



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS HÍBRIDAS A BASE DE GOMA XANTANA, LIGNINA Y 3-(TRIMETOXISILIL) PROPIL METACRILATO, RETICULADAS MEDIANTE RADIACION GAMMA”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

EDUARDO OWEN TORAL MUÑOZ



CIUDAD DE MEXICO

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: Profesor: SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

VOCAL: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

SECRETARIO: Profesor: ALEJANDRA ORTEGA ARAMBURU

1er. SUPLENTE: Profesor: MIGUEL ANGEL ZUÑIGA PEREZ

2° SUPLENTE: Profesor: LUIS GUILLERMO MORENO ALCANTAR

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Alejandra Ortega Aramburu



SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. LORENA GARCÍA URIOSTEGUI



SUSTENTANTE:

Eduardo Owen Toral Muñoz



Contenido

Introducción.....	1
Objetivo general.....	3
Objetivos particulares.....	3
Hipótesis.....	3
Capítulo 1. Marco Teórico.....	4
1.1. Polímeros.....	4
1.1.1 Polimerización por condensación.....	4
1.1.2 Polimerización por adición.....	5
1.1.3 Clasificación.....	9
1.1.4 Propiedades mecánicas.....	12
1.1.5 Distribución de pesos moleculares.....	12
1.1.6 Cristalinidad.....	15
1.1.7 Resistencia Mecánica.....	16
1.2 Radiación.....	16
1.2.1 Tipos de radiación ionizante.....	17
1.2.2 Interacción de la radiación con la materia.....	20
1.2.3 Fuentes de radiación gamma.....	22
1.2.4 Unidades de la radiación.....	23
1.2.5 Efecto de la radiación en polímeros.....	24
1.3 Polímeros naturales.....	28
1.3.1 Goma xantana.....	30
1.3.2 Lignina.....	31
1.4 Materiales híbridos.....	32
1.4.1 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS).....	33
1.5 Técnicas de Caracterización.....	34
1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo.....	34
1.5.2 Termogravimetría.....	35
1.5.3 Ángulo de contacto.....	37
1.5.4 Microscopía electrónica de barrido.....	38
1.5.5 Microscopía de fuerza atómica.....	40
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	42

2.1	Reactivos	42
2.2	Fuente de Irradiación.....	44
2.3	Preparación de las muestras	44
2.3.1	<i>Disoluciones</i>	45
2.3.2	<i>Películas</i>	45
2.4	Síntesis del material híbrido y purificación	47
2.4.1	<i>Disoluciones</i>	47
2.4.2	<i>Películas</i>	47
2.5	Caracterización fisicoquímica	48
2.5.1	<i>Espectroscopia infrarroja (IR)</i>	48
2.5.2	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	48
2.5.3	<i>Ángulo de contacto</i>	49
2.5.4	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	49
2.5.5	<i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	49
Capítulo 3.	Discusión de Resultados	50
3.1	Entrecruzamiento en disolución	50
3.2	Entrecruzamiento en sólido	52
3.2.1	<i>Películas de GX y TMPS</i>	53
3.2.2	<i>Películas de GX, TMPS y EGDMA</i>	53
3.2.3	<i>Películas de GX, LS y TMPS</i>	54
3.2.4	<i>Películas de GX, LS, TMPS y EGDMA</i>	55
3.3	Caracterización de las películas híbridas	57
3.3.1	<i>Espectroscopia infrarroja (IR)</i>	57
3.3.2	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	66
3.3.3	<i>Ángulo de contacto</i>	72
3.3.4	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	74
3.3.5	<i>Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS)</i>	77
3.3.6	<i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	80
Capítulo 4.	Conclusiones	82
	Bibliografía.	84

Introducción

Los hidrogeles son redes tridimensionales reticuladas de polímeros solubles en agua, los cuales se pueden sintetizar a partir de cualquier polímero o monómero con grupos hidrofílicos, abarcando un amplio rango de composiciones químicas y propiedades físicas.

Pueden hincharse hasta cientos de veces o incluso miles de veces su masa seca en medio acuoso, debido a grupos funcionales tales como -OH, -COOH, -NH₂, -CONH₂, o -SO₃H) entre otros.

El comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en medios acuosos los hace ideales para diversas aplicaciones en biomedicina y biotecnología como sistemas de administración de fármacos, materiales antimicrobianos, productos farmacéuticos, sensores, agricultura, materiales para ingeniería de tejidos, materiales de soporte de catalizador, membranas de separación, etc. Además, los hidrogeles pueden ser sintetizados en una variedad de formas físicas incluyendo macropartículas, nanopartículas, recubrimientos y películas.

Actualmente, los polímeros naturales, también llamados biopolímeros, están siendo estudiados con el fin de obtener hidrogeles de bajo costo, no tóxicos, potencialmente biodegradables y biocompatibles, que pueden ser utilizados en diferentes áreas.

El uso de radiación para la formación y/o modificación de hidrogeles con aplicaciones biotecnológicas tiene algunas ventajas sobre el método químico pues no se utilizan iniciadores o agentes entrecruzantes, los cuales usualmente son tóxicos, las reacciones se llevan a cabo a cualquier temperatura además de que se soluciona el problema de la esterilización de los productos. Adicionalmente, en algunos casos permite establecer una tecnología más simple que la convencional para la obtención de los materiales.

Los materiales híbridos, son una combinación de materiales de distinta naturaleza (orgánica e inorgánica) con propiedades muy superiores a la de sus constituyentes. Se organizan en niveles discretos, dando lugar a materiales con una estructura jerárquica a escala molecular, nanoscópica, microscópica y macroscópica.

Suelen estar compuestos por un material base, llamado matriz, al que se añaden algunos tipos de fibras; la matriz proporciona estabilidad a las fibras, dando solidez al conjunto, y las fibras aportan una mayor flexibilidad; son resistentes a impactos, con tolerancia al daño mejorado.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de películas reticuladas híbridas de goma xantana, lignina y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato por medio de radiación gamma, con y sin agente reticulante (etilenglicol dimetacrilato). Se estudiaron diferentes parámetros para encontrar las condiciones óptimas de síntesis, tales como concentración de los reactivos, dosis de irradiación y medio de reacción.

Las muestras obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas como espectroscopia de infrarrojo (IR-FT), termogravimetría (TGA), ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica (AFM), electrónica de barrido (SEM), y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

Objetivo general

Sintetizar películas entrecruzadas a partir de goma xantana (GX), lignina (LS) y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS), utilizando radiación gamma, con y sin agente reticulante (etilenglicol dimetacrilato, EGDMA), con posibles aplicaciones en el área biotecnológica.

Objetivos particulares

- ❖ Encontrar las condiciones óptimas para entrecruzar el material híbrido mediante radiación gamma en estado sólido.
- ❖ Encontrar las condiciones óptimas para entrecruzar el material híbrido mediante radiación gamma en disolución.
- ❖ Encontrar las condiciones óptimas para entrecruzar el material híbrido mediante radiación gamma, con y sin agente reticulante.
- ❖ Realizar la caracterización de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas (FTIR, TGA, Ángulo de contacto, AFM, SEM y EDS).

