C se descompone produciendo dos radicales libres que inician la polimerización del estireno. No obstante, el poliestireno es un gran material que se emplea en envases, discos CD, envolturas, entre otros.

El problema que existe al emplear AIBN, es el daño de salud que causa y después de obtener el poliestireno se tiene la incertidumbre de no haberlo removido por completo.

**3.12.2 Injerto por radiación.** Es claro que la obtención de copolímeros injertados por medio de métodos químicos no es muy eficiente debido a los problemas acarreados al emplear un iniciador.

Una mejor alternativa para producir copolímeros por injerto es por medio de radiación. Este método es bastante útil y eficiente porque el iniciador empleado es la radiación, pero sólo la radiación ionizante interviene en la obtención del copolímero.

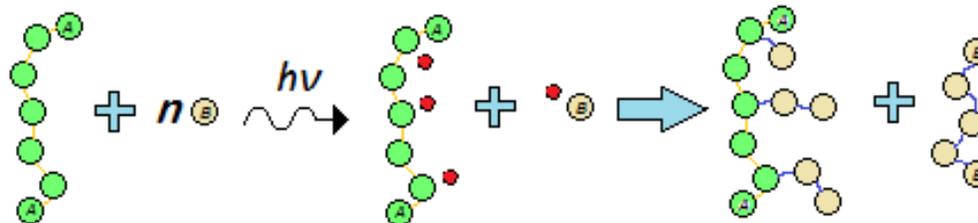
Finalmente al ser la radiación un iniciador no produce en comparación a los métodos químicos subproductos debido al iniciador, por tanto no hay etapas posteriores en las que se deban remover el iniciador. (Chapiro, Adolphe, 1962)

El injerto por radiación se puede llevar a cabo por distintas vías; a continuación se describen las tres principales:

**3.12.2.1 Injerto por irradiación directa.** Esta técnica consiste en incidir un haz de rayos gamma (electrones acelerados o cualquier tipo de radiación con la capacidad de ionizar), directamente sobre la matriz polimérica y el monómero el cual se pretende injertar.

Esta técnica tiene la finalidad de polimerizar el monómero y producir átomos ionizados y excitados para formar radicales libres que reaccionen con él monómero, en ese momento se lleva a cabo el injerto en la matriz polimérica. (Chapiro, Adolphe, 1962)

En la siguiente Figura 11, se observa a grandes rasgos como ocurre la síntesis de injerto a partir de la ionización de la matriz polimérica (representada en color verde) y el monómero (en color café claro).



**Figura 11** Mecanismo por irradiación directa.

**3.12.2.2 Injerto por pre-irradiación.** Con esta técnica, en comparación con la irradiación directa, el monómero no se agrega al inicio, solamente se incide un haz de rayos gamma (u otro tipo de radiación ionizante) directamente sobre la matriz polimérica.

Esto puede ser en una atmósfera de vacío o en presencia de un gas inerte. La finalidad de irradiar sólo la matriz polimérica es para formar radicales libres, posteriormente se colocan a reaccionar la matriz polimérica y el monómero que se injerta. (Chapiro, Adolphe, 1962)

La característica principal de esta técnica consiste en irradiar únicamente la matriz polimérica en ausencia del monómero. Esta alternativa permite obtener la síntesis del copolímero de injerto, con baja formación de homopolímero.

### **3.12.2.3 Injerto por pre-irradiación oxidativa o peroxidación.**

Esta técnica consiste en irradiar únicamente la matriz polimérica en una atmósfera de aire u oxígeno, esto con la finalidad de formar radicales libres en la matriz polimérica, que posteriormente reacciona con el oxígeno para formar peróxidos e hidroperóxidos.

Finalmente la matriz polimérica ya irradiada, se pone a reaccionar con el monómero en ausencia de oxígeno para descomponer los peróxidos e hidroperóxidos y formar radicales libres para obtener el injerto. (Chapiro, Adolphe, 1962)

### 3.13 Parámetros que influyen en el porcentaje de injerto.

Como en toda reacción química, existen factores que intervienen en la formación del copolímero de injerto.

Los parámetros principales que se mencionan a continuación son: Naturaleza del soporte, efecto del disolvente, efecto de la dosis, efecto de la concentración monomérica y efecto de la temperatura.

**3.13.1 Naturaleza del soporte.** En el caso de la copolimerización por injerto es indispensable considerar la naturaleza de la matriz polimérica; pues se requiere en gran medida que el nuevo copolímero cumpla con ciertas características físicas de acuerdo con lo que se va a emplear.

Así es como, además de considerar las condiciones de reacción a las que se va a someter, se debe también conocer la capacidad del soporte para ser injertado. Por ejemplo, es necesario definir la resistencia del soporte a injertar para que no se fracture o se deteriore en el momento de la reacción de polimerización y en efecto, saber que la matriz polimérica puede ser injertada.

**3.13.2 Efecto del disolvente.** La importancia del disolvente sobre la copolimerización por injerto tiene dos aspectos, el primero es que se puede llevar a cabo sin la presencia del disolvente y a esta vía se le conoce como polimerización en masa, ésta se enfoca en la obtención de una mayor concentración del homopolímero, la segunda es la polimerización en solución (matriz polimérica-monomero/disolvente), la cual permite tener un mejor rendimiento y una buena selectividad porque

en principio el disolvente permite que haya una mayor homogenización entre el monómero y la matriz polimérica, además de que estando en contacto disolvente-monómero, permite que se difundan mejor los radicales del monómero a través de la matriz polimérica. (Chapiro, Adolphe, 1962)

**3.13.3 Efecto de la dosis.** Otro parámetro para considerarse en una polimerización por injerto, es el referente a la dosis de irradiación, la cual radica en la dosis óptima a la que debe ser sometida la matriz polimérica y la solución monómero-disolvente para obtener porcentajes de injerto adecuados; es decir, se requiere que la dosis de irradiación sea la necesaria para poder injertar los suficientes monómeros en la superficie de la matriz polimérica.

De manera general, se espera no tener bajas dosis por el insuficiente injerto en la superficie y tampoco altas dosis, dado que se pueden afectar las propiedades de la matriz polimérica. (Chapiro, Adolphe, 1962)

**3.13.4 Efecto de la concentración monomérica.** El monómero empleado en una copolimerización, es uno de los actores principales estudiados de acuerdo con, cómo y de qué manera interacciona sobre la matriz polimérica.

En principio, al conocer las propiedades físicas y químicas del monómero, se debe emplear a una cierta concentración en conjunto con el disolvente. Lo que se desea es tener una concentración óptima de monómero-disolvente para obtener buenos porcentajes de injerto.

Así es que, si se desean tener porcentajes de injerto elevados, se debe tener una alta concentración de monómero y viceversa, todo esto en función de las propiedades que se le deseen proveer al material injertado. (Chapiro, Adolphe, 1962)

**3.13.5 Efecto de la temperatura.** En la mayor parte de las reacciones químicas la temperatura juega un papel muy importante para iniciar el proceso y para las reacciones de copolimerización también influyen de cierta manera, si bien en ciertos casos no inicia la reacción de polimerización si permite acelerar la reacción.

Otro factor importante que se logra con la temperatura es que se puede llevar a cabo una mejor difusión del monómero a través de la matriz polimérica, ambas características finalmente permitirán obtener un mejor porcentaje de injerto. (Chapiro, Adolphe, 1962)

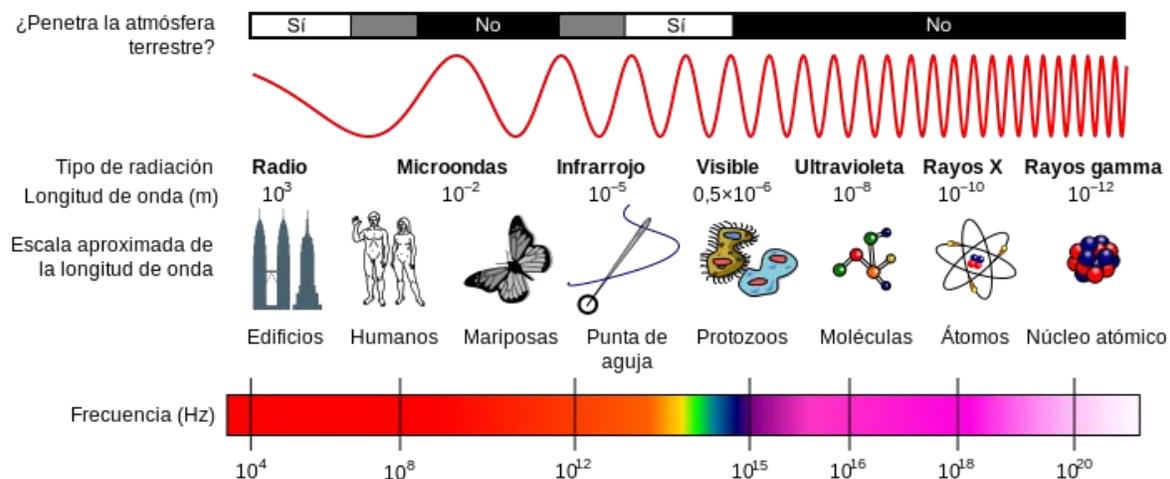
### **3.14 Espectro electromagnético.**

Para abordar lo referente a la radiación se incluye el tema de las ondas electromagnéticas acerca de cómo se clasifican y la energía que poseen. De esta manera se puede entender las características y propiedades de los rayos gamma y su interacción sobre los polímeros. (Gerhart Friedlander, Joseph W. Kennedy, Edward S. Macías, Julian M. Miller., 1981)

Al hablar del espectro electromagnético se asocia la clasificación que tienen los conjuntos de ondas a través de una línea, que las jerarquiza por su intensidad y longitud de onda, vienen ordenadas desde las de menor energía como las ondas de radio (con una longitud de onda de  $10^3$  m), hasta las de mayor energía como los rayos gamma (con un tamaño de onda de  $10^{-12}$  m), las de interés para el presente trabajo.

Se entiende por espectro electromagnético la clasificación energética de las ondas electromagnéticas, de ahí que radiación electromagnética es la energía que un cuerpo o sustancia es capaz de emitir o absorber. (Cruz, D., Chamizo, J. A. y Garritz, A., 2002)

A continuación se presenta un esquema del espectro electromagnético con la clasificación de las ondas de acuerdo con su longitud de onda.



**Figura 12** Espectro electromagnético.

Al saber que una onda electromagnética posee cierta energía, se tiene claro que para este proyecto se puede emplear cualquier tipo de onda electromagnética capaz de ionizar la materia. Aquel tipo de onda electromagnética con la suficiente energía ionizante permitirá iniciar una reacción química de polimerización.

La ventaja al emplear radiación ionizante es porque se lleva a cabo una reacción sin utilizar reactivos, intermediarios o catalizador alguno.

La radiación gamma, presente en el espectro electromagnético, es un ejemplo de radiación electromagnética que se produce generalmente por elementos radiactivos o también por procesos subatómicos, como reacciones nucleares y fenómenos astrológicos como la explosión de estrellas una de las más comunes por ejemplo.

Lo cierto es que este tipo de radiación ionizante es capaz de penetrar la materia más profundamente, incluso más que la radiación alfa o beta, de la que se hablará posteriormente.

### **3.15 Interacción de la radiación con la materia.**

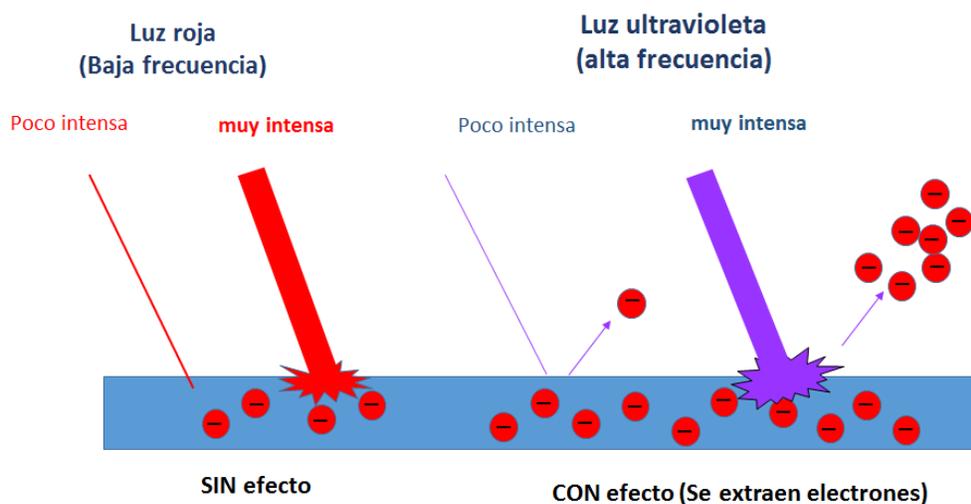
Cualquier tipo de radiación ionizante o no, guarda cierta relación molecular con la materia al estar en contacto. El tipo de radiación se encuentra estrechamente relacionado, de acuerdo con la intensidad de interacción con la materia; es inevitable que cuando la radiación incide sobre la materia se produzcan cambios a nivel molecular y por tanto se pueden producir cambios en sus propiedades. (Chapiro, Adolphe, 1962)

De los fenómenos que predominan en el proceso de interacción con la materia se encuentran: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares. Para ello, es necesario conocer el tipo de interacción con la materia, pues al emplear la radiación gamma predomina uno de los tres fenómenos y eso depende directamente de la energía del fotón y de las propiedades del material con el que interactúa. (Navarrete, M. y Cabrera, L. 1993), (Chapiro, Adolphe, 1962)

**3.15.1 Efecto fotoeléctrico.** Grande fue la aportación que le valió el premio Nobel a Albert Einstein en 1921, el hecho para entender el efecto fotoeléctrico, se construye sobre la teoría que explica el efecto que tienen los fotones (o paquetes de energía como los nombro Planck), al ser emitidos sobre una superficie.

La idea se centra en explicar que la radiación electromagnética está formada por paquetes de energía (fotones) y que al ser emitidos sobre la materia tienen la capacidad de remover electrones de la superficie o quedar atrapados sobre la misma. La capacidad de los fotones para remover o no electrones, depende únicamente de su energía, en ningún momento depende de la intensidad del haz, pues si se aumenta la intensidad del haz solo se tendrán más fotones, pero no fotones más energéticos. (Chapiro, Adolphe, 1962)

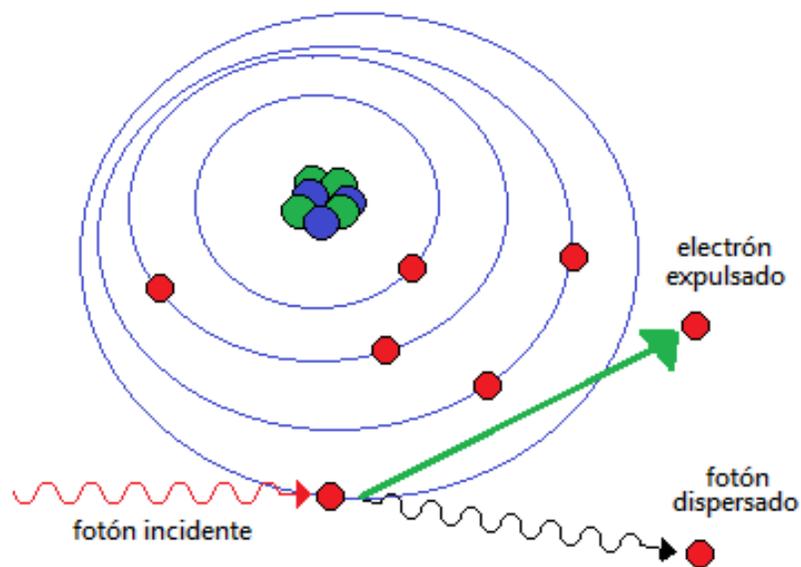
A continuación se presenta un ejemplo de cómo se comporta acerca el efecto fotoeléctrico.



**Figura 13** Efecto fotoeléctrico.

**3.15.2 Efecto Compton.** Este efecto es similar al anterior. El principio se basa en la emisión de fotones sobre la materia y la diferencia es el resultado de la interacción. El efecto Compton consiste en el fotón que cede parte de su energía al electrón para finalmente tener un fotón con menor energía respecto de la inicial y un electrón expulsado de su órbita. (Navarrete, M. y Cabrera, L. 1993), (Chapiro, Adolphe, 1962)

En la siguiente Figura 14 se ejemplifica el comportamiento que presenta el efecto Compton.

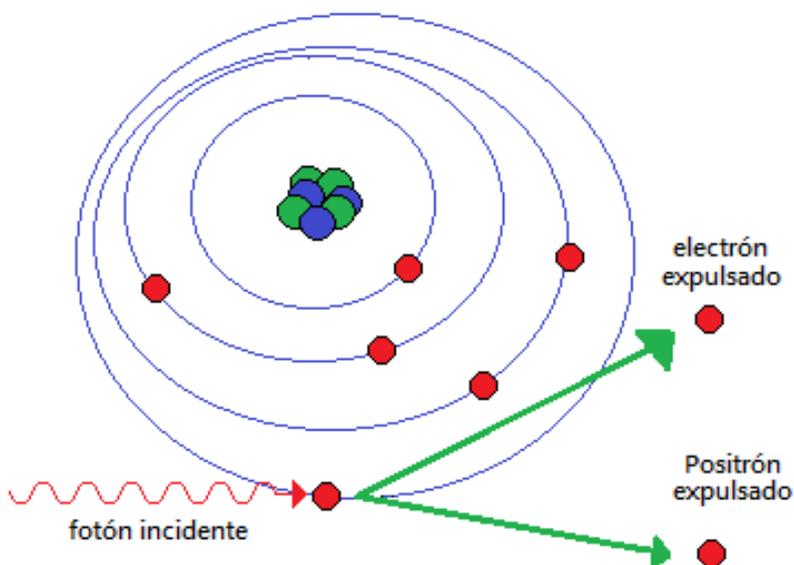


**Figura 14** Efecto Compton.

**3.15.3 Producción de pares.** El proceso de producción de pares consiste en la interacción de un fotón con la materia. A diferencia de las dos anteriores en este proceso el fotón interactúa con el campo magnético del núcleo, lo que da como resultado dos partículas expulsadas, un positrón con carga positiva y un electrón con carga negativa. Por ello es

que el fotón debe tener la energía necesaria para producir el par y el resto de la energía del fotón permitirá dar energía cinética a las partículas expulsadas de las que se ha transformado. La idea central de este proceso es la transformación de energía del fotón en materia al producir dos partículas beta. (Navarrete, M. y Cabrera, L. 1993), (Chapiro, Adolphe, 1962)

A continuación se presenta un ejemplo del comportamiento del efecto de producción de pares.