Hipótesis

La radiación gamma será un método adecuado para obtener un material híbrido reticulado (hidrogel) compuesto de goma xantana, lignina y TMPS, el cual puede tener potenciales aplicaciones en el área biotecnológica.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas, generalmente orgánicas, formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Los polímeros tienen elevadas masas moleculares, que pueden alcanzar incluso millones de UMAs. Las reacciones a través de las cuales se obtienen los polímeros son llamadas reacciones de polimerización y se llevan a cabo mediante dos mecanismos:

1.1.1 Polimerización por condensación

La polimerización por condensación, también llamada por etapas, se produce por la reacción entre dos monómeros que tienen grupos bifuncionales, y se caracteriza porque el grupo funcional de uno de los monómeros reacciona con el grupo funcional del otro monómero de manera sucesiva para formar primero especies de bajo peso molecular (oligómeros) hasta obtener el polímero [1]. Por lo tanto, es una reacción que debe llevarse hasta muy altas conversiones para obtener pesos moleculares óptimos para aplicaciones industriales.

Cada vez que se unen ambos monómeros, se pierde una molécula pequeña, generalmente agua o ácido clorhídrico. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto del peso molecular del monómero.

Este mecanismo tiene como desventaja que, si está presente alguna impureza monofuncional, su reacción limitará el peso molecular haciendo inactivo un extremo de la cadena. Además, el peso molecular obtenido es bajo por las razones explicadas anteriormente.

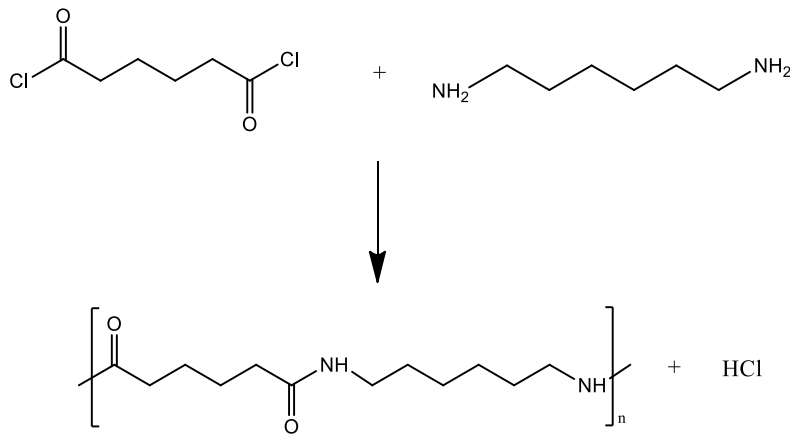


Figura 1.1 Reacción de condensación para obtener nylon 6,6.

1.1.2 Polimerización por adición

La polimerización por adición, también llamada en cadena, se da cuando existe una reacción química entre monómeros que tienen dobles enlaces (C=C) en su estructura. La reacción involucra la adición sucesiva de los monómeros a una forma activa, es por ello que se requiere de un iniciador para comenzar la reacción. Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante tres vías: radicales libres, catiónica y aniónica. Una vez iniciada la reacción, el peso molecular crece rápidamente y la cantidad de monómero va disminuyendo.

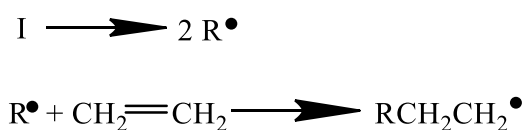
1.1.2.1 Radicales libres

La polimerización por radicales libres es un método por el que un polímero se forma mediante la adición sucesiva de unidades monoméricas gracias a la elevada reactividad de los radicales libres. Los radicales pueden formarse por medio de diferentes mecanismos que implican generalmente moléculas iniciadoras [1]. Después de su generación, la propagación de los radicales libres añade unidades de monómero a la cadena polimérica, por lo que el crecimiento de esta es constante, hasta que se lleva a cabo una reacción de terminación donde los

radicales se recombinan y el crecimiento de la cadena se detiene. Las tres etapas involucradas son:

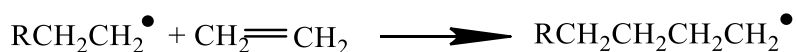
Iniciación

La iniciación consiste en descomponer una molécula de iniciador para generar las especies activas (radicales libres) que se encargarán de adicionarse al doble enlace del monómero, produciendo una nueva especie activa para continuar la reacción. Por tanto, la iniciación tiene dos pasos: en el primero, las especies activas se crean a partir del iniciador; mientras que, en el segundo, estas especies se transfieren a los monómeros presentes.



Propagación

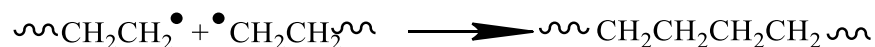
En este paso, la cadena iniciada aumenta su longitud a través de la adición sucesiva de más moléculas monoméricas, lo cual genera un crecimiento rápido de la cadena de polímero, formando una gran macromolécula casi inmediatamente. Una vez que una cadena se ha iniciado, se propaga hasta que no haya más monómero o hasta que se produzca el paso de terminación.



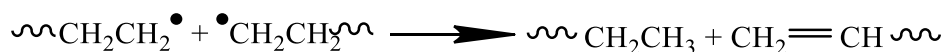
Terminación

La terminación es el paso en el cual una cadena de polímero activada se une a otra para finalmente dar una cadena inactiva. Esta terminación se puede llevar a cabo de dos formas:

Terminación por Combinación: Los extremos de diferentes cadenas en crecimiento se combinan para formar una cadena más larga pero que ya no tiene la posibilidad de seguir creciendo pues no contiene radicales o especies reactivas. Uno puede determinar si este modo de terminación se está llevando a cabo monitoreando el peso molecular de las especies de propagación ya que la combinación dará como resultado un aumento del peso molecular de las cadenas poliméricas.



Terminación por Desproporción: Un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena puede ser abstraído por un radical, produciendo una cadena de polímero con un grupo terminal insaturado y otra cadena con un grupo terminal saturado.



Esta reacción procede a partir del extremo de una cadena reactiva y continua hasta que algunas de las terminaciones arriba señaladas vuelven inactiva la cadena.

1.1.2.2 Catiónica

Los iniciadores de la polimerización catiónica son reactivos electrofílicos que se incorporan al monómero para formar un ión positivo o carbocatión. Los iniciadores catiónicos pueden ser ácidos fuertes o compuestos del tipo de los catalizadores de Friedel-Crafts. En la mayor parte de las polimerizaciones catiónicas se necesita un co-catalizador o promotor, que ayuda a que la separación de cargas se realice.

Entre el iniciador y el promotor se forma un ácido complejo, el protón procedente del ácido es la especie electrofílica que se adiciona al monómero. Los carbocationes que se forman como especies intermedias no existen como especies libres, ya que están asociados con la parte aniónica o contraión del reactivo durante todas las etapas de la polimerización.

En la etapa de propagación, el carbocatión que se ha formado en la etapa anterior se va adicionando a las moléculas del monómero.

Finalmente, en la etapa de terminación hay una pérdida de un protón por parte de la macromolécula. De esta manera se obtiene el polímero, y se recupera el catalizador.

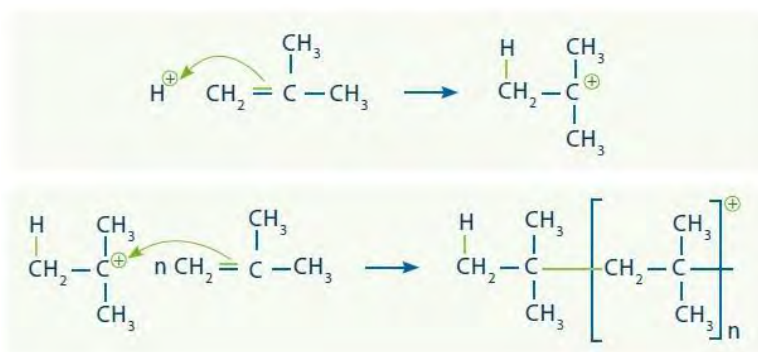


Figura 1.2 Esquema de polimerización catiónica.

1.1.2.3 Aniónica

Los iniciadores de la polimerización aniónica son reactivos nucleofílicos, que se incorporan al monómero para dar un carbanión. Los iniciadores aniónicos son especies afines por los centros de baja densidad electrónica, entre estos se encuentran las bases con los metales alcalinos como Li, Na, K.

En la etapa de iniciación ocurre la interacción entre una base y un metal alcalino generando una especie nucleofílica (carbanión).

En la etapa de propagación, el carbanión formado anteriormente, se va adicionando a las moléculas del monómero.

El crecimiento de la cadena puede terminar tomando un protón del disolvente empleado.

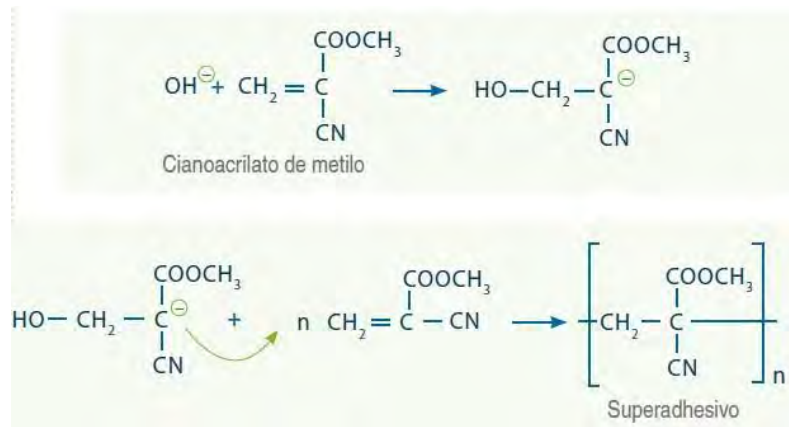


Figura 1.3 Esquema de polimerización aniónica.

1.1.3 Clasificación

Existen muchas maneras de clasificar a los polímeros, entre las más comunes se encuentra su origen, el cual se divide en tres tipos:

1.1.3.1 Origen

Polímeros naturales. Son aquellos que están presentes en la naturaleza. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc.

Polímeros semisintéticos. Son aquellos que se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.

Polímeros sintéticos. Son aquellos que se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

1.1.3.2 Composición

En el caso de que el polímero contenga un sólo tipo de monómero se denomina homopolímero. Es decir, las cadenas poliméricas están compuestas por solamente una unidad repetitiva (A).



Si el polímero contiene dos o más monómeros diferentes se llama copolímero. Los monómeros que conforman el copolímero se pueden acomodar a lo largo de la cadena polimérica en diferentes arreglos espaciales [1]:

- Copolímero alternante: los monómeros A y B se alternan a lo largo de la cadena.



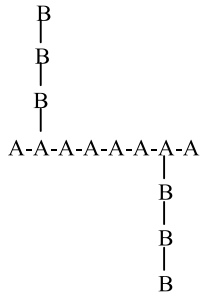
- Copolímero en bloque: el monómero A forma un bloque de la cadena, seguido por un bloque del monómero B, y así sucesivamente.



- Copolímero aleatorio: la disposición de los monómeros A y B a lo largo de la cadena polimérica no tiene un orden específico.



- Copolímero de injerto: la cadena principal está conformada por un tipo de monómero (A), mientras las cadenas laterales están compuestas por un tipo diferente de monómero (B).



1.1.3.3 Comportamiento Térmico

Termoplásticos: Son aquellos que al aplicarles calor se funden o se vuelven suaves, y se pueden volver a moldear. Es decir, son polímeros no reticulados.

Es posible realizar este ciclo de calentamiento–enfriamiento varias veces sin que el polímero sufra daños significativos. Algunos ejemplos son: el polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamidas, etc.

Termofijos: Son referidos a polímeros reticulados, por lo que presentan una alta estabilidad dimensional y a la temperatura. Además, al calentarlos no se funden, sino que se descomponen químicamente (degradan irreversiblemente). La baquelita, el policloruro de vinilo (PVC), el caucho vulcanizado, son ejemplos de polímeros termofijos.

1.1.3.4 Estructura

Por otra parte, los polímeros pueden ser lineales, formados por cadenas poliméricas en forma lineal, o bien polímeros ramificados, donde las cadenas presentan puntos de ramificación de los que se desprenden cadenas laterales. También tenemos los llamados polímeros reticulados, los cuales se forman por la unión de diferentes cadenas poliméricas para formar una red tridimensional (Figura 1.4).



Figura 1.4 Estructuras de los polímeros (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada.

1.1.4 Propiedades mecánicas

Muchas de las propiedades de los polímeros como son la resistencia mecánica, la elasticidad, la temperatura de fusión, entre otras, dependen principalmente del peso molecular y la estructura química de este. Estas propiedades están relacionadas con la atracción que se produce entre las cadenas poliméricas, producidas por las diferentes fuerzas intermoleculares. Si el polímero no tiene fuerzas intermoleculares fuertes, necesitará un alto peso molecular para tener buenas propiedades mecánicas; en caso contrario, si el polímero presentara fuerzas intermoleculares fuertes podría tener un peso molecular moderado y aun así conservar buenas propiedades mecánicas. Por ejemplo, el polietileno de peso molecular entre 1000 y 5000 es un sólido céreo que adquiere propiedades útiles como plástico sólo cuando su peso molecular supera los 10,000. Otro ejemplo es el nylon, que cuando tiene un peso molecular entre 1000-2000 es un sólido frágil, mientras que a pesos moleculares elevados es altamente tenaz.

1.1.5 Distribución de pesos moleculares

En el caso de los polímeros se tiene un fenómeno que no se encuentra en las moléculas de bajo peso molecular y es que el tamaño de las cadenas no es el

mismo, es decir, en un polímero siempre existe una distribución de pesos moleculares ya que está compuesto de cadenas de diferente tamaño.

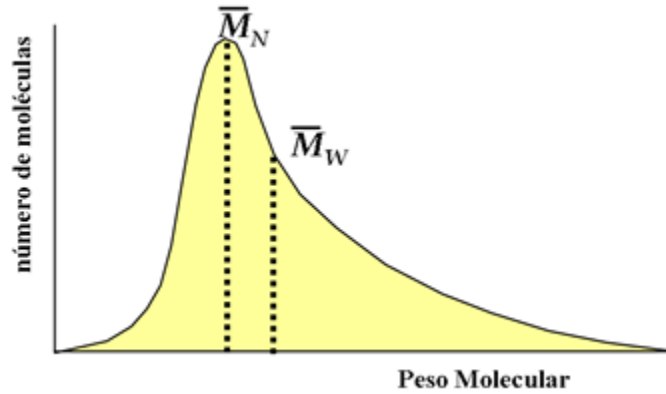


Figura 1.5 Distribución de pesos moleculares en un polímero.

Por lo tanto, cuando se habla de peso molecular de un polímero, en realidad se refiere a un valor promedio. Debido a esto, el peso molecular se puede definir de diferentes maneras. Los valores promedios más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son el promedio en número (M_n) y el promedio en peso (M_w).

Peso molecular promedio en número (M_n)

Este valor corresponde a una medición del peso molecular tomando en cuenta solamente la frecuencia de las cadenas con un determinado peso molecular. Se puede definir como el peso total de las moléculas dividido entre el número total de moléculas [2]

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Donde M_i es el peso molecular de una cadena de tamaño i y N_i es el número de cadenas con un peso molecular específico.