**Figura 15** Producción de pares.

### 3.16 Tipos de radiación.

**3.16.1 Radiación natural.** Diariamente, los seres humanos se encuentran en constante interacción con la radiación. Por ejemplo: los diversos tipos a los que se está expuesto son los rayos cósmicos de fondo en el universo, o también a

los materiales radioactivos presentes en la superficie terrestre entre otros. (Remington Gennaro, Alfonso, 1998)

Por tal razón hay que tener presente que al hablar de radiación, no necesariamente se debe hacer referencia a peligrosidad, pues si se analiza más a detalle es posible encontrar sustancias radiactivas en el cuerpo humano, pues dentro del organismo existe potasio 40 ( $^{40}\text{K}$ ) o carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ), sustancias radiactivas presentes en forma de sales y que por supuesto tienen muy baja actividad radiactiva. (Remington Gennaro, Alfonso, 1998)

**3.16.2 Radiación artificial.** Es producida por el hombre a través de distintos procesos y es necesaria para cubrir distintos intereses. De ahí la importancia de los rayos X, descubiertos por el alemán Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. Descubrimiento que le bastó el premio Nobel de física en 1901. Hoy en día los rayos X son una herramienta bastante útil para poder captar estructuras óseas y poder llegar a un diagnóstico médico más eficaz.

No obstante, la mayor parte de la radiación artificial que se produce, tiene diversas aplicaciones, y su utilidad aplica desde áreas médicas como los tratamientos con radioterapia, rayos X, medicina nuclear y hasta la misma investigación científica.

Por tanto, la radiación artificial es aquella que proviene de reacciones nucleares que aplica el hombre para sintetizar materiales radiactivos útiles.

Ahora, si bien es cierto hay radiación natural o artificial, lo importante es siempre tener presente cuál es la dosis permisible a la que se podría estar expuesto, sin que exista daño para el organismo.

La radiación ionizante es una herramienta útil, permite funcionalizar la superficie de los cilindros de PLA; en este trabajo se utilizó el radioisótopo conocido como cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ), obtenido de manera artificial, y del cual se abordará más adelante.

### **3.17 Dosimetría.**

Es una disciplina que entre sus funciones se encuentran realizar estudios para determinar la intensidad y dosis que se suministra sobre cualquier superficie o material, así como monitorear la radiación en diversos sitios, y demás tareas relacionadas en la medición, evaluación y control de la radiactividad.

Entre sus estudios se enfocan en considerar la cantidad de radiación permisible que puede ser absorbida por un material. Por ejemplo, estos estudios se llevan constantemente por organismos autónomos o gubernamentales que se encargan de monitorear la exposición a la radiación y otras fuentes de radiación que puedan causar daño al organismo. (Chapiro, Adolphe, 1962)

### 3.18 Radiación ionizante.

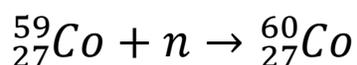
La radiación ionizante es el fenómeno por el cual se propagan ondas electromagnéticas con la energía suficiente para sacar electrones ligados al átomo. La radiación no ionizante, por otra parte es incapaz de remover electrones. (Z.H.A. Ninaya, *et al.*, 2015)

Algo muy importante que se debe saber es que el carácter ionizante o no ionizante no depende de su naturaleza, así sea la energía emitida corpuscular u ondulatoriamente. (Chapiro, Adolphe, 1962)

Así es como, la radiación gamma toma parte importante en la reacción de polimerización, con la alta energía ionizante que posee permite romper los enlaces laterales del PLA e injertar el GMA sobre la superficie.

### 3.19 Radioisótopo Cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ).

El radioisótopo  $^{60}\text{Co}$  es un isótopo radioactivo que se obtiene de manera artificial después de someter al  $^{59}\text{Co}$  a un bombardeo de neutrones en un reactor nuclear. La reacción de síntesis es la siguiente:

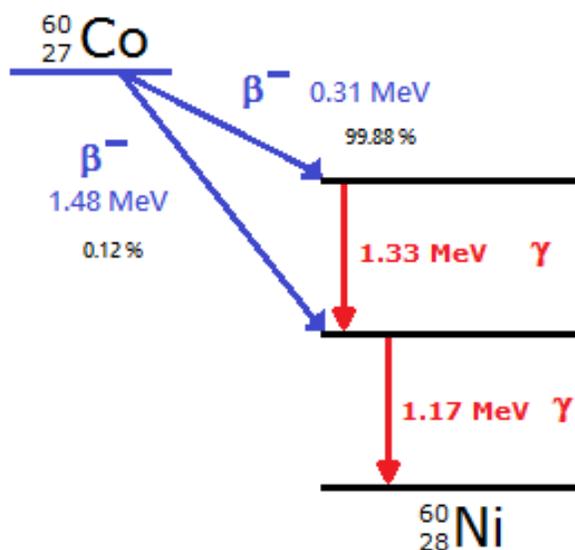


Después de obtener el  $^{60}\text{Co}$  sigue una serie de pasos de desintegración debido a que el radioisótopo no es estable.

En el proceso de desintegración, el  $^{60}\text{Co}$  emite rayos gamma en forma de fotones con una longitud de onda pequeña capaz de ionizar la materia.

La desintegración del  $^{60}\text{Co}$  ocurre por dos vías, la más probable se lleva a cabo por la emisión de una partícula beta con una energía de 0.31 MeV posteriormente se producen los fotones energéticos de 1.33 y 1.17 MeV y finalmente el radioisótopo decae en  $^{60}\text{Ni}$ , que es más estable a condiciones atmosféricas.

A continuación se presenta un esquema con las rutas de decaimiento radioactivo del  $^{60}\text{Co}$ . (Chapiro, Adolphe, 1962)



**Figura 16** Esquema de decaimiento radioactivo del  $^{60}\text{Co}$ .

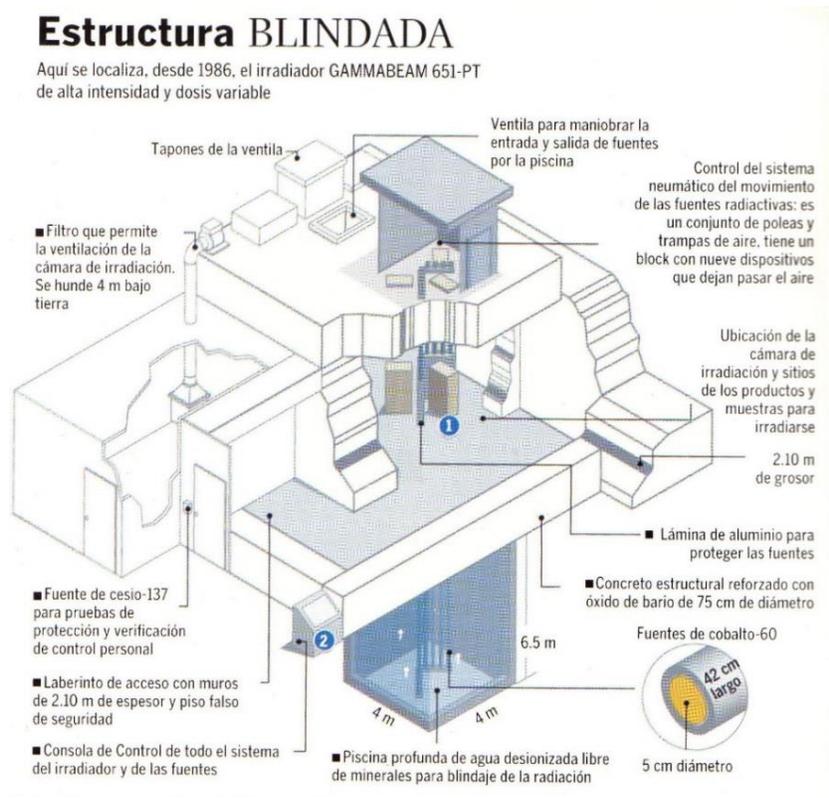
### 3.20 Irradiador Gammabeam 651-PT (ICN-UNAM).

La irradiación de muestras del presente trabajo se realizó en el irradiador semi-industrial "Gammabeam 651PT", estructurado con un blindaje de diseño de aproximadamente 200 kCi ( $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo).

En este irradiador se realizan trabajos de investigación, así como irradiaciones de material industrial.

Es un irradiador de tipo alberca y se encuentra acondicionado en una instalación especial con los equipos necesarios para garantizar la seguridad de su operación. Está cargada con lápices de  $\text{Co}^{60}$ , se cuenta también con un Gammacell 220 y un Gammacell 3000 (Elan Blood Irradiator) de  $\text{Cs}^{137}$ . (Albarrán, G., Mendoza, E., Cruz-Zaragoza, E., 2017)

En la siguiente Figura 17, se muestra la estructura del irradiador Gammabeam 651-PT,



**Figura 17** Irradiador Gammabeam 651-PT.

### 3.21 Fundamentos de farmacología.

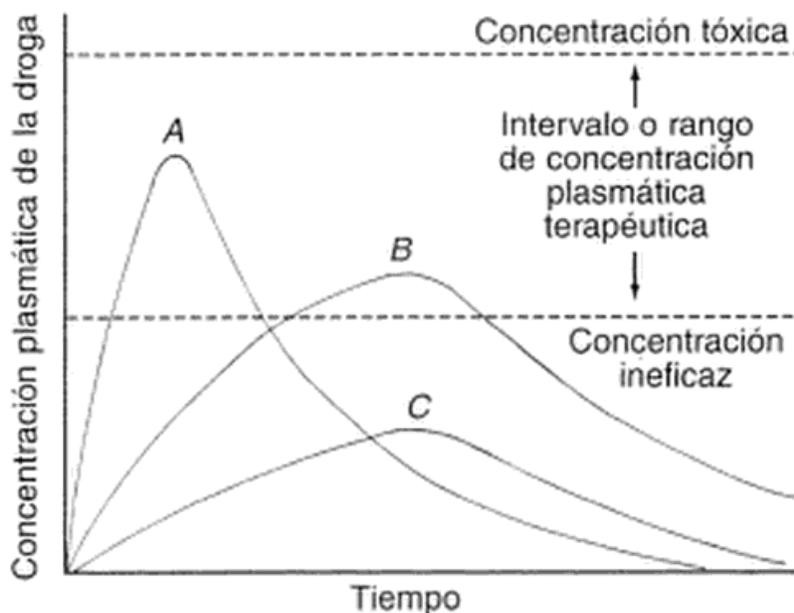
De manera general, la farmacología es una ciencia que se encarga de estudiar las áreas relacionadas con todas aquellas sustancias que interactúan en el organismo y que realizan una actividad biológica.

Un fármaco es una sustancia química con la capacidad de ejercer una acción biológica. (Avendaño López, María del Carmen. 1993) Y tiene la capacidad de ejercer acción biológica; también la farmacología se encarga de proporcionar a diversos fármacos la capacidad de llegar en tiempo y forma a combatir los problemas de salud que existen en él organismo.

Así mismo la acción biológica de un fármaco ya no es solamente proveer una respuesta deseada, actualmente la acción consiste y está en función del metabolismo de cada persona y por tanto de la interacción existente entre fármaco-receptor. (William O. Foye, 1988)

No obstante, previo a la acción biológica del fármaco sobre el receptor es importante considerar distintos parámetros que hacen más eficaz la acción del fármaco; uno de los parámetros que se abordan, es el relacionado a la liberación de los fármacos y la disponibilidad de los mismos después de absorberse en el órgano necesario, en este caso el estómago.

En la siguiente Figura 18 (Remington Gennaro, Alfonso, 1998) se muestra el comportamiento que tiene la concentración de los fármacos en función del tiempo. Las curvas consideran la acción de los fármacos a condiciones óptimas y la disponibilidad de los mismos, optando como el mejor el que se ajusta a concentraciones terapéuticas.



**Figura 18** Curva de liberación de fármacos.

La figura representa tres curvas de concentración de cierto fármaco. En donde la curva A representa la absorción rápida del fármaco, la curva B no se absorbe tan rápido como B, pero mantiene una mayor disponibilidad, y el caso de la curva C, ésta alcanza una concentración máxima en el mismo tiempo que B, pero el problema es que sólo está disponible a una concentración 50% menor que B, por tanto, la concentración que está disponible no es apta para remediar el problema de salud que se tiene, debido a que ya no es eficaz. (Remington Gennaro, Alfonso., 1998)

La ciencia de la farmacología es bastante amplia, y su estudio no se limita a la actividad biológica producto de los fármacos en el organismo, sino también se encarga incluso de estudiar la historia, el origen, la síntesis, la producción, la administración, el metabolismo y la liberación de los fármacos.

Algunos problemas con los que se encuentra la farmacología, entre otros son la resistencia bacteriana proveniente de los efectos de repulsión de ciertas bacterias y hongos a la acción biológica de los fármacos. (Smith, Cedric M., Reynard, Alan M., 1993)

### **3.22 Características del Cloruro de Benzalconio.**

Conocido también como Cloruro de alquildimetil(fenilmetil)-amonio, se encuentra como una mezcla de cloruros de alquibencildimetilamonio.

Se utiliza frecuentemente como agente bacteriostático en bajas concentraciones y con acción bactericida a elevadas concentraciones. Tiene mayor acción frente a bacterias grampositivas, y su mayor aplicación se encuentra en el tratamiento ocular por medio de soluciones oftálmicas. También se utiliza para esterilizar instrumental quirúrgico. (Remington Gennaro, Alfonso, 1998)

Es importante mencionar la diferencia que existe entre antiséptico y antibiótico, un antiséptico es una sustancia que se aplica sobre tejido vivo con la finalidad de reducir la posibilidad de infecciones en la piel y un antibiótico es aquella sustancia que tiene la finalidad de destruir bacterias u hongos que se encuentran en el cuerpo. (Remington Gennaro, Alfonso, 1998)

Propiedades:

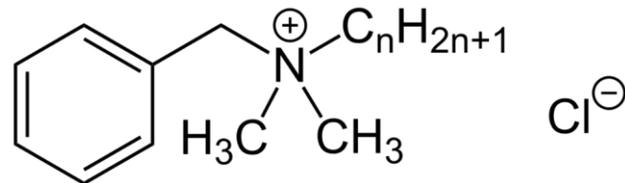
Estado de agregación: Cristalino (a 25 °C), de color amarillo claro.

Densidad: 0.98 g/ml.

Formula:  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$  ( $R=C_nH_{2n+1}$ ).

Peso molecular: 340 g/mol

Solubilidad: En agua.



$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$

**Figura 19** Estructura del Cloruro de Benzalconio.

### 3.23 Características de la Vancomicina.

El "staphylococcus aureus meticilin-resistente" (MRSA), es una bacteria grampositiva que ha causado un gran problema en hospitales, porque ataca con gran rapidez a los ancianos, los pacientes graves, quemados y/o con heridas, debido a ello es que se comenzó a emplear la Vancomicina, que es un antibiótico bactericida. (H. P. Rang, 2000)

La Vancomicina es un antibiótico de la familia de los glucopéptidos. Se utiliza de manera restringida y es eficaz contra bacterias grampositivas. Este fármaco se absorbe de manera escasa por el intestino y por ello se administra por medio de intravenosa o de manera oral para absorberse en el estómago. Más del 50% del fármaco se excreta mediante vía urinaria, mediante la absorción y filtración glomerular. (H. P. Rang, 2000)

Su lugar de acción se encuentra en la inhibición de la pared celular de bacterias y hongos. (Avendaño López, María del Carmen. 1993)

Propiedades:

Estado de agregación: Sólido (a 25 °C), de color amarillo claro.

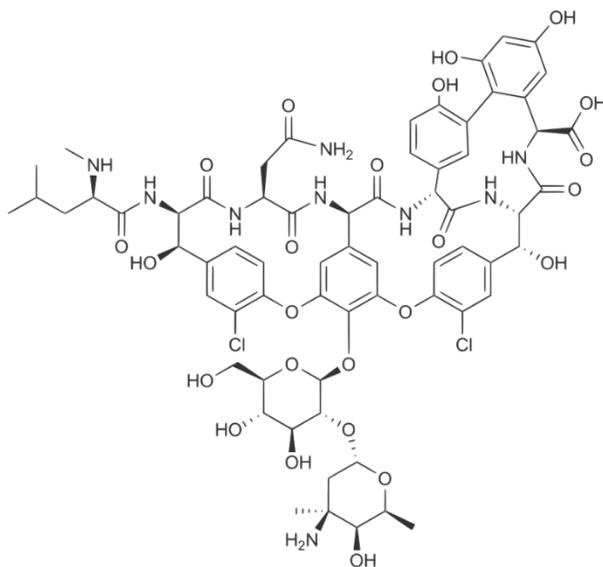
Densidad: 1.049 g/ml.

Formula:  $C_{66}H_{75}Cl_2N_9O_{24}$ .

Peso molecular: 1486 g/mol

Solubilidad: Fácilmente en agua.

Insoluble: Etanol y acetona



**Figura 20** Estructura de la Vancomicina.

Estructuralmente, la Vancomicina tiene una estructura glicopeptídica compleja, contiene un amino azúcar enlazado a tres anillos aromáticos.

Es una molécula grande y tiene seis valores de pka. En cuanto a su **espectro de actividad, se necesitan niveles de 2µg/ml para ejercer acción bactericida sobre cepas de staphylococcus.**

## C A P Í T U L O   I V

---

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

- I. Realización de la síntesis del copolímero PLA-*g*-GMA con diferentes disolventes y selección del disolvente adecuado donde se obtuvo el mejor porcentaje de injerto.
- II. Elaboración de ampolletas con los cilindros de PLA, monómero y disolvente.
- III. Desgasificación de las muestras, por medio de la técnica de descongelamiento y congelamiento con nitrógeno líquido.
- IV. Empleo de la técnica de irradiación directa, por medio de radiación gamma emitida de una fuente de cobalto-60 (ICN-UNAM)
- V. Extracción con diferentes disolventes del homopolímero en exceso y remoción del monómero residual de los cilindros funcionalizados durante 24 horas aproximadamente.
- VI. Caracterización de los cilindros funcionalizados mediante las técnicas de FTIR, TGA, DSC e hinchamiento límite.
- VII. Carga y liberación de Cloruro de Benzalconio.
- VIII. Carga y liberación de la Vancomicina.