El peso molecular promedio en número se puede determinar mediante métodos coligativos en disoluciones muy diluidas, esto incluye osmometría, crioscopia y ebulloscopia.

Peso molecular promedio en peso (M_w)

Este valor promedio está basado en que las cadenas más grandes contribuyen en mayor medida a la masa total del polímero que las cadenas más pequeñas. Por tanto, este promedio es más dependiente del número de cadenas más largas en comparación con el peso molecular promedio en número, que sólo depende del número total de cadenas [2].

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

El peso molecular promedio en peso se determina mediante métodos que son sensibles al tamaño molecular como es la técnica de dispersión de luz o la cromatografía de permeación en gel.

La relación entre M_w y M_n se utiliza frecuentemente como medida de la heterogeneidad de la distribución del peso molecular de un polímero y se conoce como índice de polidispersidad (PDI). Esta relación tiene un valor de 1 para polímeros monodispersos ($M_w=M_n$), aumentando dicho valor cuando se hace más ancha la distribución. El índice de polidispersidad varía dependiendo del tipo de polimerización, pues los polímeros obtenidos por condensación muestran un PDI entre 1 y 2. En cambio los polímeros sintetizados por una polimerización por radicales libres convencional, los valores de PDI llegan a valores tan altos como 25.

1.1.6 Cristalinidad

Cuando un polímero tiene una estructura muy estereoregular, no presenta ramificaciones voluminosas, o contiene grupos altamente polares que dan lugar a interacciones dipolo-dipolo, se dice que existe la cristalinidad. Esto es debido a que las cadenas se pueden acomodar para formar una estructura ordenada. Sin embargo, ningún polímero es completamente cristalino [2] ya que el acomodo de las cadenas no es perfecto y presenta regiones sin orden (cadenas desordenadas). Por lo tanto, los términos cristalino y amorfo se usan para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente.

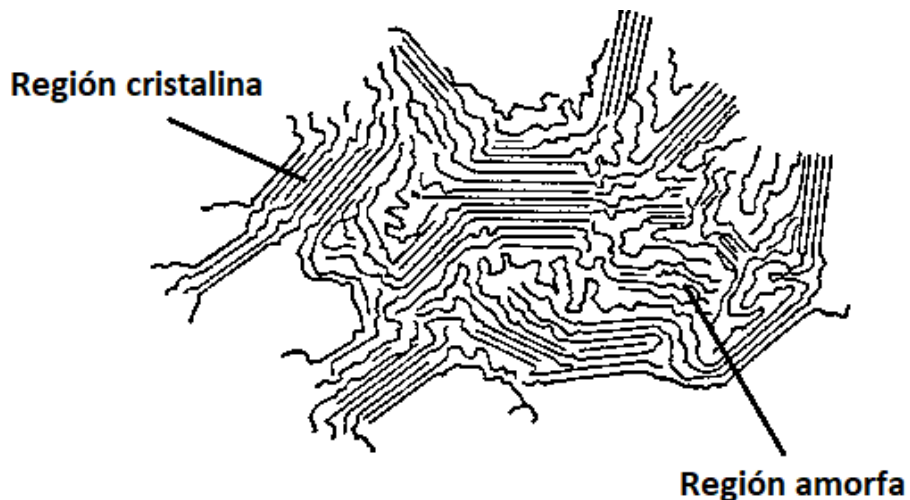


Figura 1.6 Región amorfa y cristalina en un polímero.

Los polímeros pueden ser completamente amorfos o semicristalinos, dependiendo de las condiciones de síntesis. La región cristalina hace que los polímeros sean duros y quebradizos, les otorga una mayor estabilidad a ataques químicos y los hace difíciles de disolver. Por otro lado, las regiones amorfas le confieren flexibilidad al polímero, es decir, la habilidad de poder deformarse sin romperse. Las principales transiciones térmicas asociadas a estas dos regiones son la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g), respectivamente.

Temperatura de transición vítrea (T_g): Es la temperatura a la cual un polímero pasa de un estado sólido quebradizo o vítreo a un estado flexible. Es la temperatura a la que los segmentos principales de cadenas poliméricas adquieren cierta libertad de movimiento [2].

Temperatura de cristalización (T_c): Es aquella que se efectúa cuando un polímero alcanza la temperatura adecuada ganando la suficiente energía para adoptar una disposición sumamente ordenada, que son los cristales. Existe por encima de la temperatura de transición vítrea [2].

Temperatura de fusión (T_m): Temperatura a la cual un polímero pasa del estado sólido al estado líquido [2].

1.1.7 Resistencia Mecánica

Es una propiedad característica de los materiales, que se define como la fuerza aplicada a un material dividida por el área de este. Existen diferentes tipos de resistencia tales como resistencia a la tensión, resistencia a la flexión, resistencia a la torsión, resistencia a la compresión, etc. Sus unidades son N/cm^2 , Megapascales (MPa) o Gigapascales (GPa). Cuando se realiza una modificación química a un polímero, su resistencia mecánica cambia dependiendo de las características.

1.2 Radiación

La energía radiante es una de las formas más abundantes de energía disponible para la humanidad. La luz solar dada por la naturaleza es un ejemplo de este tipo de radiación, la cual es esencial para muchas formas de vida y su desarrollo. Algunas sustancias naturales, tales como elementos radiactivos, generan también este tipo de radiación que puede ser destructiva para la vida, pero cuando es aprovechada, puede ser utilizada para aplicaciones médicas e industriales [3].

La radiación propagada en forma de ondas (rayos UV, rayos gamma, rayos X, etc.) se llama radiación electromagnética, mientras que la radiación corpuscular es la radiación transmitida en forma de partículas subatómicas (partículas α , partículas β , neutrones, etc.) que se mueven a gran velocidad, con apreciable transporte de energía.

Si la radiación transporta energía suficiente como para provocar ionización en el medio que atraviesa, se dice que es una radiación ionizante. En caso contrario se habla de radiación no ionizante. El carácter ionizante o no ionizante de la radiación es independiente de su naturaleza corpuscular u ondulatoria.

Son radiaciones ionizantes los rayos X, rayos γ , partículas α y una parte del espectro de radiación UV, entre otros. Por otro lado, las ondas de radio, TV o de telefonía móvil, son algunos ejemplos de radiaciones no ionizantes.

1.2.1 Tipos de radiación ionizante

La radiación ionizante puede provenir de partículas cargadas o partículas neutras. Entre las primeras se encuentran las partículas α y partículas β ; mientras que en las segundas está la radiación gamma.

Es conveniente destacar que las partículas con carga eléctrica interactúan en forma directa con el medio a través de fuerzas Coulombianas; por lo tanto, el alcance de propagación es pobre. En las partículas neutras, el alcance es mucho mayor ya que no interactúa con la materia debido a que el haz de fotones es absorbido o dispersado en un sólo evento.

1.2.1.1 Partículas α .

Las partículas (α) son núcleos de helio completamente ionizados, es decir, sin su capa de electrones. Estos núcleos están formados por dos protones y dos neutrones, su carga eléctrica es positiva (+2), son desviados por campos eléctricos y magnéticos mientras que su masa es de 4 uma.