## 4.1 Destilación del monómero.

El proceso de destilación a presión reducida se realizó con la finalidad de eliminar el inhibidor e impurezas presentes en el monómero.

Se realizó el proceso de destilación a presión reducida que consiste en colocar el monómero (GMA), en un matraz de fondo redondo y elevar la temperatura del monómero hasta ebullición. Posteriormente se condensa a través de un refrigerante, la ayuda del vacío permitió destilar el monómero a baja temperatura para que no se formara el homopolímero.

Las condiciones en las que se efectuó la destilación a presión reducida fueron:

-En la Parrilla:

Temperatura de calentamiento: 180 °C.

Velocidad de agitación: 200 rpm.

-Baño de silicona:

Temperatura de silicona: 80 °C.

-Temperatura de destilación: 57 °C.

En la Figura 21 se muestra el sistema de destilación a presión reducida que se utilizó.



**Figura 21** Sistema de destilación a presión reducida de GMA.

## 4.2 Desgasificación de muestras.

Hay un problema previo a la irradiación de las ampollas, pues efectivamente se sabe que la reacción de injerto se llevará a cabo; pero al funcionalizar la superficie y abrirse el anillo del cilindro de PLA el oxígeno presente en la ampollita tomará parte en la reacción e inhibirá el proceso de injerto del GMA en los cilindros de PLA. Por ello es que, se realiza una técnica previa en donde se puede remover la mayor cantidad de aire posible de nuestras ampollitas que contienen los cilindros de PLA y el disolvente (con el monómero).

Por lo anteriormente descrito, se procedió a utilizar la técnica de congelamiento (con nitrógeno líquido) y descongelamiento a vacío (con agua a 25 °C).

El proceso se realizó en cuatro etapas:

Primera etapa: Conectar las ampolletas a la línea de vacío.

Segunda etapa: Sumergir las ampolletas en nitrógeno líquido.

Tercera etapa: Esperar a que se congele la muestra y abrir la llave de vacío.

Cuarta etapa: Cerrar la llave de vacío y esperar a que se descongelen las muestras, y reiniciar el proceso.

El proceso se efectuó en repetidas ocasiones hasta lograr remover la mayor cantidad de oxígeno posible.

En la siguiente Figura 22, se muestra el congelamiento de las muestras.



**Figura 22** Proceso de desgasificación.

La técnica empleada de desgasificación de muestras consiste en congelar la muestra y en el momento en que se obtiene una estructura sólida y cristalina, es cuando se puede extraer todo el aire posible por medio de una bomba de vacío.

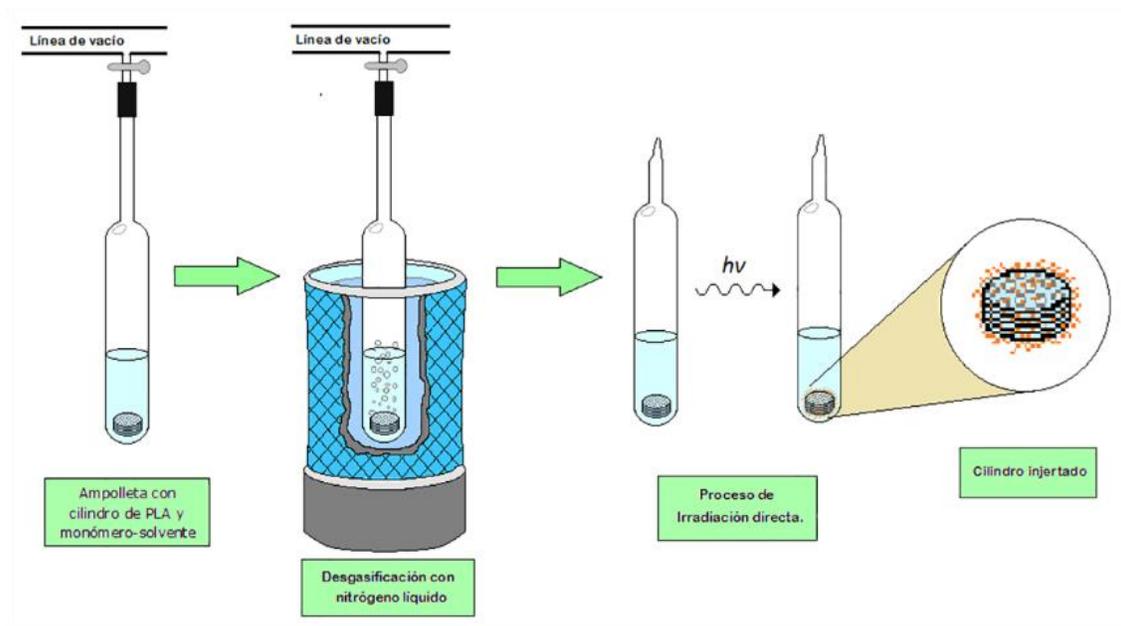
### **4.3 Irradiación directa.**

Después de que se sellaron las ampollitas de vidrio con las muestras en atmosfera inerte, se llevan a irradiar. El proceso se conoce como irradiación directa, ya que lo que se hizo fue incidir directamente la radiación ionizante sobre los cilindros de PLA y el monómero (GMA)-disolvente que se encuentran dentro de la ampolleta de vidrio.

En resumen, la radiación frecuentemente se clasifica en ionizante y no ionizante, dependiendo de la energía de las partículas irradiadas; pues la energía ionizante es capaz de ionizar átomos y moléculas, y romper enlaces químicos, en comparación a la energía no ionizante.

La ventaja de emplear irradiación directa radica en lograr iniciar una reacción química sin el uso de iniciadores o catalizadores. Así es como la irradiación de materiales poliméricos con radiación de alta energía provoca la aparición de intermediarios o radicales muy reactivos, produciéndose el injerto.

A continuación en la Figura 23, se muestra el procedimiento empleado en la irradiación directa de muestras.



**Figura 23** Proceso de irradiación directa.

### 5.1 Cuantificación de injerto y extracción de homopolímero.

El injerto de GMA en los cilindros de PLA a través de irradiación directa se realizó de manera exitosa, las muestras se sometieron a diferentes dosis de irradiación.

La dosis para cada muestra fue: 5 kGy (M4); 10 kGy (M1); 15kGy (M5); 20 kGy (M2); 30 kGy (M3); lo que se buscó en principio fue comprobar cuál fue la dosis óptima en la que se presentó el mejor injerto.

**Tabla 1.** Injerto de GMA sobre PLA en función de la dosis a una concentración de GMA 25% vol., disolvente metanol.

<b>Muestra</b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>m<sub>i</sub> (g)</b>	<b>m<sub>f</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M4</b>	5	0.2348	0.3314	<b>41.1</b>
<b>M1</b>	10	0.2368	0.3367	<b>42.2</b>
<b>M5</b>	15	0.2336	0.3062	<b>31.1</b>
<b>M2</b>	20	0.2368	0.3228	<b>36.3</b>
<b>M3</b>	30	0.2367	0.3303	<b>39.5</b>

Para poder extraer el homopolímero y residuos de los cilindros de PLA, se utilizó MeOH ya que el GMA y P-GMA son solubles en dicho disolvente y no disuelve los cilindros injertados. Pero la eliminación del homopolímero fue difícil y probablemente no se haya extraído completamente después de una semana, pues en algunas muestras, al momento de extraerlo se quedó demasiado homopolímero incrustado en los poros de los cilindros.

## 5.2 Injerto del monómero con diferentes disolventes.

Después de haber seleccionado una dosis óptima (para este caso 20 kGy), se prosiguió a probar con diversos disolventes para considerar cuál es el mejor y con el que se obtiene un injerto más eficiente.

Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Injerto de GMA sobre PLA a una concentración de GMA 10% vol., dosis de 20 kGy.

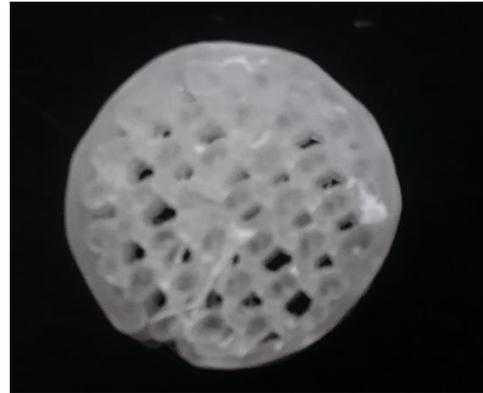
<b>Muestra</b>	<b>Disolvente</b>	<b>m<sub>i</sub> (g)</b>	<b>m<sub>f</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M6</b>	Hexanol	0.2349	0.2579	<b>9.8</b>
<b>M8</b>	Metoxietanol	0.2339	0.3019	<b>29.1</b>
<b>M9</b>	DMSO	0.2340	0.2623	<b>12.1</b>
<b>M10</b>	DMF/Metoxietanol (3:1)	0.2328	0.2717	<b>16.7</b>

Como se observa, los porcentajes de injerto varían significativamente. Es claro que esta diferencia es debido al efecto del disolvente.

En las Figuras 24 a 28, se observa que los cilindros de PLA han cambiado su aspecto físico; se aprecia que debido al aumento en su porcentaje de injerto algunos son más opacos.



**Figura 24** Muestra M5 (31.1% injerto).



**Figura 25** Muestra M6 (9.8% injerto).



**Figura 26** Muestra M8 (29.1% injerto).

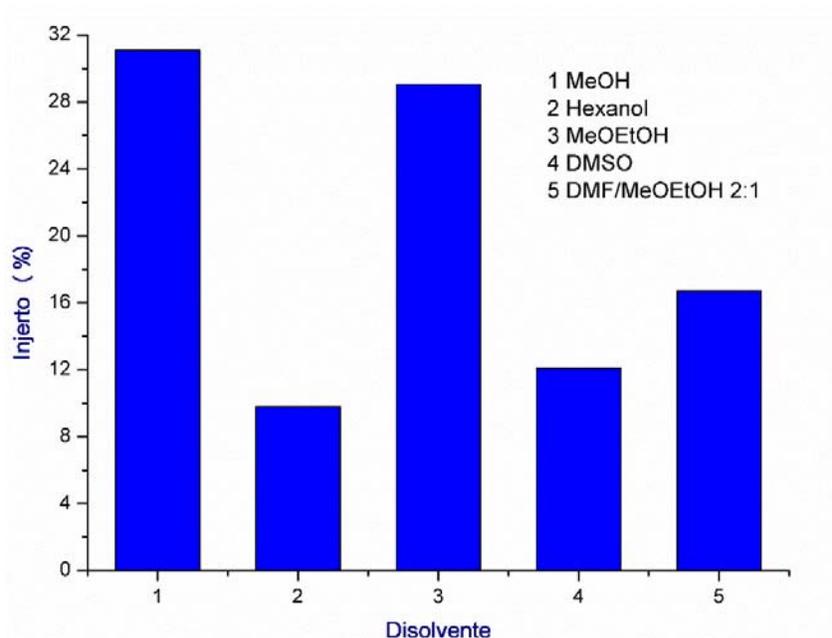


**Figura 27** Muestra M9 (12.1% injerto).



**Figura 28** Muestra M10 (16.7% injerto).

En la Figura 29 se muestra el comportamiento que existe en el grado de injerto en función del disolvente.



**Figura 29** Porcentaje de injerto en función del tipo del disolvente.

Finalmente se determinó el disolvente adecuado para facilitar la extracción del homopolímero de la muestra.

Se consideró la solubilidad que posee el P-GMA (homopolímero) en distintos medios para extraerlo de la muestra.

Aunado a ello, se realizaron pruebas de solubilidad del P-GMA en DMF, THF, hexanol, isopropanol, tolueno, 2-metoxietanol y acetona, de estos. El objetivo como se mencionó, fue buscar el adecuado que tuviera la capacidad de remover el homopolímero sin degradar los cilindros de PLA, finalmente se seleccionó como disolvente una mezcla de 70% metanol y 30% acetona.

### 5.3 Injerto a diferentes dosis.

Después de haber seleccionado el Dimetil sulfóxido (DMSO) como disolvente óptimo (dado los porcentajes de injerto), se consideró como objetivo variar la dosis y analizar el comportamiento en el porcentaje de injerto y el menor cambio física dentro de los poros de los cilindros.

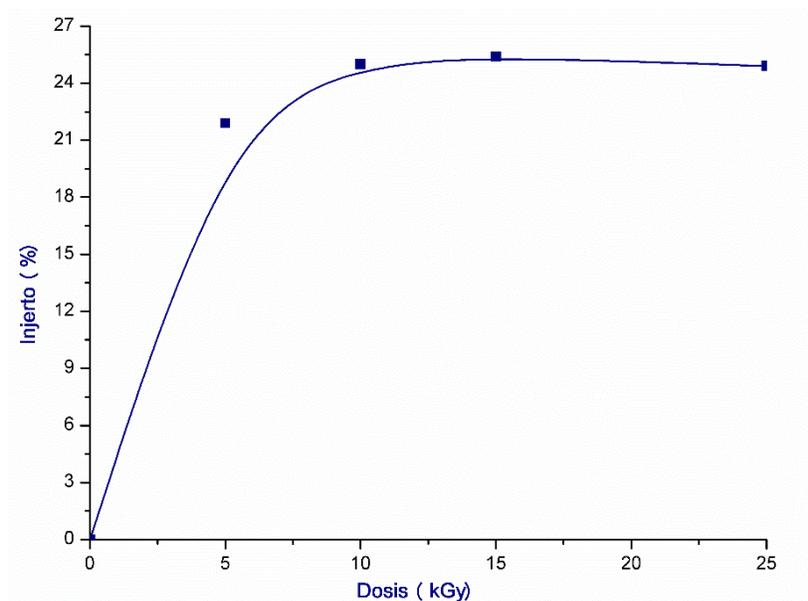
Se mantuvieron las mismas condiciones de trabajo, se empleó el método de irradiación directa; disolvente DMSO, y GMA a una concentración de 20% vol. Se determinó variar la dosis para seleccionar la adecuada.

Los resultados para considerar la dosis se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Injerto de GMA sobre PLA en función de la dosis a una concentración de GMA 20% vol. en DMSO.

<b>Muestra</b>	<b>GMA (ml)</b>	<b>DMSO (ml)</b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M0</b>	-	-	0	0.2362	0.2362	<b>0.0</b>
<b>M11</b>	0.6	2.4	5	0.2366	0.2883	<b>21.9</b>
<b>M12</b>	0.6	2.4	10	0.2360	0.2950	<b>25.0</b>
<b>M13</b>	0.6	2.4	15	0.2359	0.2959	<b>25.4</b>
<b>M14</b>	0.6	2.4	25	0.2347	0.2931	<b>24.9</b>

Se puede apreciar más claramente la variación del injerto en función de la dosis en la Figura 30.



**Figura 30** Injerto en función de la dosis por el método de irradiación directa, concentración de GMA 20% vol., disolvente DMSO.

#### 5.4 Injerto en función de la concentración.

Se realizaron injertos, en esta ocasión lo que se varió fue la concentración de GMA, a 5, 10, 15, 20 y 25% en vol. en DMSO como disolvente, con la finalidad de establecer la concentración óptima para realizar la funcionalización de los cilindros.

La dosis suministrada fue de 20 kGy para M19 (GMA 5% vol.); M9 (GMA 10% vol.); M20 (GMA 15% vol.) y M21 (GMA 20% vol.)

Se mantuvo constante la dosis con el fin de observar el comportamiento únicamente en función de la variación de la concentración de GMA.

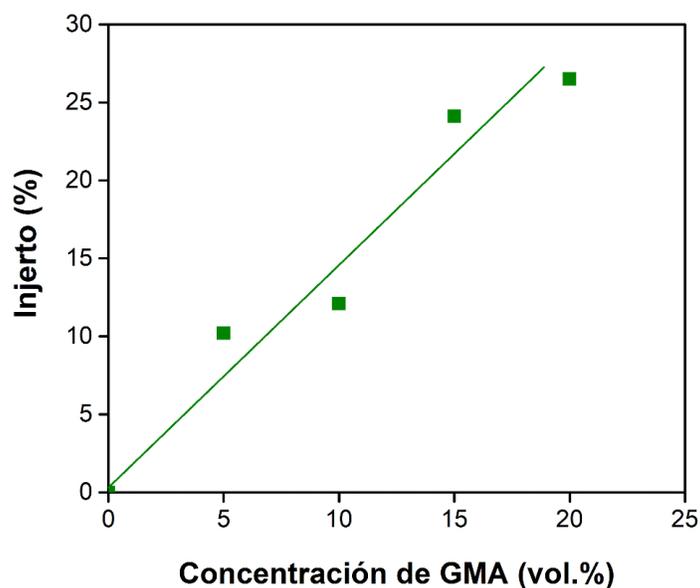
En la Tabla 4 se muestran los datos de porcentaje de injerto en función de la concentración.

**Tabla 4.** Injerto en función de la concentración de GMA en % vol.

<b>%GMA (vol. %)</b>	<b>Muestra</b>	<b>ml<sub>GMA</sub></b>	<b>ml<sub>DMSO</sub></b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>0</b>	M0	--	--	0	0.2362	0.2362	<b>0.0</b>
<b>5</b>	M19	0.25	4.75	20	0.2291	0.2525	<b>10.2</b>
<b>10</b>	M9	0.5	4.5	20	0.234	0.2623	<b>12.1</b>
<b>15</b>	M20	0.75	4.25	20	0.2299	0.2854	<b>24.1</b>
<b>20</b>	M21	1.0	4	20	0.2358	0.2983	<b>26.5</b>

Se puede observar con los resultados obtenidos que al aumentar la concentración del monómero, aumenta el porcentaje de injerto. La tendencia radica en función a la concentración, pues con estos resultados se considera sin duda alguna, que cuando se aumenta la concentración de GMA, hay un porcentaje de injerto que incrementa de manera proporcional.

Así mismo, se elaboró la Figura 31 en donde se puede apreciar el comportamiento que tiene el porcentaje de injerto en función de la concentración.



**Figura 31** Porcentaje de Injerto en función de la concentración.  
Dosis constante de 20kGy, disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.