Se generan habitualmente en reacciones nucleares o desintegración radiactiva de otros núclidos que se transmutan en elementos más ligeros mediante la emisión de dichas partículas. Su capacidad de penetración es pequeña; en la atmósfera pierden rápidamente su energía cinética, porque interactúan fuertemente con otras moléculas debido a su gran masa y carga eléctrica, generando una cantidad considerable de iones por centímetro de longitud recorrida. En general al incidir sobre un sólido, este lo detiene fácilmente. Una lámina de aluminio de 0.1 mm de grosor las frena totalmente e impide su paso, pero ionizan fuertemente la materia en la que inciden. Tiene una carga de 3.2×10^{-19} C, y una masa de 6.68×10^{-27} kg.

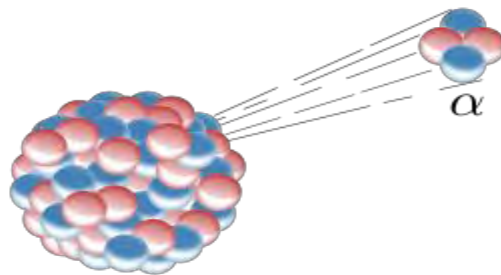


Figura 1.7 Representación de una partícula α .

1.2.1.2 Partículas β

Una partícula β es un electrón que sale despedido de un núcleo atómico a gran velocidad. Por la ley de Fajans, si un átomo emite una partícula beta, su carga eléctrica aumenta en una unidad positiva y el número de masa no varía.

Cabe destacar que el electrón emitido proviene del núcleo del átomo y no de un orbital de éste. Las partículas β tienen carga negativa y son desviadas por campos eléctricos y magnéticos. A pesar de que tienen menor energía que las partículas α , las partículas β son 100 veces más penetrantes, así para detenerlas se necesitaría una lámina de aluminio de 5 mm.

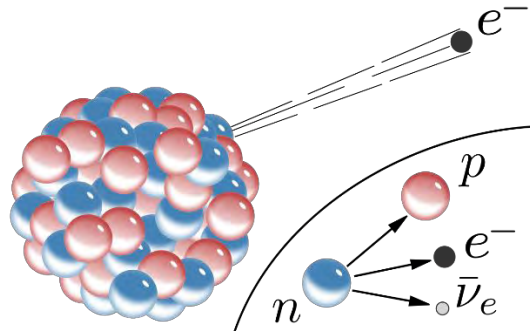


Figura 1.8 Representación de una partícula β .

1.2.1.3 Radiación gamma

La radiación o rayos gamma (γ) es un tipo de radiación electromagnética que está constituida por fotones, producida generalmente por elementos radiactivos o por procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón. También se genera en fenómenos astrofísicos de gran tamaño.

Debido a las altas energías que poseen, los rayos gamma constituyen un tipo de radiación ionizante con un gran poder de penetración, superando por mucho a la radiación alfa y la beta. Pueden causar grave daño al núcleo de las células, por lo cual se usan para esterilizar equipos médicos y alimentos.

La energía de esta naturaleza se mide en Megaelectronvolts (MeV), el cual corresponde a fotones gamma de longitudes de onda inferiores a 10^{-11} m o a frecuencias superiores a 10^{19} Hz.

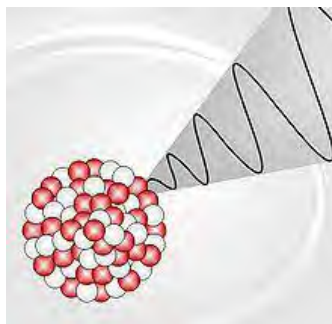


Figura 1.9 Representación de los rayos gamma.

1.2.2 Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación interactúa con la materia, una cierta cantidad de energía es transferida, produciendo un efecto sobre los átomos que la constituyen. Los efectos más comunes producidos por la interacción de la radiación con la materia son la excitación y la ionización, según el tipo de radiación y la cantidad de energía disipada. La radiación electromagnética interactúa con la materia principalmente de tres maneras: Efecto Fotoeléctrico, Efecto Compton y Producción de pares.

Efecto Fotoeléctrico. Se lleva a cabo cuando un fotón interactúa con un electrón del material, transfiriéndole toda su energía, desapareciendo el fotón original por absorción. El electrón adquiere toda la energía del fotón en forma de energía cinética, el cual puede tener suficiente energía para expulsarlo del átomo (fotoelectrón). La energía cinética resultante del fotoelectrón es igual a la energía del fotón gamma incidente menos la energía de enlace del electrón. Si el lugar vacante es ocupado por un electrón proveniente de las capas orbitales exteriores, se puede liberar la energía sobrante en forma de rayos X o un electrón de baja energía, conocido como electrón Auger. Este proceso es el que predomina con radiaciones de baja energía (<0.1 MeV) y en materiales absorbentes con alto número atómico [4].

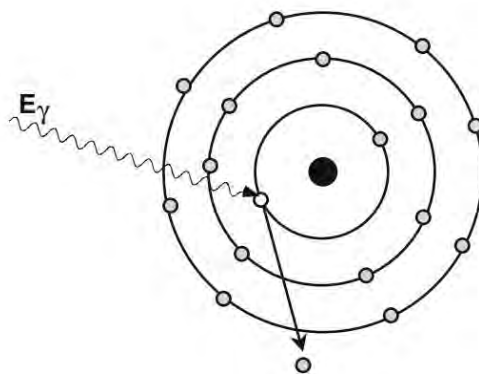


Figura 1.10 Efecto fotoeléctrico.

Efecto Compton. Esta interacción se produce cuando un fotón que incide sobre un electrón provoca la expulsión de este. La energía restante del fotón original emite un nuevo fotón de menor energía con diferente dirección a la del fotón original. El fotón desviado puede sufrir varias colisiones antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico [5]. Este efecto es el que predomina en los materiales compuestos de carbono.

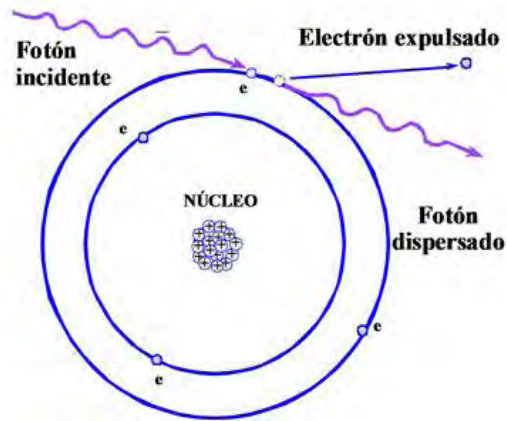


Figura 1.11 Efecto Compton.

Producción de pares. El proceso de creación de pares involucra la transformación de un fotón en un par electrón-positrón. El fotón incide sobre un núcleo atómico generando dicho par, necesitando una energía de al menos 1.022 MeV. Si la energía del fotón original es mayor, el excedente se lo reparten el electrón y el positrón como energía cinética, pudiendo ionizar el material; posteriormente a la creación del par, ambas partículas se comportan como partículas β , interactuando en forma directa con la materia.

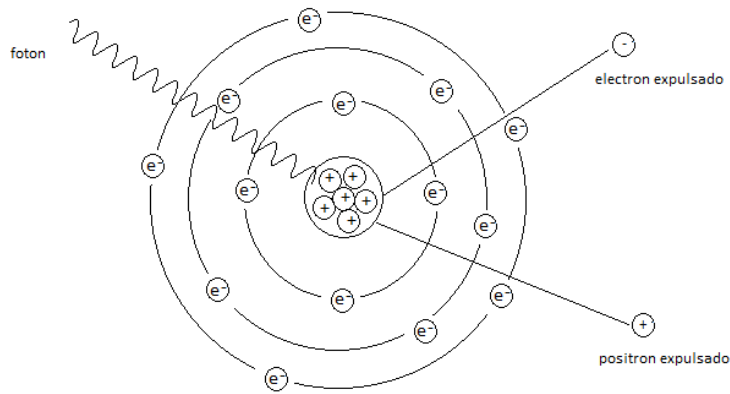


Figura 1.12 Creación de pares.