De acuerdo con los resultados se puede apreciar que las concentraciones de GMA adecuadas para utilizar son a 10 y 20% en vol., porque para este fin, es necesario obtener porcentajes de injerto bajos.

Con este planteamiento se suponen que ocurren injertos únicamente en la superficie de los cilindros de PLA.

## 5.5 Comparación entre la concentración de GMA a 10 y 20% vol.

Después de la caracterización por medio de infrarrojo, se observa que el injerto se realizó de manera exitosa.

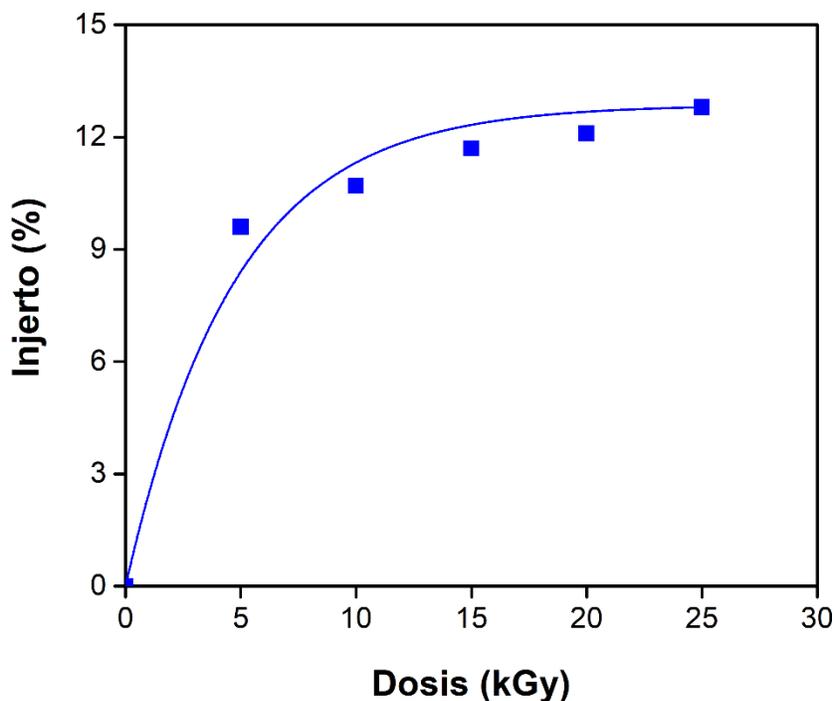
Por tanto, se procedió, a realizar pruebas de injerto de GMA a 10 y 20% vol., con la finalidad de seleccionar cual es la mejor concentración (en volumen) y determinar cuál es la concentración monomérica óptima, con la cual se obtienen adecuados porcentajes de injerto para la carga y liberación de Cloruro de Benzalconio y Vancomicina.

A continuación en la Tabla 5, se presentan los resultados del grado en el porcentaje de injerto para una concentración de GMA 10% vol., en función de la variación de dosis.

**Tabla 5.** Injerto en función de la dosis, concentración de GMA 10% vol.

<b>Muestra</b>	<b>ml<sub>GMA</sub></b>	<b>ml<sub>DMSO</sub></b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M0</b>	--	--	0	0.2362	0.2362	<b>0</b>
<b>M15</b>	0.5	4.5	5	0.2340	0.2564	<b>9.6</b>
<b>M16</b>	0.5	4.5	10	0.2330	0.2580	<b>10.7</b>
<b>M17</b>	0.5	4.5	15	0.2315	0.2585	<b>11.7</b>
<b>M9</b>	0.5	4.5	20	0.234	0.2623	<b>12.1</b>
<b>M18</b>	0.5	4.5	25	0.2312	0.2609	<b>12.8</b>

En la Figura 32 se presenta el comportamiento del porcentaje de injerto en función con dosis, para una concentración de GMA a 10% vol.



**Figura 32** Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración de GMA a 10% vol., disolvente DMSO,  $I=8.9$  kGy/h.

A detalle se puede observar que a medida que aumenta la dosis, aumenta muy poco el porcentaje de injerto; pero esto solo ocurre a partir de 10 kGy.

Después de esta dosis se observa un pequeño incremento pasando de 10.7 a 12.8% en el rango de 10 a 25 kGy respectivamente.

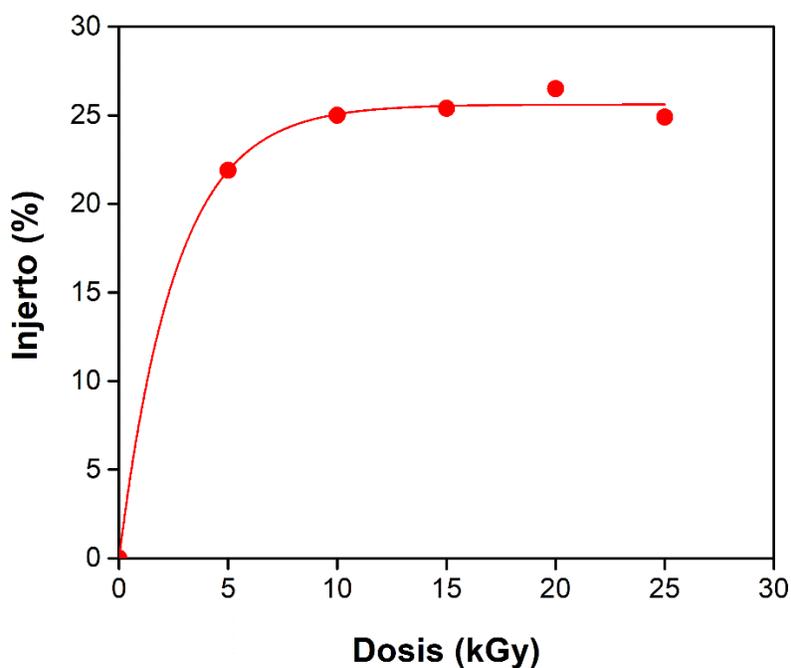
Un cambio como se observa, no muy significativo, lo que significa que en medida al aumento de la dosis, el porcentaje de injerto no cambiará drásticamente.

Se realizó el injerto a una concentración de GMA a 20% en vol., variando la dosis. En la Tabla 6, se presentan los resultados.

**Tabla 6.** Injerto en función de la dosis a concentración de GMA 20% vol.

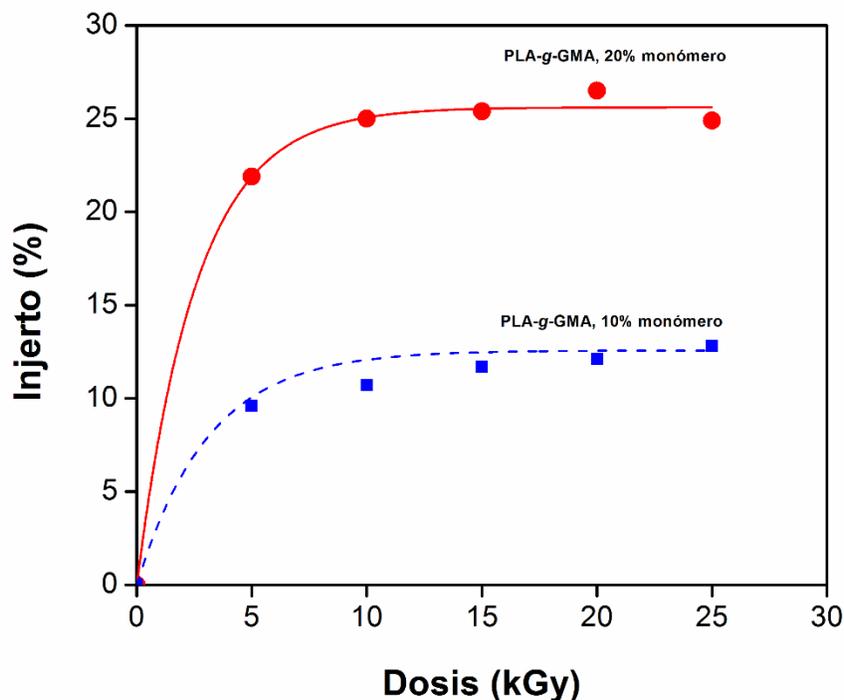
<b>Muestra</b>	<b>ml<sub>GMA</sub></b>	<b>ml<sub>DMSO</sub></b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M0</b>	--	--	0	0.2362	0.2362	<b>0.0</b>
<b>M11</b>	0.6	2.4	5	0.2366	0.2883	<b>21.9</b>
<b>M12</b>	0.6	2.4	10	0.2360	0.2950	<b>25.0</b>
<b>M13</b>	0.6	2.4	15	0.2359	0.2959	<b>25.4</b>
<b>M21</b>	1.0	4	20	0.2358	0.2983	<b>26.5</b>
<b>M14</b>	0.6	2.4	25	0.2347	0.2931	<b>24.9</b>

En la Figura 33 se observa que el grado en el porcentaje de injerto tiende a ser más homogéneo.



**Figura 33** Porcentaje de injerto en función de la dosis, concentración de GMA al 20% vol., disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.

En la Figura 34, se muestran los porcentajes de injerto en función de la dosis, con concentraciones de GMA a 10 y 20% vol.



**Figura 34** Porcentaje de Injerto en función de la dosis, concentración de GMA a 10 y 20% vol., disolvente DMSO, I=8.9 kGy/h.

Se obtienen mejores rendimientos en porcentajes de injerto para concentraciones de GMA al 20% en vol., que en GMA al 10 % en vol. Por tanto, la concentración óptima que se debe emplear es de GMA al 20% en vol.

El porcentaje de injerto en ambas concentraciones no aumenta demasiado, es decir existe una capacidad en la cual solamente una cierta cantidad es la que se injerta superficialmente sobre los cilindros de GMA. Por tal motivo, al exponer las muestras (PLA/monómero-disolvente) a dosis elevadas, solamente se conseguirá obtener mayor cantidad de homopolímero que obstruya los poros de los cilindros y que posteriormente se debe de extraer durante varios días.

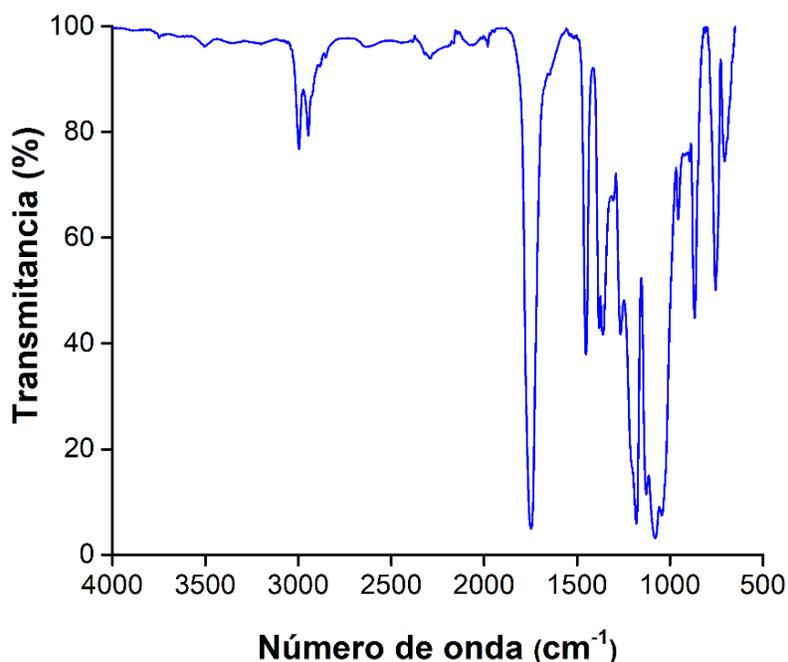
## 5.6 Caracterización mediante estudio de FTIR-ATR.

Para poder verificar que el injerto se obtuvo con éxito, se realizó la caracterización de los cilindros ya funcionalizados.

La caracterización por medio del estudio de infrarrojo, permitió determinar los grupos funcionales presentes en el material, a partir de su vibración, característica de cada grupo.

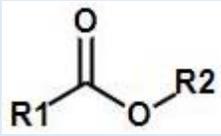
Se realizaron estudios de infrarrojo para PLA-puro (sin injerto) y PLA a distintos porcentajes de injerto.

En principio se realizó el estudio de infrarrojo para el cilindro del PLA-puro (y tenerlo como testigo/referencia), como se muestra en la Figura 35.



**Figura 35** Infrarrojo del PLA testigo.

Los grupos funcionales característicos que se observan en el estudio de infrarrojo de PLA-puro son los que se refieren a:

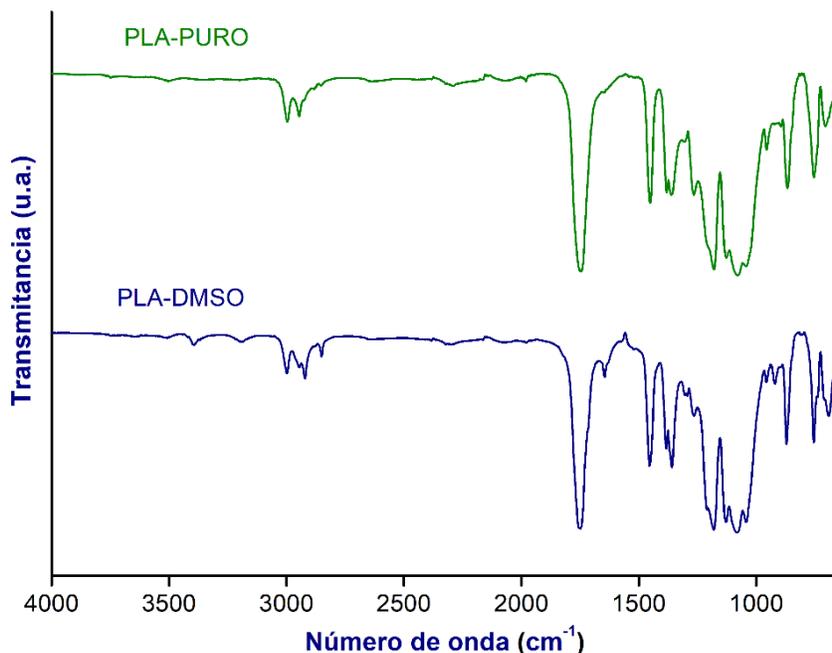
Estructura	Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) REPORTADO	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Característica
	Éster	1747 Señal intensa	1750-1715	Señal intensa, característica debido al estiramiento del grupo carbonilo (C=O).
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	Alquilo	1452	1470-1450	Señal media, característica debido al estiramiento del grupo -CH <sub>2</sub> -.
<b>-CH<sub>3</sub></b>	Metil	1381	1385-1365	Señal característica debido a la flexión del grupo -CH <sub>3</sub> .

Por tanto, en el espectro de PLA-puro muestra una banda en 1747 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las bandas características del grupo éster y lactonas referente a la extensión del grupo carbonilo (C=O). Se muestra otra banda a 1452 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento del grupo alquilo (-CH<sub>2</sub>-)

Posteriormente se colocó un cilindro de PLA en DMSO durante un día. Después se secó por un día en estufa de vacío, con la finalidad de verificar que no había un cambio significativo en la masa del cilindro.

Los resultados obtenidos son: m<sub>inicial</sub>=0.2362 y m<sub>final</sub>= 0.2452 con una diferencia de 9 mg. Se considera que esta diferencia es posiblemente a que no se extrajo bien el disolvente, e incluso es posible que la diferencia se deba a que el DMSO es higroscópico.

En la Figura 36, se observan los estudios de infrarrojo para PLA-puro y PLA-DMSO. Se requieren analizar para considerar posibles bandas características en nuestros estudios posteriores y que no interfieran con los resultados.



**Figura 36** PLA-DMSO (sin injerto, 0 kGy).

Al comparar ambas gráficas de PLA-testigo con PLA-DMSO, se observa que hay una banda en aproximadamente 1645 y 1303 cm<sup>-1</sup> que prueba la presencia de DMSO.

La importancia de realizar el estudio de infrarrojo a la muestra con DMSO, es también para poder conocer y considerar las bandas características y no confundirlo.

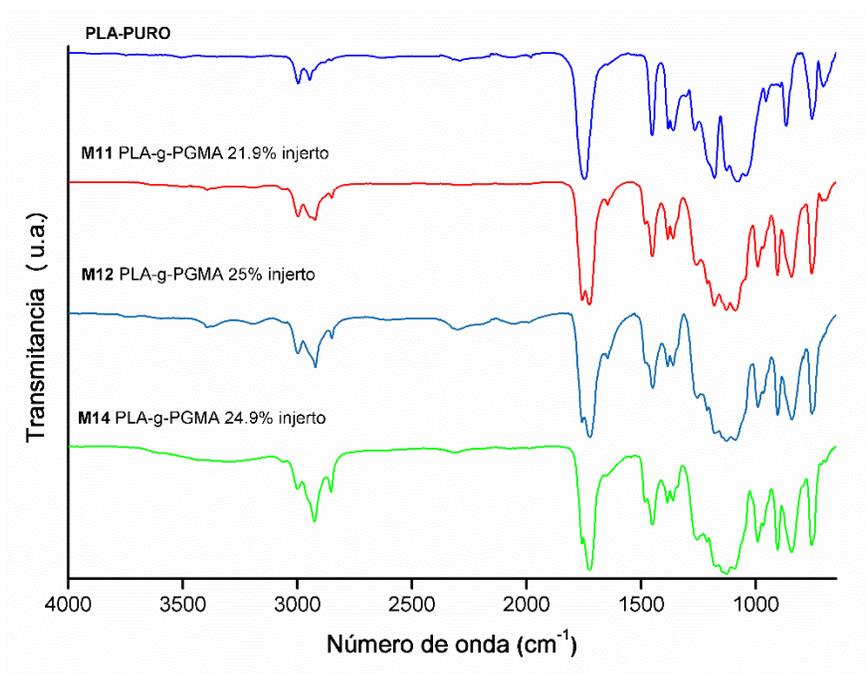
Posteriormente se procedió a realizar estudios de infrarrojo a las muestras injertadas, con la finalidad de conocer si efectivamente se tiene al GMA en la superficie del cilindro.