1.2.3 Fuentes de radiación gamma

Las fuentes de radiación que son ampliamente usadas para estudios de investigación y para aplicaciones industriales incluyen los radioisótopos de ^{60}Co y ^{137}Cs , los cuales tienen vidas medias de 5.3 y 30 años, respectivamente [3].

El ^{60}Co se obtiene bombardeando el ^{59}Co con una fuente de neutrones. Este isotopo radiactivo decae por desintegración beta a ^{60}Ni . En el proceso de desintegración, el ^{60}Co emite una partícula beta con una energía de 315 keV y luego el núcleo excitado de ^{60}Ni emite dos rayos gamma con energías de 1,17 y 1,33 MeV, respectivamente.

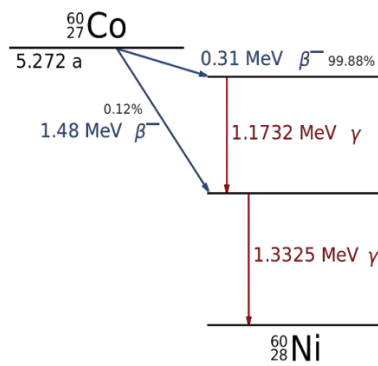


Figura 1.13 Desintegración de ^{60}Co .

Por otra parte, el Cesio-137 es un isótopo radiactivo del cesio que se produce principalmente como subproducto de la fisión nuclear del ^{235}U , y decae emitiendo partículas beta y rayos gamma de 0.6 MeV.

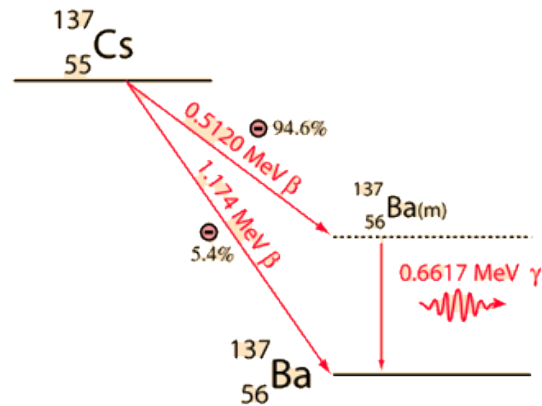


Figura 1.14 Desintegración de ^{137}Cs .

Actualmente la fuente de radiación de ^{60}Co es la más usada debido a su método de fácil producción, insolubilidad en agua, y la alta energía de los rayos gamma emitidos.

1.2.4 Unidades de la radiación

La actividad de un radionúclido se mide en Bequerel (Bq), que está definido como 1 desintegración por segundo; mientras que el Curie (Ci) es la radiactividad equivalente que emite 1 g de Radio ($\text{Ci}=3.7\times 10^{10}\text{ Bq}$) [3]. En cambio, la radiación de exposición se mide en Roentgen (R), el cual se define como la cantidad de radiación necesaria para ionizar el aire a condiciones estándar, y de la que resulta una carga eléctrica de $2.58\times 10^{-4}\text{ Coloumbs/ kg}$ [6].

Cualquier tipo de radiación al interaccionar con un material, le cede una determinada cantidad de energía. La energía cedida por la radiación ionizante al interaccionar con un material se le llama dosis absorbida, la cual se define como la cantidad de energía absorbida por unidad de masa. Su unidad en el Sistema

Internacional de Unidades es el *Gray (Gy)*, y equivalente a 1 Joule de energía absorbida por un kilogramo de material. De manera más práctica $1\text{kGy} = 1\text{ J/g}$ [3].

1.2.5 Efecto de la radiación en polímeros

La radiación puede iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos, por lo que su uso ha llegado a gran escala para varios procesos industriales.

Los procesos basados en radiación tienen muchas ventajas sobre otros métodos convencionales. Para un proceso de polimerización por radiación, la etapa de iniciación difiere de la iniciación química, ya que no se requieren catalizadores o aditivos para iniciar la reacción [6], pues es la misma radiación la que genera las especies reactivas (radicales libres) que inician la polimerización. Este proceso no depende de la temperatura, no requiere aditivos para iniciar la reacción, se puede llevar a cabo en cualquier estado físico de la materia y se puede controlar fácilmente.

La aplicación de radiación sobre polímeros puede ser empleada en varios sectores industriales, tales como el biomédico, textil, eléctrico, tecnología de membranas, cemento, recubrimientos, artículos de caucho, neumáticos y ruedas, espuma, calzado, entre otros.

Cuando los polímeros son sometidos a radiación ionizante, pueden sufrir dos procesos: Degradación y reticulación o entrecruzamiento [7].

1.2.5.1 Degradación

Es el proceso en el cual se da la ruptura de los enlaces presentes en la cadena polimérica, generando especies de menor peso molecular. Este proceso predomina cuando no existen hidrógenos en la cadena polimérica. Esto genera que disminuya el peso molecular promedio del polímero.

Sin embargo, el mecanismo de degradación procede de manera indirecta cuando se tiene oxígeno presente. Los radicales libres poliméricos son generados por

radicales libres del disolvente, los cuales son formados por radiación. La adición de oxígeno con los radicales libres poliméricos forman peróxidos, los cuales al descomponerse forman moléculas más pequeñas.

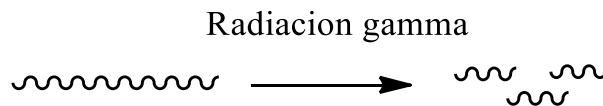


Figura 1.15 Representación esquemática del proceso de degradación de un polímero.

1.2.5.2 Reticulación o Entrecruzamiento

La reticulación o entrecruzamiento es una reacción química mediante la cual las cadenas poliméricas se unen entre sí para formar estructuras tridimensionales (geles), que dan como resultado un material con mayor rigidez ya que los movimientos de relajación se encuentran impedidos, además estos materiales poliméricos ya no pueden disolverse. Este tipo de reticulación es del tipo químico pues las cadenas poliméricas se unen entre sí mediante enlaces covalentes, dando como resultado un entrecruzamiento permanente, por lo que su ruptura implicaría la degradación del material. La reticulación química se puede realizar por medio de agentes entrecruzantes o radiación. Un agente entrecruzante es una especie química que forma puentes de unión entre las moléculas de los monómeros o polímeros, para formar una red entrecruzada.

Por otro lado, el mecanismo de reticulación obtenido por radiación involucra la ruptura de un enlace C-H de la cadena de polímero para formar un radical. Cuando uno de estos radicales se encuentra con el radical formado en otra cadena polimérica, se unen covalentemente y forman un punto de entrecruzamiento [7]. El efecto general del reticulamiento es que el peso molecular promedio se incrementa con la dosis de radiación, dando lugar primero a ramificaciones entre las cadenas y posteriormente forman una red polimérica tridimensional. Este proceso tiene la ventaja sobre otros métodos de reticulación

ya que puede realizarse a temperatura ambiente y sin utilizar agentes reticulantes tóxicos los cuales son difíciles de eliminar.

La reticulación es la causante de que el polímero se vuelva insoluble y que presente hinchamiento en presencia de algunos disolventes; el grado de hinchamiento depende de la densidad de reticulamiento y de la afinidad de las moléculas con el disolvente en cuestión.

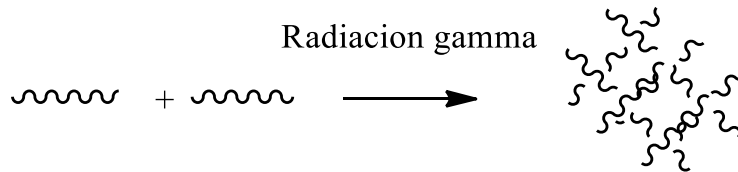


Figura 1.16 Representación esquemática del proceso de reticulación de un polímero.

1.2.5.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes tridimensionales y reticuladas de polímeros hidrofílicos, los cuales se pueden sintetizar a partir de cualquier polímero o monómero con grupos polares en su estructura, abarcando un amplio rango de composiciones químicas y propiedades físicas. Además, pueden ser obtenidos en una gran variedad de formas físicas incluyendo macro o nano partículas, recubrimientos y películas. Debido a su hidrofílicidad, tienen la capacidad de hincharse por la interacción con un medio acuoso.

Los hidrogeles son capaces de absorber grandes cantidades de agua o fluidos biológicos [8], pueden hincharse hasta cientos de veces o incluso miles de veces su masa seca debido a grupos funcionales tales como OH, -COOH, -NH₂, -CONH₂, o -SO₃H, entre otros [9].

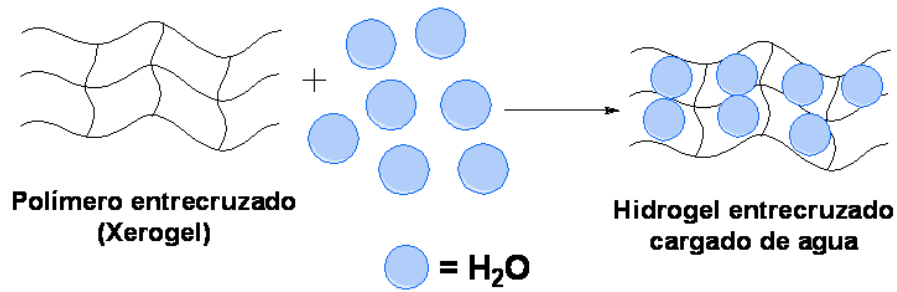


Figura 1.17 Estructura de un hidrogel.

El comportamiento de los hidrogeles en medios acuosos los hace útiles en aplicaciones como sistemas de administración de fármacos, materiales antimicrobianos, productos farmacéuticos, sensores, agricultura, matrices para ingeniería de tejidos, materiales de soporte del catalizador, separaciones, inmovilización y tecnologías ambientales [9].

El uso de los hidrogeles para aplicaciones biomédicas data de los años sesenta cuando Wichterle y Lim [8] sintetizaron un polímero hidrofílico, basado en el 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), reticulado con etilenglicol dimetacrilato (EGDMA). A pesar de algunos problemas tecnológicos, el PHEMA sigue siendo utilizado como un material biocompatible, es el componente principal de los lentes de contacto, pero también en muchos otros dispositivos médicos.

Otro de los hidrogeles más utilizados es el polivinilalcohol (PVA), aplicado bajo el nombre comercial de Ivalon. La reticulación es realizada con formaldehído y el material resultante es resistente a las temperaturas de esterilización (autoclave). Sin embargo, la reacción del tejido al implante es viable al principio, pero después de un tiempo prolongado causa encogimiento y calcificación. Aún con este inconveniente, su aplicación es reportada como exitosa en cirugía plástica o como hueso e implantes de post-nucleación [10].

Tabla 1.1 Aplicación de hidrogeles.

Tipo de hidrogel	Aplicación
Almidón/Lignina (palma de aceite)	Películas de embalaje de alimentos
Almidón	Sistema de liberación de metronidazol en condiciones simuladas tanto en condiciones de pH gástrico e intestinal.
Polisacáridos	Acondicionadores de suelo, y portador de nutrientes
Acrilato de PEG, Derivados del alcohol polivinílico, Polisacáridos modificados	Como barrera de tejido, Depósitos locales de administración de fármacos, Portadores celulares, y Reemplazo tisular
p(AAm-co-NASA)	Retención de cromatos, Compuestos aromáticos, y Colorantes

1.3 Polímeros naturales

Los polímeros naturales son aquellos que se encuentran en la naturaleza como son la celulosa, el algodón, el caucho, entre muchos otros. El cuerpo humano contiene muchos polímeros naturales, tales como proteínas y ácidos nucleicos, estos últimos son responsables de las características genéticas de cada individuo, así como el ARN y el ADN, vitales en genes y en los procesos de la vida [11].

Otros polímeros naturales son los polisacáridos y los polipéptidos como la seda, la queratina y el cabello.

Tabla 1.2 Ejemplos de polímeros naturales.

Polímero natural	Características
Celulosa	Principal componente de las plantas y los árboles. Constituye la materia prima del papel y de los tejidos de fibras naturales. También se utiliza en la fabricación de explosivos, y barnices, se utiliza como aislante térmico y acústico, como producto derivado del papel reciclado triturado [12].
Quitina	Forma parte de las paredes celulares de los hongos y del resistente exoesqueleto de los artrópodos. Es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Es usada como agente floculante para tratamiento de agua, curar heridas, como espesante y estabilizador en alimentos y medicamentos, etc. [13]
Almidón	Es el glúcido de reserva de la mayoría de los vegetales. Gran parte de las propiedades de la harina y de los productos de panadería y repostería pueden explicarse conociendo las características del almidón [14].
Seda	Es una fibra natural formada por proteínas producida por varios grupos de animales artrópodos, como las arañas y varios tipos de insectos. Se emplea en la industrial textil [15].

1.3.1 Goma xantana

La goma xantana es un polisacárido natural y un biopolímero industrial importante. El polisacárido B-1459, o goma de xantano, es producido por la bacteria *Xanthomonas campestris* (NRRL B-1459) [16].

El aspecto físico de la goma xantana es el de un polvo color crema que se disuelve en agua caliente o fría produciendo disoluciones de viscosidad relativamente alta a concentraciones muy bajas. Las disoluciones son estables en un amplio rango de pH, concentración y temperaturas. Estas características son muy favorables para la economía de operaciones donde se le usa como espesante.

Las propiedades toxicológicas y de seguridad de la goma xantana para aplicaciones alimentarias y farmacéuticas han sido ampliamente investigadas. No es tóxica, no es sensibilizante y no causa irritación en la piel o los ojos.

La goma xantana se agrega a algunos alimentos para controlar la reología del producto final; en la industria farmacéutica y cosmética se usa como agente emulsificante, en tanto que, para las aplicaciones agrícolas, es utilizado como agente de suspensión o espesante. Su estructura está formada por dos unidades de glucosa, dos de manosa, y una de ácido glucurónico.

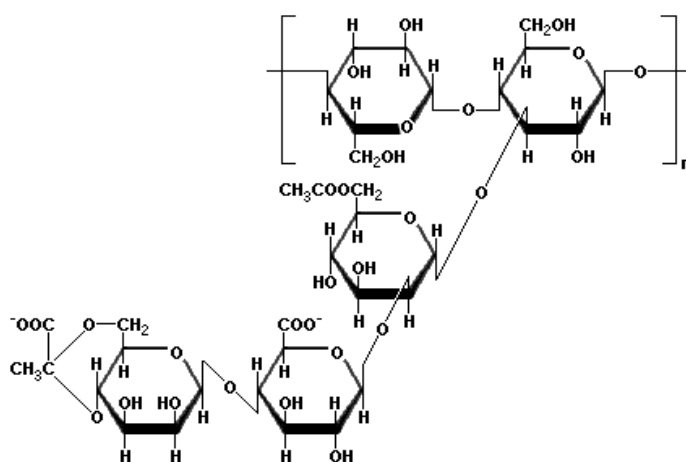


Figura 1.18 Estructura de la Goma xantana.