Se seleccionaron únicamente tres muestras, que son las más significativas respecto del porcentaje de injerto, las muestras son:

**Tabla 7.** Injerto en función de la dosis de GMA a concentración de 20% vol.

<b>Muestra</b>	<b>Dosis (kGy)</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>M11</b>	5	<b>21.9</b>
<b>M12</b>	10	<b>25</b>
<b>M14</b>	25	<b>24.9</b>

En la Figura 37, se comparan los estudios de infrarrojo. El objetivo es diferenciar las bandas características en referencia al cilindro de PLA-puro, y conocer los grupos funcionales que se presentan en las otras muestras para verificar si está presente el GMA sobre la superficie.

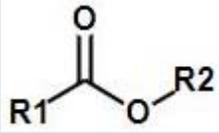


**Figura 37** FTIR del injerto de PLA-g-PGMA a diferentes dosis con injertos similares.

De acuerdo con los estudios de infrarrojo se observan bandas alrededor de  $1723\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos éster y lactonas, debido a la extensión del grupo carbonilo presente, característica del PLA.

Pero algo importante fue observar otra banda que aparece en  $1253\text{ cm}^{-1}$ , es una señal intensa característica debido al estiramiento del grupo C-O constituyente del epóxido, que indica que la muestra claramente contiene al grupo epóxi sobre la superficie del PLA.

Al comparar las gráficas de PLA-testigo con PLA injertado, se observan dos bandas características del grupo GMA en aproximadamente  $1747$  y  $1253\text{ cm}^{-1}$  que prueba la presencia de GMA.

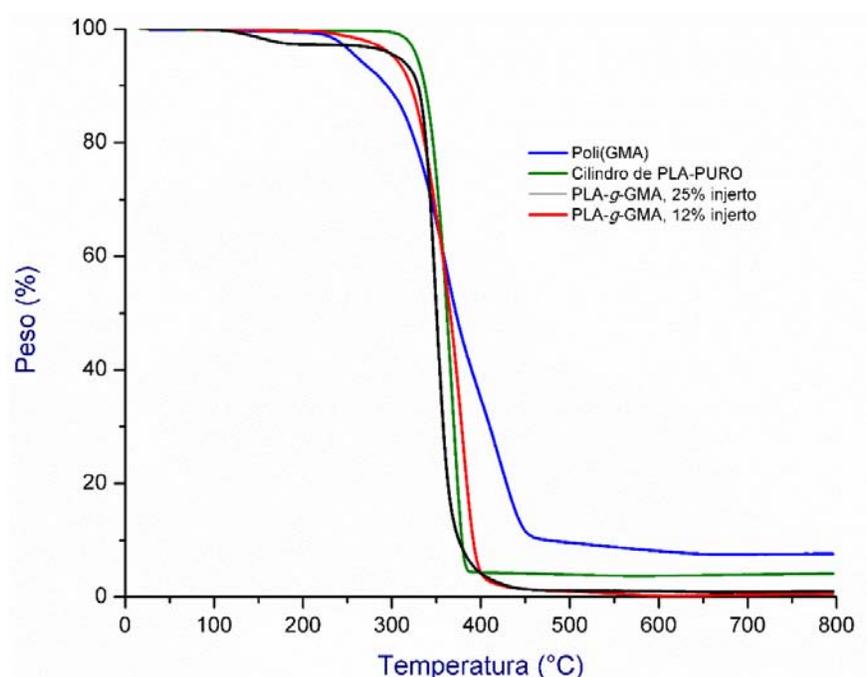
Estructura	Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) REPORTADO	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Característica
	Éster	1747 Señal intensa	1750-1715	Señal intensa, característica debido al estiramiento del carbonilo
	Epoxi	1253 Señal intensa	1280-1240	Señal intensa, característica debido al estiramiento del grupo C-O

## 5.7 Caracterización mediante estudio de TGA.

A través de un estudio de TGA, se obtuvo cuantitativamente la pérdida en peso de los polímeros PLA-PURO, PGMA y PLA-*g*-GMA en función de la temperatura.

El análisis consistió en calentar las muestras de cada polímero y registrar a su paso la pérdida en masa.

Los estudios de análisis termogravimétrico, se realizaron a las muestras: poli-(GMA), PLA-PURO, PLA con 12% de injerto (M9) y PLA con 24.9% de injerto (M14).



**Figura 38** Representación gráfica del estudio de TGA.

El análisis de los resultados del TGA, se presentan a continuación en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Propiedades térmicas del PLA inicial y funcionalizado con GMA.

<b>Muestra</b>	<b>TGA 10% pérdida en peso (°C)</b>	<b>Residuo (a 800 °C)</b>
<b>P-GMA</b>	294.4	7.6%
<b>PLA-PURO</b>	336.9	4.0%
<b>PLA-g-GMA 12.1%</b>	321.1	0.5%
<b>PLA-g-GMA 24.9%</b>	329.2	1.0%

En la Tabla 8, se observa que el homopolímero de poli-(GMA) tiene una pérdida de 10% en peso a una temperatura de 294°C, menor comparada con las diferentes muestras y en referencia al residuo se observa que el homopolímero conserva 7.6% en peso a 800 °C.

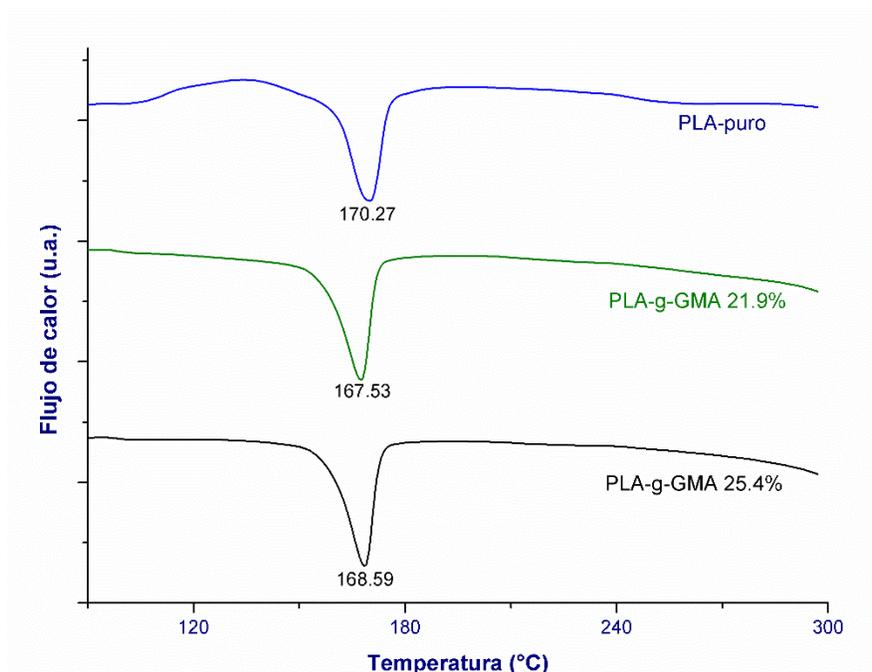
Los cilindros testigo de PLA muestran que son más resistentes térmicamente al soportar una pérdida del 10%(wt) a una temperatura de 336.9 °C y eso permite tener un material con una gran resistencia térmica.

En comparación a las muestras que se injertaron con GMA, la primera con un 12.1%, se puede decir, que es menos estable térmicamente, dado que requiere menor temperatura para perder el 10% en peso. Se estima que este resultado se da debido a que, lo que está ocurriendo es una funcionalización superficial de GMA injertado, por lo que se cuantifica es la resistencia del PLA, y esto genera que se haya tenido el menor porcentaje de injerto en comparación con la muestra de 24.9% de GMA.

Para la muestra en donde existe el 24.9% de GMA, el material ya injertado tiene una mayor resistencia térmica y esto se debe a que el material tiene el PGMA en la superficie, ya que es lo primero que se remueve y posteriormente es el PLA.

## 5.8 Caracterización mediante estudio de DSC.

La caracterización de los cilindros mediante DSC, permite poder considerar los cambios físicos de los nuevos cilindros en función de la temperatura, las muestras analizadas son: 1) PLA-puro; 2) PLA-*g*-GMA 21.9% y 3) PLA-*g*-GMA 25.4%.



**Figura 39** Representación gráfica del estudio de DSC.

En los estudios de DSC se considera al PLA-puro como referencia, dado que su estructura semicristalina permanece sin modificar; por tanto se observa los cambios en su punto de fusión y diferencias que tienen los dos cilindros con cierto porcentaje de injerto.

Se logra observar el comportamiento que tienen los cilindros después de inducir un flujo de calor; en principio para el PLA-puro se aprecia una endoterma a una temperatura en 170.27 °C que corresponde a su punto de fusión.

Los estudios de DSC muestran las transiciones de fase que ocurren en los materiales después de inducirles un flujo de calor. Como se observa para el PLA-puro su temperatura de fusión está sobre 170°C.

Para la segunda y tercera muestra, con 21.9 y 25.4% de injerto, se observa una variación similar respecto a la temperatura con 167.53 y 168.5 °C respectivamente, lo cual confirma que hubo una funcionalización en los cilindros de PLA modificados con GMA.

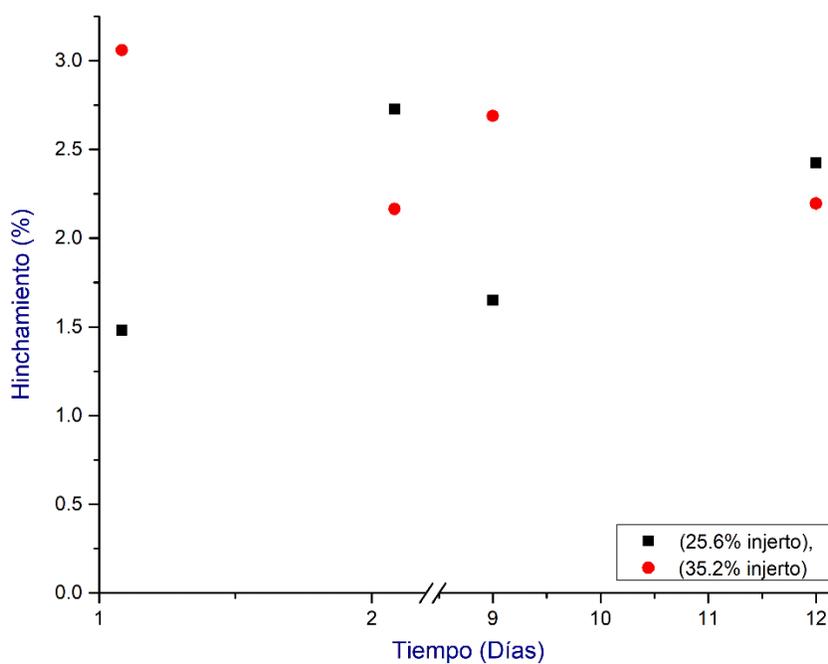
También, se observa que el injerto se realizó de manera exitosa sobre la superficie de los cilindros. Puesto que el cilindro puro al tener una estructura semicristalina definida, se va perdiendo a medida que aumenta el injerto en la superficie.

No obstante, al decir que la Tg del cilindro funcionalizado se reduce, asimismo se considera que los cilindros son más resistentes dado que obtienen mayor estabilidad térmica al resistir temperaturas de entre 321.1 y 329.2 °C.

## 5.9 Caracterización de hinchamiento límite.

Se realizaron diversas pruebas de hinchamiento límite a los cilindros funcionalizados. El objetivo fue considerar el mejor sistema para el cual se puede tener la mayor absorción de agua, para posteriormente realizar la carga de Cloruro de Benzalconio y Vancomicina por separado.

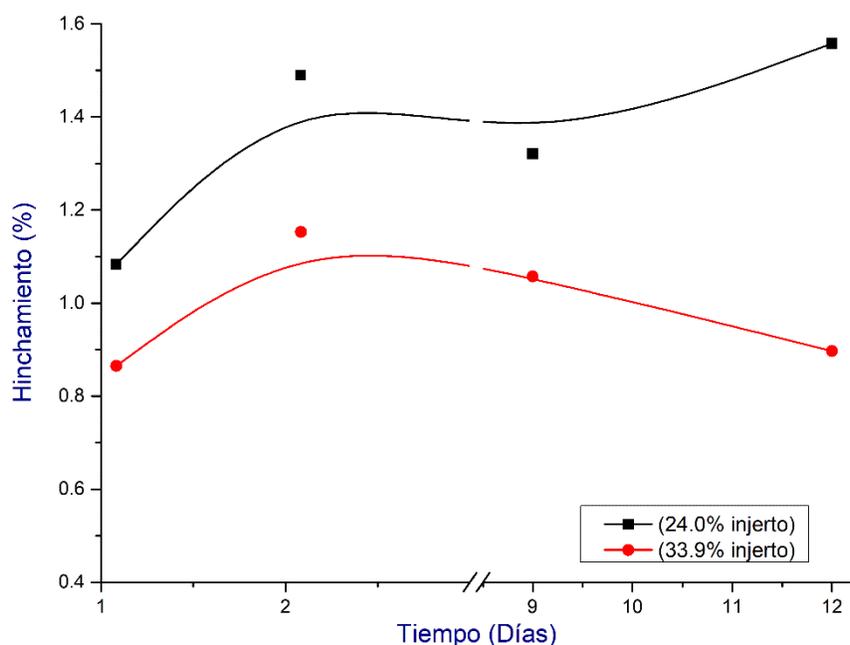
El primer sistema estudiado es con 25.6% (M31) y 35.2% (M36) de injerto. Ambos cilindros se hincharon a temperatura ambiente y se observa en principio, que los nuevos cilindros funcionalizados no son hidrofílicos, incluso se obtienen bajos porcentajes de hinchamiento, que fueron monitoreados hasta por más de doce días.



**Figura 40** Caracterización hinchamiento límite sin temperatura.

Debido a que los cilindros no se hinchan lo suficiente para llevar a cabo la carga de los fármacos, se realizó una segunda prueba en el que se consideró un segundo sistema con las muestras a 24% (M28) y 33.9% (M33) de injerto. Ambos cilindros fueron sometidos a una temperatura de 90 °C, la finalidad es lograr la apertura de los grupos epoxi en el copolímero de injerto.

Los resultados de las pruebas, de someter a los cilindros a 90 °C se observan en la Figura 41.



**Figura 41** Caracterización hinchamiento límite con temperatura.

Se muestra que incluso al someter a temperatura los cilindros, no se logra alcanzar un rendimiento considerable en el porcentaje de hinchamiento. Para ambos cilindros también se reportó el hinchamiento hasta doce días.

## 5.10 Carga y liberación de Cloruro de Benzalconio.

La carga y liberación del Cloruro de Benzalconio se realizó en los dos sistemas, en los cuales se realizaron las pruebas de hinchamiento límite. Los sistemas empleados son los que se muestran en la siguiente Tabla 9.

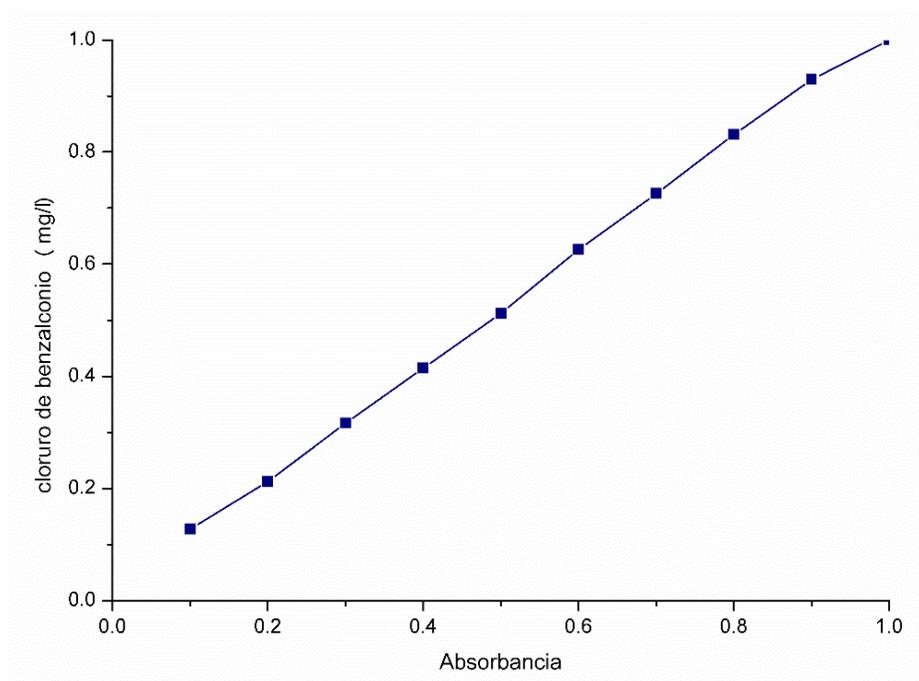
**Tabla 9.** Sistemas empleados para carga y liberación de Cloruro de Benzalconio.

<b>Muestras a temperatura ambiente</b>	<b>Injerto (%)</b>	<b>Muestras sometidas a 90 °C</b>	<b>Injerto (%)</b>
<b>1)</b> 31-A	<b>25.6</b>	<b>5)</b> 28-A	<b>24</b>
<b>2)</b> 31-B		<b>6)</b> 28-B	
<b>3)</b> 36-A	<b>35.2</b>	<b>7)</b> 33-A	<b>33.9</b>
<b>4)</b> 36-B		<b>8)</b> 33-B	

Primero se elaboró una curva patrón, con el fin de tener una referencia y monitorear la carga y la liberación del fármaco.

La curva patrón se realizó a una longitud de onda de 263 nm, a partir de una disolución de Cloruro de Benzalconio con una concentración inicial de 1 mg/ml, después se prepararon diluciones a concentraciones de 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1 mg/ml.

La tendencia de la curva patrón de Cloruro de Benzalconio se muestra en la Figura 42.



**Figura 42** Curva patrón del Cloruro de Benzalconio.

Posterior a la elaboración de la curva patrón, se determinó la carga del Cloruro de Benzalconio en agua.

Para la carga; se colocaron los cilindros funcionalizados dentro de viales de 5 ml y se agregaron 3 ml de la disolución fármaco-agua (el fármaco a una concentración de 2 mg/ml), después se dejaron sin agitación durante 48 horas en donde se logró retener la máxima cantidad de Cloruro de Benzalconio sobre los cilindros.

La carga máxima de Cloruro de Benzalconio que se logró cargar para cada sistema fue:

**Tabla 10.** Carga de Cloruro de Benzalconio.

Injerto (%)	Muestras a temperatura ambiente	Carga (mg/g <sub>muestra</sub> )	Injerto (%)	Muestras sometidas a 90 °C	Carga (mg/g <sub>muestra</sub> )
25.6	<b>1)</b> 31-A	13.891	24	<b>5)</b> 28-A	21.420
	<b>2)</b> 31-B	13.421		<b>6)</b> 28-B	18.847
35.2	<b>3)</b> 36-A	16.750	33.9	<b>7)</b> 33-A	18.002
	<b>4)</b> 36-B	13.474		<b>8)</b> 33-B	17.357

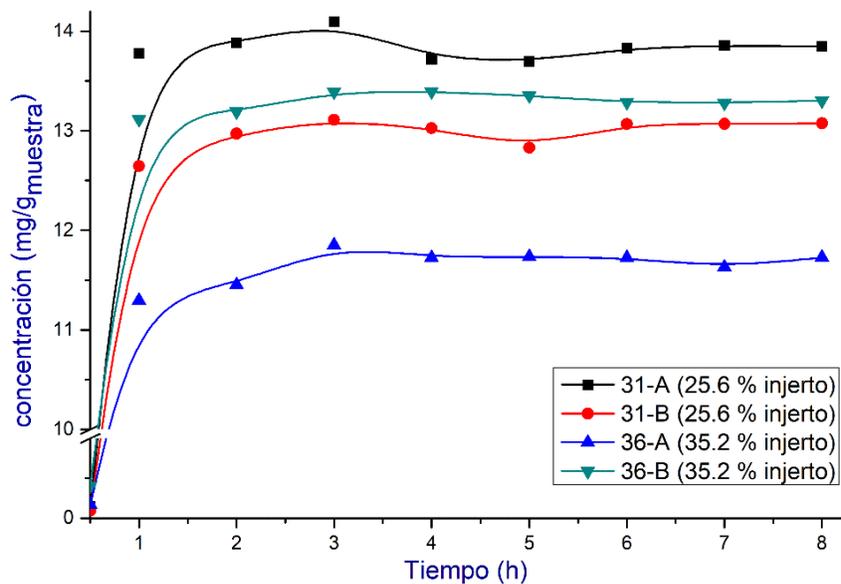
Posteriormente para la liberación del Cloruro de Benzalconio se empleó una solución buffer de pH 7.4 simulando condiciones fisiológicas; y se realizó en los mismos dos sistemas.

La liberación del Cloruro de Benzalconio se monitoreó durante 8 horas. El objetivo fue analizar el comportamiento de la liberación de cloruro de benzalconio para cada sistema empleado respectivamente.

El primer sistema se realiza la carga de Cloruro de Benzalconio sobre los cilindros funcionalizados, que no fueron sometidos a temperatura inicial, es decir la carga y liberación se realizó a temperatura ambiente.

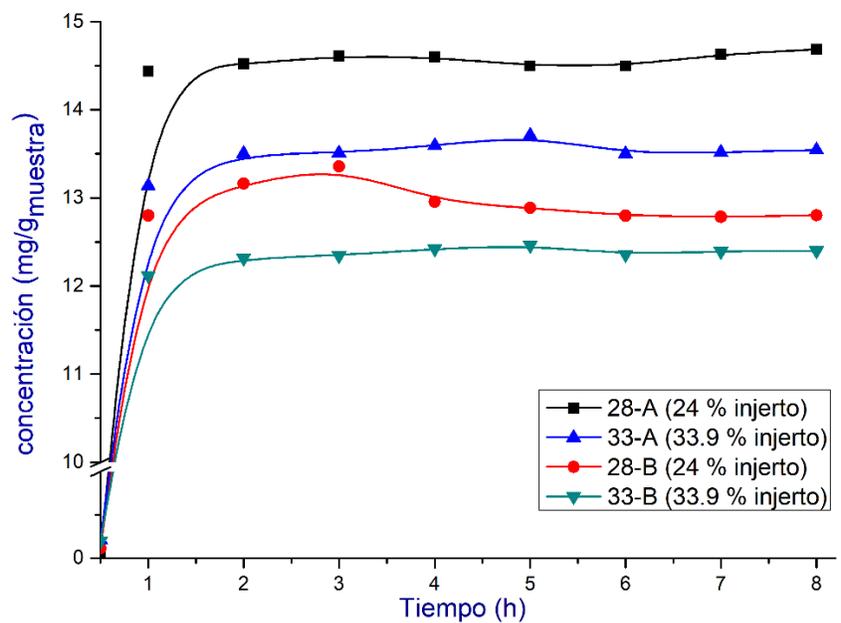
En el segundo sistema se cargó el Cloruro de Benzalconio, sobre los cilindros funcionalizados a los que previamente se sometieron a una temperatura de 90 °C.

En la Figura 42, se muestra el comportamiento de la liberación de Cloruro de benzalconio, sobre cilindros funcionalizados a temperatura ambiente.



**Figura 43** Liberación del Cloruro de Benzalconio (temperatura ambiente)

En la Figura 44, se muestra el comportamiento de la liberación de Cloruro de benzalconio, sobre cilindros funcionalizados a temperatura de 90 °C.



**Figura 44** Liberación del Cloruro de Benzalconio (temperatura de 90 °C)

Comparando ambos sistemas se aprecia una ligera tendencia de liberación del Cloruro de Benzalconio, para el primer caso sin someter a temperatura.

La carga y liberación del fármaco se monitoreó por medio de un espectrofotómetro UV-VIS, en donde se logró cuantificar la absorbancia del Cloruro de Benzalconio siendo esta de 263 nm para la carga en agua y de 257 nm para la liberación en la solución buffer de pH 7.4.

Por tanto, para el sistema sometido previamente a 90 °C se observa un buen rendimiento en la liberación (en función a lo que se cargó) en comparación con las muestras que no fueron sometidas a una temperatura inicial. Esta diferencia no es tan significativa para considerarse la mejor.

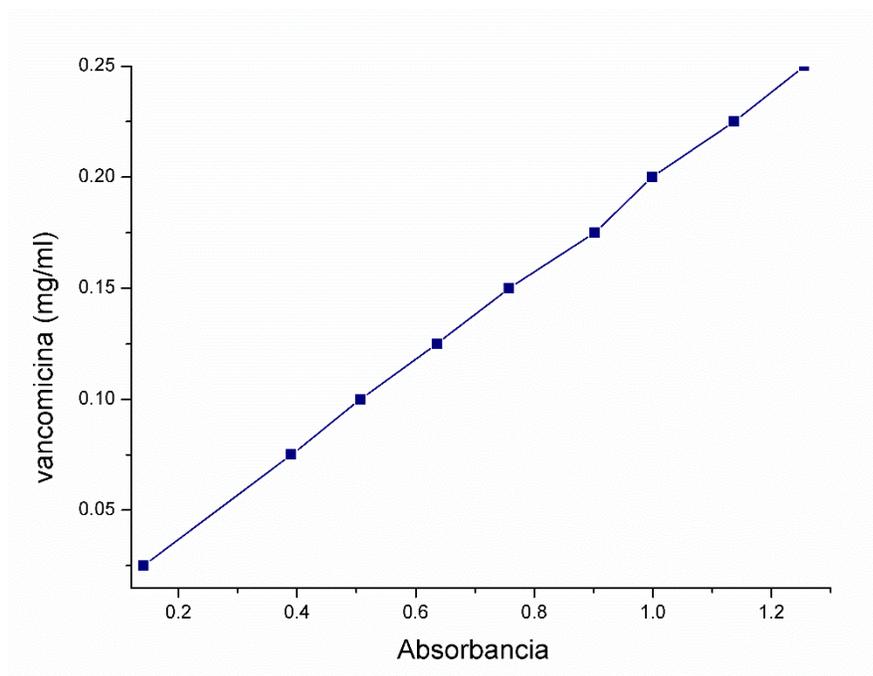
### **5.11 Carga y liberación de la Vancomicina.**

La carga y liberación de la Vancomicina, al igual que con el Cloruro de Benzalconio se realizó en los dos sistemas en los cuales se realizaron las pruebas de hinchamiento límite.

Los dos sistemas fueron los mostrados en la Tabla 9.

De igual manera se elaboró una curva patrón de la Vancomicina, con la finalidad de tener una referencia y monitorear la carga y la liberación del fármaco. La curva patrón se realizó a partir de una disolución de Vancomicina con una concentración inicial de 0.250 mg/ml, después se prepararon diluciones a concentraciones de 0.250, 0.225, 0.200, 0.175, 0.150, 0.125, 0.100, 0.075 y 0.025 mg/ml.

La tendencia de la curva patrón de Vancomicina se muestra en la siguiente Figura 45.



**Figura 45** Curva patrón de la Vancomicina.

Para la carga de Vancomicina: se colocaron los cilindros funcionalizados dentro de viales de 5 ml y se agregaron 3 ml de la disolución fármaco-agua (el fármaco se agregó a una concentración de 0.25 mg/ml).

Posteriormente se dejaron sin agitación durante 48 horas, con la finalidad de lograr una máxima cantidad de Vancomicina sobre los cilindros.

La carga máxima de Vancomicina que se logró para cada sistema se muestra en la siguiente Tabla 11.

**Tabla 11.** Carga de Cloruro de Benzalconio.

Injerto (%)	Muestras a temperatura ambiente	Carga (mg/g <sub>muestra</sub> )	Injerto (%)	Muestras a 90 °C	Carga (mg/g <sub>muestra</sub> )
25.6	<b>1)</b> 31-A	13.891	24	<b>5)</b> 28-A	21.420
	<b>2)</b> 31-B	13.421		<b>6)</b> 28-B	18.847
35.2	<b>3)</b> 36-A	16.750	33.9	<b>7)</b> 33-A	18.002
	<b>4)</b> 36-B	13.474		<b>8)</b> 33-B	17.357

Después de la carga de la Vancomicina se secaron las muestras por 48 horas para remover la mayor cantidad de agua.

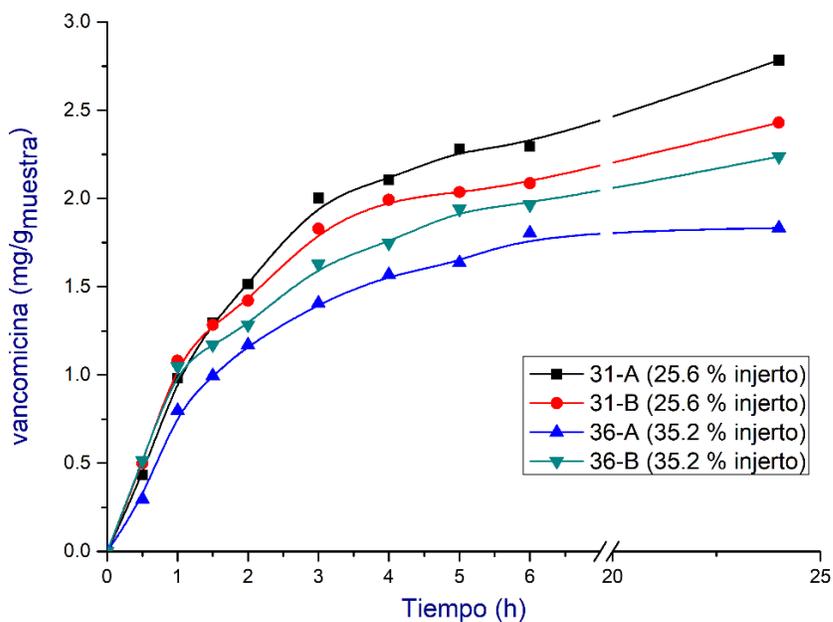
Para la liberación de Vancomicina se empleó una solución buffer con pH 7.4; y se realizó en los mismos dos sistemas.

La liberación de la Vancomicina se monitoreo durante 24 horas, el comportamiento de la liberación se muestra en las siguientes figuras, para cada sistema empleado respectivamente.

El primer sistema se realiza en los cilindros que no fueron sometidos a temperatura inicial, es decir la carga y liberación se realizó a temperatura ambiente.

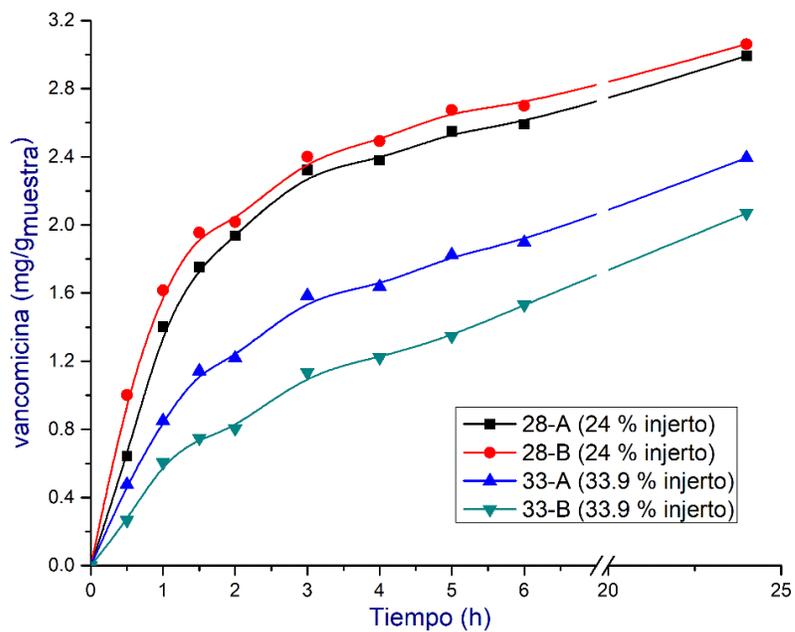
De igual manera para el segundo sistema se cargó y libero en cilindros a los que previamente se sometieron a una temperatura de 90 °C.

En la Figura 46, se muestra el comportamiento de la liberación de Vancomicina, sobre cilindros funcionalizados a temperatura ambiente.



**Figura 46** Liberación de la Vancomicina (temperatura ambiente)

En la Figura 47, se muestra el comportamiento de la liberación de Vancomicina, sobre cilindros funcionalizados a temperatura de 90 °C.



**Figura 47** Liberación de la Vancomicina (temperatura de 90 °C)

En los resultados para la liberación de Vancomicina con respecto a los sistemas empleados se aprecia una ligera tendencia de liberación para el primer sistema sin someter a temperatura en comparación al segundo que fue sometido a 90 °C.

La carga y liberación del fármaco se monitoreó por medio de un espectrofotómetro UV-VIS. Donde logró cuantificar la absorbancia de la Vancomicina siendo esta de 274 nm para la carga en agua y la liberación en solución buffer con pH 7.4.

## 5.12 Rendimientos de liberación de fármacos.

El comportamiento en el rendimiento de liberación de Cloruro de Benzalconio y Vancomicina se observa en las siguientes Tablas 12 y 13.

**Tabla 12.** Rendimientos de carga y liberación de Cloruro de Benzalconio.

Injerto (%)	Muestras a temperatura ambiente	Rendimiento (%)	Injerto (%)	Muestras a 90 °C	Rendimiento (%)
25.6	1) 31-A	<b>99.60</b>	24	5) 28-A	<b>67.96</b>
	2) 31-B	<b>96.67</b>		6) 28-B	<b>68.67</b>
35.2	3) 36-A	<b>69.51</b>	33.9	7) 33-A	<b>74.99</b>
	4) 36-B	<b>98.62</b>		8) 33-B	<b>71.16</b>

**Tabla 13.** Rendimientos en sistemas empleados de carga y liberación de Vancomicina.

Injerto (%)	Muestras a temperatura ambiente	Rendimiento (%)	Injerto (%)	Muestras a 90 °C	Rendimiento (%)
25.6	1) 31-A	<b>36.49</b>	24	5) 28-A	<b>28.82</b>
	2) 31-B	<b>36.30</b>		6) 28-B	<b>30.60</b>
35.2	3) 36-A	<b>32.06</b>	33.9	7) 33-A	<b>21.37</b>
	4) 36-B	<b>32.98</b>		8) 33-B	<b>17.59</b>

Una cuestión importante que se puede observar es que los sistemas que tienen mayores porcentajes de injerto proporcionalmente logran cargar una mayor cantidad de fármaco; no es así que estos sistemas no logran liberar cantidades mayores de fármaco.

Para el primer caso el sistema a temperatura ambiente es en donde se obtuvo un mejor rendimiento de liberación de Vancomicina, a comparación del segundo sistema.

## CAPÍTULO VI

---

### CONCLUSIONES.

#### **6.1 Síntesis de copolímero de injerto.**

##### **6.1.1 Injerto por radiación directa.**

Se realizó la síntesis de PLA-*g*-PGMA mediante radiación gamma por medio de la técnica de irradiación directa. Técnica con la cual se alcanzaron óptimos rendimientos en el porcentaje de injerto.

##### **6.1.2 Influencia del disolvente en el porcentaje de injerto.**

Se empleó al DMSO como disolvente, porque permitió ser un factor importante para lograr buenos porcentajes de injerto (a no más de 30% de injerto), sin obstruir los poros de los cilindros de PLA. Se resolvió por tanto que al emplear al DMSO se lleva a cabo una mejor difusión entre el monómero y la matriz polimérica, teniendo en cuenta que el DMSO a bajas concentraciones no daña la salud.

Se consideró emplear DMSO porque permitió tener porcentajes de injertos óptimos, es decir rendimientos menores a 30% para evitar obstrucción de los poros e injertos mayores a 12% dado lo insuficiente para considerar la carga y liberación de fármacos.

### **6.1.3 Influencia de la dosis en el porcentaje de injerto.**

Al emplear altas dosis de irradiación se propicia un alto porcentaje de injerto, pero también se modifican las propiedades del mismo. De tal manera, se consideró finalmente emplear una dosis de 5 kGy; dosis que favoreció el injerto del copolímero sin alterar las propiedades de los cilindros.

### **6.1.4 Influencia de la concentración del monómero en el porcentaje de injerto.**

La concentración de GMA es importante, en cuanto a la dosis que se emplea. La concentración óptima de monómero en la que se logró llevar a cabo la síntesis del copolímero fue de GMA 10 y 20% en vol.

Finalmente, se logró realizar mediante radiación gamma la síntesis del copolímero de injerto PGMA sobre cilindros de PLA. Se realizó el injerto sobre cilindros de PLA mediante irradiación directa, a una dosis de 5 kGy y con una concentración de GMA de 10 y 20% vol. No obstante, el aspecto físico de los cilindros muestra el éxito del injerto.

## **6.2 Caracterización del material.**

Para asegurar el éxito del injerto, así como obtener las nuevas propiedades de los cilindros funcionalizados se realizaron diversas caracterizaciones, Hinchamiento límite, espectroscopía de infrarrojo, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

### **6.2.1 Hinchamiento límite.**

El estudio de hinchamiento se realizó empleando agua como disolvente. La elección de agua fue en principio por la versatilidad que presenta al solubilizar a los fármacos.

Lo que se obtuvo fue un bajo porcentaje de hinchamiento límite, alcanzando un máximo de 2.53% a temperatura ambiente para una muestra con 35.2% de injerto. El problema de los bajos porcentajes de hinchamiento se obtienen incluso después de sumergir los cilindros hasta por doce días. Por tanto el someter los cilindros a temperatura tampoco aumenta el grado de hinchamiento.

A partir de este estudio también se logra afirmar que el PLA puro es hidrofóbico y el copolímero injertado le brinda cierta hidrofiliidad.

### **6.2.2 Espectroscopia de infrarrojo.**

Los estudios de espectroscopía infrarroja fueron alentadores, los resultados de los cilindros antes y después del injerto muestran un cambio en la aparición de bandas en el espectro en relación a los grupos funcionales. La aparición de nuevas bandas en la superficie de los cilindros, por ejemplo la aparición del enlace del grupo carbonilo y a detalle se compara con los cilindros no funcionalizados.

### **6.2.3 Análisis termogravimétrico.**

Los resultados de esta técnica determinaron la composición del material en cuanto al cambio en la masa, ya que esta técnica permitió, determinar bajo qué perfil de temperatura se descomponen los cilindros funcionalizados en referencia a los no funcionalizados. Es así como se logró observar que la resistencia

térmica en el PLA es mayor en comparación a las muestras con 12.1 y 24.9% de injerto y esto se debe en parte al cambio en las propiedades que le brinda el copolímero al cilindro. Esto se observa a detalle al analizar el termograma para del PGMA en donde se aprecia menos resistente térmicamente que el PLA por sí solo.

#### **6.2.4 Calorimetría diferencial de barrido**

A través del estudio de DSC se logró ampliar la caracterización de los nuevos cilindros, esta técnica fue de suma importancia para conocer las propiedades del copolímero. Se obtuvieron las transiciones térmicas de los cilindros puros y funcionalizados.

En principio se compara el arreglo semicristalino que presentan los cilindros puros a una temperatura de transición de 170.27 °C; posteriormente esta temperatura disminuye en los cilindros funcionalizados, dado que los cilindros ya funcionalizados pierden el estado semicristalino debido al copolímero de injerto.

### **6.3 Carga y liberación del Cloruro de Benzalconio.**

Se realizó la carga y liberación de Cloruro de Benzalconio en cilindros funcionalizados, los cilindros seleccionados fueron con rendimientos de entre 20 y 30% de injerto.

La carga y liberación se realizaron en dos sistemas, el primero fue sobre cilindros a temperatura ambiente y el segundo fue sobre los mismos sometidos a 90 °C (inicialmente). Esto se realizó con la finalidad de evaluar si los cilindros a cierta temperatura lograban en parte alcanzar un máximo rendimiento en el hinchamiento límite y también para conocer si

a pesar de ser sometidos o no a temperatura lograban una mejor eficiencia en cuanto a la carga y liberación del Cloruro de Benzalconio.

Se puede decir que, para la carga del Cloruro de Benzalconio se observa una ligera tendencia mayor en el sistema que fue sometido a temperatura inicial de 90 °C; por supuesto cierta diferencia en la tendencia no es bastante significativa.

Por otra parte, en cuestión a la liberación del Cloruro de Benzalconio, se observa que ambos sistemas permiten una eficiente liberación y al comparar ambos sistemas se aprecia una ligera liberación mayor en el sistema sometido a una temperatura inicial. Sin embargo, ésta es significativa.

Como se esperaba, se encontró que los cilindros con injertos de 30%, logran cargar y liberar más fármaco en comparación con los cilindros funcionalizados con injertos de 20%, y en conclusión, ambos sistemas son eficientes en cuanto a la carga y liberación del Cloruro de Benzalconio se refiere.

#### **6.4 Carga y liberación de la Vancomicina.**

Para la carga y liberación de la Vancomicina se realizó en principio con cilindros funcionalizados con injertos de 20 y 30% de injerto aproximadamente.

Lo que se puede observar es que ambos sistemas empleados consiguen cargar de manera óptima el fármaco. No existe una diferencia significativa en cuanto a la carga, y por tanto funcionan de manera equitativa para ambos sistemas.

En cuestión a la liberación, ambos sistemas logran liberar de manera eficiente el fármaco, a comparación con el Cloruro de Benzalconio, la Vancomicina tiende a liberarse de manera más prolongada, pero a concentraciones muy pequeñas; ambos sistemas liberan el fármaco de manera casi igual, solo el sistema sometido a 90 °C inicialmente, muestra una ligera liberación mayor que de igual manera no puede considerarse como el mejor sistema dado que la diferencia no es tan significativa.

### **6.5 Rendimientos de liberación de fármacos.**

Se puede concluir, que la liberación de ambos fármacos a las mismas condiciones fue distinta, teniendo así una mejor distribución y disponibilidad de Cloruro de Benzalconio, para cualquiera de los dos sistemas (el expuesto a temperatura ambiente y el sometido a 90 °C).

Se obtuvo por tanto que el sistema tiene mayor afinidad para cargar y liberar el Cloruro de benzalconio. No obstante, también se puede considerar que los rendimientos en la carga y liberación fueron las mejores para el sistema empleado.

## CAPÍTULO VII

---

### GLOSARIO.

**Alifático:** Se dice de los compuestos orgánicos constitutivos por carbono e hidrógeno cuyo carácter es no-aromático.

**Análisis termogravimétrico (TGA):** Es una técnica de caracterización, que tiene por objetivo calentar una muestra de polímero para conocer las pérdidas en masa que tiene el polímero a una temperatura en particular, principalmente permite conocer la resistencia térmica del polímero.

**Antiséptico:** Se denomina antiséptico a aquellas sustancias con acción antimicrobiana, que a diferencia de los desinfectantes se aplican sobre tejido vivo con la finalidad de reducir la posibilidad de infecciones de la piel.

**Aromático:** Tipo de moléculas orgánicas cíclicas, no saturadas, con un anillo cerrado enlaces sencillos y dobles, que son más estables que las de cadena abierta con igual número de enlaces múltiples.

**Átomo:** Unidad fundamental de la materia. A su vez, constituido por un núcleo y por electrones girando alrededor de él por medio de orbitas bien definidas. El núcleo está formado por un cierto número de neutrones y protones aglomerados en el centro, con masa y carga.

**Becquerel (Bq):** Es la unidad de actividad radiactiva. Se define como una desintegración nuclear por segundo:  $1\text{Bq}=1/\text{s}$ .

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** Es una técnica que se emplea para estudiar a los polímeros cuando son calentados, los estudios de DSC proporcionan las transiciones térmicas de los materiales poliméricos, así como muchos materiales poseen un punto de fusión o ebullición, los polímeros poseen transiciones térmicas como temperatura de transición vítrea y/o temperatura de fusión cristalina.

**Catalizador:** Sustancia que tiene la capacidad de acelerar ciertas reacciones químicas, pero nunca interviene en el producto final de las reacciones.

**Compositie:** Es la mezcla de dos o más polímeros, que en conjunto proveen al material de ciertas propiedades. La finalidad de los composities es potenciar las propiedades de los materiales como hacerlos más resistentes mecánicamente, dar hidrofiliidad o viceversa, entre distintas propiedades que se han estado estudiando a detalle.

**Compuesto:** Es una sustancia que resulta de la unión de dos o más elementos. Por ejemplo el agua, que resulta de la unión de hidrógeno con oxígeno ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Compuesto orgánico cíclico:** Conjugado que posee una mayor estabilidad debido a la deslocalización electrónica de enlaces  $\pi$ .

**Copolímero:** Macromolécula constituida por medio de dos o más monómeros con propiedades químicamente diferentes.

**Curie (Ci):** Es una unidad de radiactividad. Se define como la cantidad de materia en la que se desintegran  $3.7 \times 10^{10}$  átomos por segundo, es equivalente a la actividad que presenta 1 g de  $^{226}\text{Ra}$  (isótopo radioactivo del elemento Ra). La unidad fue nombrada en honor a los químicos y físicos

Marie Curie y su esposo Pierre Curie por sus aportaciones al campo de la radioactividad.

**Decaimiento radioactivo:** Proceso en el cuál ocurre una degradación energética, esto se debe a que los núcleos radioactivos emiten partículas cargadas o radiación electromagnética.

**Dosis máxima permisible (DMP):** Es el umbral de la dosis máxima de radiación que puede recibir una persona expuesta, sin que su organismo sufra ningún daño.

**Efecto Compton:** Efecto que plantea la manera en la que son expulsados los electrones sobre la superficie de un material, a diferencia del efecto fotoeléctrico, lo que ocurre es que el fotón le transmite cierta energía al electrón, para finalmente obtener un fotón con baja energía y un electrón expulsado.

**Efecto fotoeléctrico:** Efecto planteado con bases una teoría que explica el efecto que tienen los fotones al ser emitidos sobre una superficie, plantea de qué manera interactúan los fotones sobre la superficie de la materia para remover electrones de la superficie.

**Electrón:** Es una partícula que conforma al átomo, posee una masa despreciable y carga eléctrica negativa. Gira alrededor del núcleo en una órbita definida.

**Elemento:** Es un cuerpo o sustancia, es fundamental y no se puede descomponer en otros. Por tanto, el elemento está constituido por átomos de la misma clase.

**Elastómero:** Sustancias que al ejercer fuerza sobre ellos o estirarlos regresan a su forma original. Como el caucho sintético.

**Enlace covalente:** Es la unión que se forma entre dos o más gases. Está basado en el compartido de electrones, por tanto los átomos no ganan ni pierden electrones.

**Enlace covalente no polar:** Se lleva a cabo cuando se enlazan dos gases que presentan una electronegatividad similar, los átomos enlazados son no metales e idénticos por ejemplo el  $N_2$  o el  $O_2$ .

**Enlace covalente polar:** En este tipo de enlace los electrones se comparten de manera desigual, pues se unen gases con electronegatividades muy diferentes por ejemplo el HCl o el  $H_2O$ .

**Enlace iónico:** Se forma por la transferencia de electrones. Y resulta de la unión de un metal con un no metal. Ya que los metales tienden a perder electrones y los no metales ganan electrones.

**Éster:** Compuesto orgánico que contiene al grupo funcional  $-COOR$ .

**Fármaco:** Sustancia química con la capacidad de ejercer una acción biológica interactuando a través de macromoléculas proteicas conocidas como receptores, para finalmente producir una acción y un efecto.

**Fisión nuclear:** Es una reacción nuclear. Proceso exotérmico que se lleva a cabo cuando un núcleo pesado se fragmenta en dos núcleos más pequeños. Por ejemplo, un núcleo es bombardeado con neutrones para hacerlo inestable, por lo tanto el núcleo se divide en dos núcleos pequeños que son altamente radiactivos debido a su inestabilidad, por tanto se producen también subproductos, como partículas alfa, beta o rayos gamma (muy raras veces).

**Fusión:** Es una reacción nuclear. Proceso físico en el cuál se unen dos o más núcleos atómicos con carga similar para formar un nuevo núcleo más pesado.

Es una reacción muy difícil de llevar a cabo, debido a que se deben de romper barreras como la repulsión electrostática entre partículas.

**Gray (Gy):** Es una unidad muy utilizada en el campo de las radiaciones. Se utiliza para medir la dosis absorbida en un cierto material o sustancia. Se define como  $1\text{Gy} = 1\text{joule de energía por kg de material irradiado}$ . Es decir  $1\text{Gy} = \text{J/kg}$ .

**Homopolímero:** Macromolécula constituida por un solo tipo de monómero a comparación de los copolímeros, el homopolímero está formado por el mismo monómero a lo largo de toda la cadena polimérica.

**Iniciador:** Sustancia muy necesaria en el proceso de obtención de polímeros. Los iniciadores permiten llevar a cabo la polimerización, pero a diferencia de los catalizadores, se ven involucrados en el cambio en el proceso y pueden aparecer en el producto final si es que no se consume.

**Isótopos:** Se le denominan isótopos a los átomos de un mismo elemento, cuyos núcleos tienen una cantidad diferente de neutrones y por tanto tienen diferente en masa atómica.

**Joule (J):** Es una unidad empleada en la medición de energía, trabajo y calor. Se define como el trabajo que se produce al aplicar una fuerza de 1 Newton a un objeto que desplaza 1 metro en la dirección de la fuerza.  $1\text{J} = \text{N}\cdot\text{m}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ ).

**Megaelectrónvoltio (MeV):** Es la unidad más utilizada para medir la energía en los procesos nucleares. Es una unidad que se define como un millón de electrones voltio; y es equivalente a la energía que adquiere un electrón, cuando es acelerado a través de una diferencia de potencial de 1 voltio.

**Microscopía electrónica de barrido (SEM):** Técnica de caracterización que permite observar la superficie del polímero con alta resolución. Consiste en incidir un haz de electrones sobre la superficie del polímero y crear una imagen de alta calidad.

**Monómero:** Molécula que forma parte fundamental en la constitución de un polímero. Siendo así que un monómero es una molécula simple y con bajo peso molecular.

**Molécula:** Es la unión de dos o más átomos; la unión es debida a la fuerza intermolecular entre las partículas que constituyen a los átomos.

**Neutrón:** Partícula que conforma al núcleo del átomo, posee una masa alrededor de 1 u.m.a. y no presenta carga eléctrica. Junto con el protón es parte del conglomerado dentro del núcleo atómico. Es la partícula encargada de producir reacciones nucleares al modificar los núcleos atómicos, pero también es emitida a través de ellos.

**Núcleo atómico:** Es el conglomerado de protones y neutrones presentes en el núcleo, es en el núcleo atómico donde se concentra la mayoría de la masa del átomo y al igual que los electrones, es la base fundamental de los átomos que constituyen la materia.

**Núclido:** Se le denomina a un átomo con cierta constitución nuclear. Por tanto, puede haber átomos característicos de un mismo elemento y ser distintos unos de otros, debido a su distinta constitución nuclear.

**Número atómico:** Es el número de protones que se encuentran dentro del núcleo atómico. Permite conocer las propiedades de los elementos químicos.

**Número de Avogadro:** Es el número de átomos que se encuentran dentro de un gramo de cualquier elemento, molécula o mol de cualquier compuesto.

Se define como: No. de Avogadro= $6.022 \times 10^{23}$  átomos o moléculas por gramo (de elemento, molécula o mol de cualquier compuesto).

**Partículas  $\alpha$ :** Son núcleos de Hidrógeno, compuestas de dos neutrones y dos protones. Son emitidas por los núcleos atómicos y se absorben fácilmente en la materia.

**Partícula  $\beta$ :** Es una partícula expulsada del átomo, puede ser un electrón con carga positiva o negativa. La partícula beta surge después de un proceso de desintegración beta en el cual un nucleído inestable compensa cierta parte del núcleo atómico, expulsando esta partícula.

**Peso molecular:** Se define como la masa total de una molécula de cualquier sustancia, así es como el valor del peso molecular estará dado por la suma (del peso) de todos los átomos que lo componen, es el caso del Hidrogeno con peso molecular de 1 y el oxígeno de 16; siendo así que el peso molecular del agua viene dado por  $H_2O$  equivalente a 18.

**Plástico:** Procesado como un material sintético, formado por medio de macromoléculas y constituido por átomos de carbono y de otros elementos como nitrógeno, entre otros. Muchos productos desde resinas epóxicas hasta bolsas de polietileno son hechos de plástico.

**Poliéster:** Es una categoría de elastómeros que contiene el grupo funcional éster en su cadena principal.

**Polímero:** Definida como macromolécula, está constituida por cientos de miles de moléculas menores llamados "monómeros".

**Polimerización:** Proceso químico por medio del cual da lugar a una reacción química, para obtener polímeros a partir de monómeros.

**Polimerización por adición:** Tipo de polimerización que permite obtener polímeros con gran peso molecular, debido a que en el proceso de

polimerización se unen sucesivamente monómeros adicionándose a la cadena para formar cadenas más grandes.

**Polimerización por apertura de anillo:** Tipo de polimerización que consiste la apertura del anillo en la estructura del monómero, para formar un sitio activo que se unirá a otro.

**Polimerización por condensación:** Tipo de polimerización que consiste en producir polímeros con una selectividad orientada al peso molecular, ya que en el proceso de polimerización se forma un condensado en su mayoría agua u otra molécula pequeña como residuo.

**Polimerización por radicales libres:** Tipo de polimerización que solo se lleva a cabo en compuestos vinílicos, en donde se pueden formar sitios activos que darán origen a la formación en cadena de la polimerización.

**Polímero amorfo:** Son polímeros que a nivel molecular no tienen un arreglo definido, su estructura carece de un orden en el acomodo de sus moléculas, son polímeros que por tanto presentan cadenas poliméricas abultadas y no definidas debido a lo enredado que se encuentran las cadenas así como el polibutadieno o el policarbonato.

**Polímero cristalino:** A comparación de los polímeros amorfos, este tipo de polímero presenta un arreglo bien definido; su estructura lleva un orden y las moléculas a lo largo de la cadena polimérica están acomodadas sea, por tamaño, distancia, polaridad, etc. Como ejemplos se encuentra el polipropileno o el nylon.

**Polímero natural:** Polímero que se obtiene por medio de procesos espontáneos y naturales en la naturaleza, sin que intervenga el hombre en su obtención.

**Polímero semi-cristalino:** Se le llama así a los polímeros que se encuentran en un nivel intermedio referente a su estructura cristalina y amorfo, el arreglo en el polímero semicristalino se debe en parte al proceso de obtención ya que las grandes cadenas poliméricas no se terminan de acomodar y tener el arreglo cristalino, su arreglo final por tanto permanecen en un estado intermedio es el caso del PLA.

**Polímero sintético:** Polímeros sintetizados por diversos procesos en los que interviene el hombre, no se forman si no tienen las condiciones apropiadas, la mayoría se producen para emplearse con cierto fin.

**Producción de pares:** Efecto que tiene la radiación con la materia, consiste en la interacción que tiene el fotón emitido sobre un átomo, que al ser emitido interactúa con su campo magnético. Finalmente, se transforma toda la energía del fotón en masa, dando origen a dos partículas, electrón (carga negativa) y positrón (carga positiva) que son expulsadas del átomo.

**Protón:** Partícula que conforma al núcleo del átomo, posee una masa alrededor de 1 u.m.a. con carga eléctrica positiva. Junto con el neutrón es parte del conglomerado dentro del núcleo atómico.

**Rad:** Al igual que el Gray en una unidad de medición de la dosis absorbida. Es equivalente con el Gray como:  $1\text{rad}=0.1\text{Gy}$ .

**Radiactividad:** Fenómeno físico que ocurre dentro de los elementos inestables, se produce debido a que los núcleos atómico emiten partículas con masa y carga, radiación electromagnética, sin masa ni carga.

**Rayos  $\gamma$ :** Es una radiación electromagnética con una longitud de onda muy pequeña, aproximadamente de  $10^{-12}$  m. Los rayos  $\gamma$  están formados por fotones, y se producen a partir de elementos con actividad radiactiva, también por medio de procesos subatómicos como aniquilación.

**Resina:** Se le denomina a las sustancias naturales o en este caso orgánicas que se solidifican al contacto con el aire; en algunos procesos de la naturaleza se obtiene de manera normal, o sintéticamente por medio de procesos de polimerización.

**Sievert (Sv):** Se le denomina a la unidad de dosis de radiación absorbida equivalente, es decir un sievert es la absorción de un joule de energía en términos de energía ionizante por un kilogramo de tejido vivo irradiado.  $Sv = J/kg$

**Temperatura de fusión cristalina (Tm):** Es la temperatura en la cual un polímero cambia físicamente de un estado sólido a un estado líquido. Únicamente es apreciable en polímeros cristalinos.

**Temperatura de transición vítrea (Tg):** Es la temperatura utilizada para definir el cambio físico de un material de un rígido y quebradizo a otro blando y maleable. Presente solo en polímeros amorfos.

**U.M.A:** Unidad de Masa Atómica (u.m.a.) es una unidad de masa utilizada en la medición de átomos y moléculas, se define como la doceava parte (1/12) del átomo de carbono 12 ( $^{12}C$ ), equivalente a  $1.66 \times 10^{-27}$  kg.

**Vatio (W):** Se le denomina a la potencia que origina una producción de energía equivalente a 1 Joule por segundo

**Vida media:** Se define como el promedio de vida que tiene un núcleo de un átomo antes de desintegrarse. Se calcula en relación al tiempo que tardan en desintegrarse los átomos en una muestra.

**Vulcanización:** Se le denomina al proceso por medio del cual se unen químicamente el azufre y el caucho, con la finalidad de disminuir lo pegajoso del caucho debido al calor y lo quebradizo por el frío.

## B I B L I O G R A F Í A

---

1. Aguilar, María Rosa y San Román, Julio. *Smart polymers and their applications*, Ed Woodhead Publishing, 2014.
2. Alejandra Jiménez-Morales, Alejandro Ramos-Ballesteros, Emilio Bucio: *Synthesis of Temperature- and pH-Sensitive Graft Copolymer Containing 2-(Diethylamino)ethyl Methacrylate and N-Vinylcaprolactam onto Silicone Rubber*.
3. Albarrán, G., Mendoza, E., Cruz-Zaragoza, E., *Dosimetría Química de irradiadores gamma de 60Co y 137Cs de uso semi-industrial e investigación*. Nova Scientia [en línea] 2017, 9.
4. Ali Hayek, Yongan Xu, Takashi Okada, Stephen Barlow, Xuelian Zhu, Jun Hyuk Moon, Seth R. Marder and Shu Yang. *Poly(glycidyl methacrylate)s with controlled molecular weights as low-shrinkage resins for 3D multibeam interference lithography*.
5. Angulo, José Luis. *Caracterización fisicoquímica de polímeros*, Primera Edición. Editorial Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, México, 1994.
6. Avendaño López, María del Carmen. *Introducción a la química farmacéutica*, McGraw-Hill/ interoamericana España, S.A, España 1993.
7. Benaglia, M., Alberti A., Giorgini, L., Magnoni, F., Tozzi S. (2013). *Poly (glycidyl methacrylate): a highly versatile polymeric building block for post-polymerization modifications*. *Polymer Chemistry*.
8. Bernabé Nava Ortiz, César Alejandro (2010). *Injerto de glicidil metacrilato sobre polietileno y polipropileno mediante radiación gamma e*

- inmovilización de  $\beta$ -ciclodextrina e hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina, para la incorporación de diclofenaco y miconazol.* Tesis de doctorado (ICN-UNAM).
9. Bevan, John A. *Fundamentos de farmacología*, Segunda Edición. Editorial Harla México S.A de C.V, 1982.
  10. Billmeyer, JR, Fred W. *Ciencia de los polímeros*. Segunda edición, Editorial Reverté, S. A., España 1978.
  11. Brenda Vázquez-González, H. Iván Meléndez-Ortiz, Luis Díaz-Gómez, Carmen Alvarez-Lorenzo, Angel Concheiro, Emilio Bucio: *Silicone Rubber Modified with Methacrylic Acid to Host Antiseptic Drugs*.
  12. Brown, T. L., LeMay, H. E. y Bursten, B. E. *Química. La ciencia central*, México, Prentice-Hall, 1998.
  13. Brow, T. L., LeMay, H. E. y Bursten, B. E. *Química. La ciencia central*, México, Prentince-Hall, 1998.
  14. Callister, William D., Jr. *Ciencia e Ingeniería de los materiales 2*. Editorial Reverté, Tercera edición, Barcelona España 2007.
  15. Cesar A.B. Nava-Ortíz, Carmen Alvarez-Lorenzo, Emilio Bucio, Angel Concheiro, Guillermina Burillo: *Cyclodextrin-functionalized polyethylene and polypropylene as biocompatible materials for diclofenac delivery*, 2009.
  16. Chaorong Peng, Hao Chen, Jingxia Wang, Zhuping Chen, Maojun Ni, Yuheng Chen, Jing Zhang, Tun Yuan: *Controlled Degradation of Polylactic Acid Grafting N-Vinyl Pyrrolidone Induced by Gamma Ray Radiation*, 2013.
  17. Chapiro, Adolphe. *Radiation chemistry of polymeric systems*, Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc, 1962.
  18. Charles E. Carraher, Jr., Introduction to polymer chemistry, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2013.
  19. Contreras Jesus, Del Valle Alejandra, Torres Carlos. *Aspectos de la polimerización de glicidil metacrilato y sulfuro de propileno, usando difenilcinc como iniciador, Venezuela, 2010*.

20. Cruz, D., Chamizo, J. A. y Garriz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Pearson Educacion, México, 2002.
21. D. Binh, H. T. Huy. *The effect of concentration of acrylic acid, dose rates and temperature on preirradiated graft of natural rubber-based thermoplastic elastomer*. Radiation Physics and Chemistry, 1998.
22. E.A. Morales-Wiemer, J. Macossay, E. Bucio: *Radiation grafting of N,N0-dimethylacrylamide and 2-hydroxyethylmethacrylate onto polypropylene films by one step method*.
23. Edgar Zavala-Lagunes, Juan-Carlos Ruiz, Gustavo H.C. Varca, Emilio Bucio: *Synthesis and characterization of stimuli-responsive polypropylene containing N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole obtained by ionizing radiation*.
24. Élica Beatriz Hermida. *Modulo materiales poliméricos*. Capítulo 9 Polímeros, Argentina, 2008.
25. El-Refaine Kenawy, Fouad I. Abdel-Hay, Abd El-Raheem R. El-Shanshoury, Mohamed H. El-Newehy: *Biologically Active Polymers. V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Modified Poly(glycidyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Derivatives with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts*.
26. Erick Hiriart-Ramírez, Angel Contreras-García, Maria José Garcia-Fernandez, Angel Concheiro, Carmen Alvarez-Lorenzo, Emilio Bucio: *Radiation grafting of glycidyl methacrylate onto cotton gauzes for functionalization with cyclodextrins and elution of antimicrobial agents*.
27. F. Carrasco, P. Pagèsb, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH: *Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*, 2010.
28. Flory, Paul J. *Principles of polymer chemistry*. Ed Cornell University Press Ltd, London, Eleven printing 1981.
29. García García, Cristobal (2011). Polimerización por injerto de poliácido láctico en celulosa y su aplicación *en mezclas*. Tesis de maestría (IIM-UNAM).

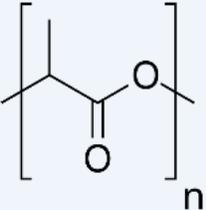
30. García Vargas, Miriam (2013). *Injerto de glicidil metacrilato y ácido acrílico sobre hilo de sutura de polipropileno mediante radiación gamma*. Tesis de maestría (UNAM-ICN).
31. Gerhart Friedlander, Joseph W. Kennedy, Edward S. Macías, Julian M. Miller. Nuclear and radiochemistry, John Wiley & Sons, Third Edition, U.S.A., 1981.
32. H. Iván Meléndez-Ortiz, Carmen Alvarez-Lorenzo, Angel Concheiro, Víctor M. Jiménez-Páez, Emilio Bucio: *Modification of medical grade PVC with N-vinylimidazole to obtain bactericidal surface*.
33. H. P. Rang, M. M. Dale, J. M. Ritter. *Farmacología*. Cuarta edición. Ediciones Harcourt, S. A., Madrid, España 2000.
34. Herman F. Mark. *Moléculas gigantes*. Editorial Ediciones culturales internacionales S.A. de C.V., Segunda Edición, colección científica de TIME-LIFE, U.S.A. 1983.
35. Hiriart Ramírez, Erick Germain (2011). *Injerto de glicidil metacrilato sobre algodón mediante preirradiación oxidativa para carga y cesión de fármacos*. Tesis de Licenciatura (ICN-UNAM).
36. Iraís A. Quintero-Ortega, Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárceñas, Juan F. J. Alvarado, José F. Louvier-Hernández, and Isaac C. Sanchez: *Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Cross Linking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide, (2005)*.
37. Issa Katime Amachta, Oscar Katime Trabanca, Daniel Katime Trabanca. *Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*. Editorial Universidad del País Vasco. Año de Edición 2010.
38. Jaramillo Soto, Gabriel (2001). *Modelamiento de cinética y evolución de pesos moleculares en producción de poliuretanos no-lineales*. Tesis de licenciatura (UNAM-Facultad de Química).
39. J.L. McNaughton y C.T. Mortimer. *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Physical Chemistry Series 2, vol 10. Perkin Elmer Corporation, 1975.
40. L. G. Wade, Jr. *Organic Chemistry*. Prentice-hall Inc., Fourth Edition, Upper Saddle River, New Jersey 1999.

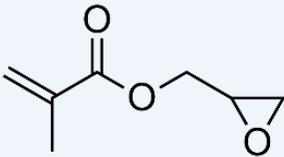
41. López Carrasquero, Francisco., *Fundamentos de polímeros*, Smart Service C.A, Mérida 5101, Venezuela, 2004.
42. López Serrano Ramos, Francisco. Mendizábal Mijares, Eduardo. *Introducción a la ciencia de los polímeros*. Primera edición, 2015. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, México 2015.
43. Marcos R. Guilherme, Thais A. Moia, Adriano V. Reis, Alexandre T. Paulino, Adley F. Rubira, Luiz H. C. Mattoso, Edvani C. Muniz, and Elias B. Tambourgi: *Synthesis and Water Absorption Transport Mechanism of a pH-Sensitive Polymaer Network Structured on Vinyl-Functionalized Pectin*.
44. María Cinta Vincent Vela, Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell. *Ciencia y tecnología de polímeros*. Editorial Universidad politécnica de Valencia, España, 2006.
45. McMurry, John. *Química Orgánica*, 5ta Edición. Ed. International Thomson Editores, S.A de C.V, 2001, Cap 31.
46. Navarrete, M. y Cabrera, L. *Introducción al Estudio de los radioisótopos*, México, Porcia Editores, S.A. de C.V., 1993.
47. Niaounakis, Michael. *Biopolymers: processing and products*, 1st Edition, Ed William Andrew, 2015.
48. Odian George. *Principles of polymerization*. Third Edition, Ed John Wiley & Sons Inc, U.S.A. 1991.
49. Qing-Lan Li, Wen-Xing Gu, Hui Gao and Ying-Wei Yang (2014). *Self-assembly and applications of poly(glycidyl methacrylate)s and their derivatives*.
50. Remington Gennaro, Alfonso. *Farmacía*. Editorial medica panamericana S. A., 19ª edición, Buenos Aires 1998.
51. Ricardo A. Valencia-Mora, Edgar Zavala-Lagunes, Emilio Bucio: *Grafting of thermo-sensitive N-vinylcaprolactam onto silicone rubber through the direct radiation method*.

52. Rodriguez Atencio, Ana Karina (2009). *Estudio de la degradación de compuestos de poli(ácido láctico) con sulfato de calcio y quitosano*. Tesis de Licenciatura (Universidad Simón Bolívar).
53. Shuichi Sato, Daiki Gondo, Takayuki Wada, Shinji Kanehashi, Kazukiyo Nagai: *Effects of Various Liquid Organic Solvents on Solvent-Induced Crystallization of Amorphous Poly(lactic acid) Film*.
54. Smith, Cedric M. Reynard, Alan M., Kaufman, Alejandro, Meeroff, Nora Graciela. *Farmacología*, Editorial medica panamericana S. A. Buenos Aires 1993.
55. Tania Segura, Guillermina Burillo: *Radiation modification of silicone rubber with glycidylmethacrylate*, 2013.
56. Tapia Morales, Graciela (2007). *Síntesis y caracterización de polímeros de ácido láctico-co-glicólico como soporte para sistemas farmacéuticos de larga duración*. Tesis de maestría (UNAM-Facultad de Química).
57. Velázquez Becerra, Luis Eduardo (2015). *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*. Tesis de licenciatura (ICN-UNAM).
58. William O. Foye. *Principios de química farmacéutica*. Editorial Reverté, S. A., Segunda Edición, Barcelona España 1988.
59. Yuan, Y., Lee, T. Randall. (2013), *Contact angle and wetting Properties*, Chapter 1. Surface Science Techniques Springer Series, vol 51. Springer Berlin Heidelberg.
60. Z.H.A. Ninayaa, Z.A Abdul Hamida, Z. Ahmada, M. Jaafara, B. H Yahayac: *Development and Evaluation of Surface Modified Poly (lactic acid) Microsphere via Irradiation Techniques for Drug Delivery System*, 2016.

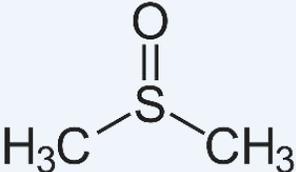
## ANEXO I. Reactivos, disolventes y fármacos empleados.

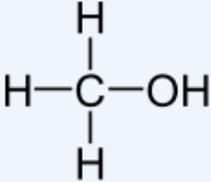
### Reactivos.

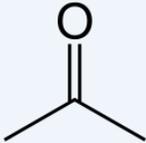
<b>Poli-(ácido láctico)</b>	<b>Estructura química</b>
Fórmula: $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_n\text{H}$ Peso molecular promedio: 5,000-20,000g/mol Punto de ebullición: Sin datos Punto de fusión: 264-270°C Densidad: 1.21-1.43 g/ml	

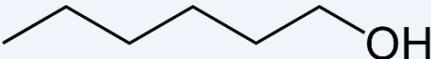
<b>Metacrilato de Glicidilo</b>	<b>Estructura química</b>
Fórmula: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ Peso molecular: 142.15 g/mol Punto de ebullición: 189 °C Punto de fusión: 41.5 °C Densidad: 1.04 g/ml	

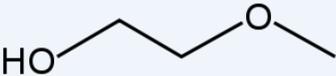
### Disolventes empleados.

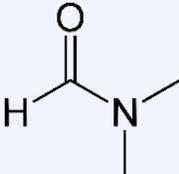
<b>Dimetilsulfóxido (DMSO).</b>	<b>Estructura química</b>
Fórmula: $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ Peso molecular: 78.13 g/mol Punto de ebullición: 189 °C Punto de fusión: 16-19 °C Densidad: 1.1 g/ml	

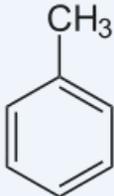
<b>Metanol.</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: CH<sub>3</sub>OH            Peso molecular: 32.04 g/mol            Punto de ebullición: 64.7 °C            Punto de fusión: -98 °C            Densidad: 0.791 g/ml</p>	

<b>Acetona.</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>            Peso molecular: 58.08 g/mol            Punto de ebullición: 56 °C            Punto de fusión: -94 °C            Densidad: 0.719 g/ml</p>	

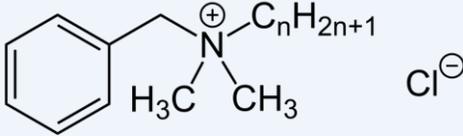
<b>Hexanol.</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O            Peso molecular: 102.17 g/mol            Punto de ebullición: 157 °C            Punto de fusión: -52 °C            Densidad: 0.814 g/ml</p>	

<b>Metoxietanol (MeEtOH).</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>            Peso molecular: 76.09 g/mol            Punto de ebullición: 124.1 °C            Punto de fusión: -85 °C            Densidad: 0.964 g/ml</p>	

<b>N,N-dimetilformamida (DMF).</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO            Peso molecular: 73.09 g/mol            Punto de ebullición: 153 °C            Punto de fusión: -61 °C            Densidad: 0.944 g/ml</p>	

<b>Tolueno.</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>            Peso molecular: 92.138 g/mol            Punto de ebullición: 111 °C            Punto de fusión: -95 °C            Densidad: 0.866 g/ml</p>	

## Fármacos.

<b>Cloruro de Benzalconio</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl            (R=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)            Peso molecular: 340 g/mol            Punto de ebullición: Sin datos            Punto de fusión: Sin datos            Densidad: 0.98 g/ml</p>	 <p style="text-align: center;">n = 8, 10, 12, 14, 16, 18</p>

<b>Vancomicina</b>	<b>Estructura química</b>
<p>Fórmula: C<sub>66</sub>H<sub>75</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>24</sub>            Peso molecular: 1486 g/mol            Punto de ebullición: Sin datos            Punto de fusión: Sin datos            Densidad: 1.049 g/ml</p>	