1.3.2 Lignina

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y, junto con la celulosa y la hemicelulosa, conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los rangos más comúnmente encontrados son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% [17].

La lignina está presente en todas las plantas vasculares, y al igual que muchos de los componentes de la biomasa, se forma mediante la reacción de fotosíntesis.

Las ligninas tienen estructuras complejas, pero están compuestas principalmente de tres unidades de fenil-propano básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.

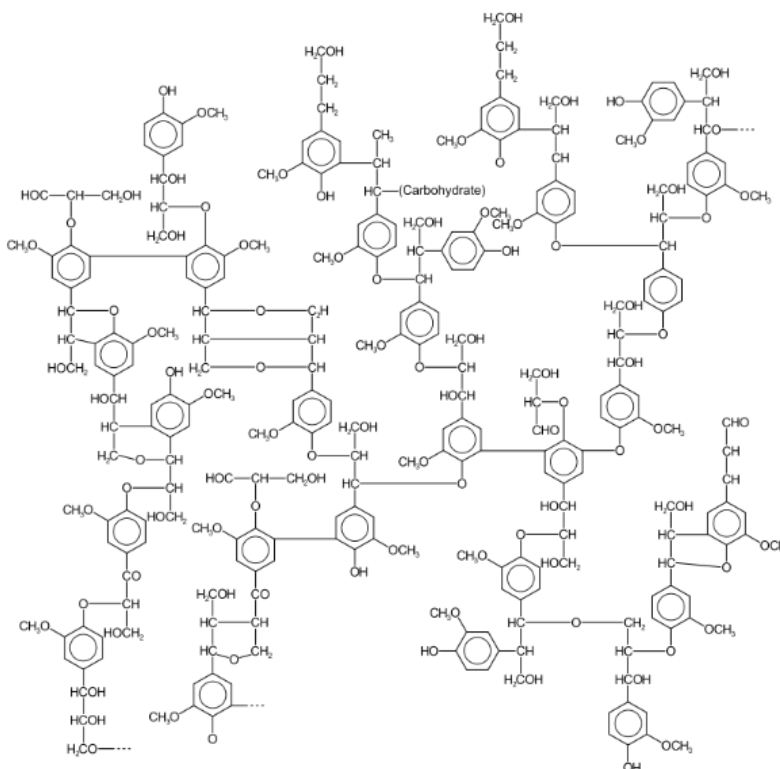


Figura 1.19 Estructura de la Lignina.

La industria papelera produce enormes cantidades de lignina cada año; alrededor del 98% de este material se quema directamente en las mismas fábricas en una etapa de recuperación de energía.

Sin embargo, la lignina puede tener aplicaciones directas, como las presentadas por los lignosulfonatos, compuestos no peligrosos que poseen aplicaciones como dispersantes de pesticidas, emulsificantes y secuestradores de metales pesados. Además, puede ser utilizada como copolímero para incorporarse en resinas tipo fenol-formaldehído, polímeros tipo poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. Así también, la lignina puede modificarse químicamente (fenolización, dimetilación, etc.) y formar parte en formulaciones para mejorar las propiedades de desempeño de resinas o adhesivos.

1.4 Materiales híbridos

La combinación de materiales de distinta naturaleza (orgánica e inorgánica) da lugar a los llamados materiales híbridos, con propiedades muy superiores a la de sus constituyentes. Se organizan en niveles discretos (moleculares), dando lugar a materiales con una estructura jerárquica a escala nanoscópica, microscópica y macroscópica [18].

Suelen estar compuestos por un material base, llamado matriz, al que se añaden algunos tipos de fibras; la matriz proporciona estabilidad a las fibras, dando solidez al conjunto, y las fibras aportan una mayor flexibilidad.



Figura 1.20 Ejemplo de una matriz polimérica y una fibra para la elaboración de un material híbrido, fibra de carbono (izquierda) y kevlar (derecha).

Una de las técnicas de procesamiento más empleadas en la obtención de los híbridos (orgánico-inorgánicos) es el método de sol-gel. Este es un método muy flexible que permite procesar estos materiales a temperatura ambiente, esta característica es muy importante cuando se emplean polímeros. Además, es una técnica de bajo costo, ya que no se requieren equipos sofisticados para su utilización; así mismo pueden obtenerse productos en forma de películas, monolitos o polvos de alta pureza.

Estos materiales son ampliamente utilizados en la industria de la construcción naval, para cascos y superestructuras de barcos, en la automovilística para construcción de carrocerías. En el terreno aeronáutico su utilidad se reduce a zonas que no soporten altas temperaturas. En elementos estructurales que deban soportar elevadas temperaturas o a los que se requieran esfuerzos estructurales importantes, este tipo de materiales requieren fibras de mayor consistencia que la fibra de vidrio. Por ejemplo, se usan fibras de grafito en conjunto con un polímero matriz para otorgarle mayor resistencia a la temperatura. Los materiales híbridos además tienen muchas aplicaciones, entre las que destacan: revestimiento resistente a rayaduras y abrasiones; propiedades ópticas y eléctricas no-lineales; refuerzo de elastómeros y plásticos, catalizadores, soportes porosos, adsorbentes, sensores químicos y bioquímicos [19].

1.4.1 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS)

El silano es un compuesto monomérico de silicio usado en un amplio rango de aplicaciones debido a su habilidad única de enlazar químicamente materiales orgánicos con inorgánicos. Los monómeros de silano mejoran las propiedades químicas y eléctricas de materiales poliméricos, esas mejoras perduran aun después del contacto con el medio ambiente [20].

Se caracteriza por estar disponible a gran escala, además posee grupos altamente funcionalizables. En un extremo tiene el grupo alcoxisilano capaz de reaccionar con grupos hidroxilo y en el otro pueden tener diferentes grupos capaces de

adaptarse a una matriz. La modificación de biopolímeros por acoplamiento con silanos resulta un método eficaz para mejorar sus propiedades.

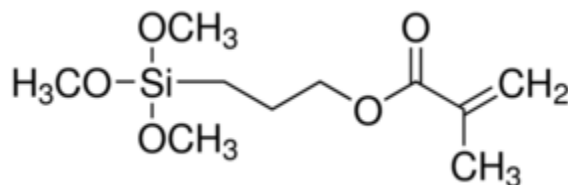


Figura 1.21 Estructura del TMPS.

1.5 Técnicas de Caracterización

1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético, para la identificación de un compuesto. La porción infrarroja del espectro se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas de las moléculas [21].

La técnica está basada en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de los grupos funcionales presentes en una molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y del acoplamiento vibracional [22].

Para realizar un infrarrojo, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce una absorción. Por lo tanto, lo que se registra es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda donde se lleve a cabo una absorción. Esto se puede lograr escaneando la muestra con un rayo monocromático, el cual va cambiando de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, en el cual se observa a que longitudes de onda la muestra absorbe la radiación infrarroja, y esto permite una interpretación para determinar que grupos funcionales están presentes. Cabe resaltar que esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica.

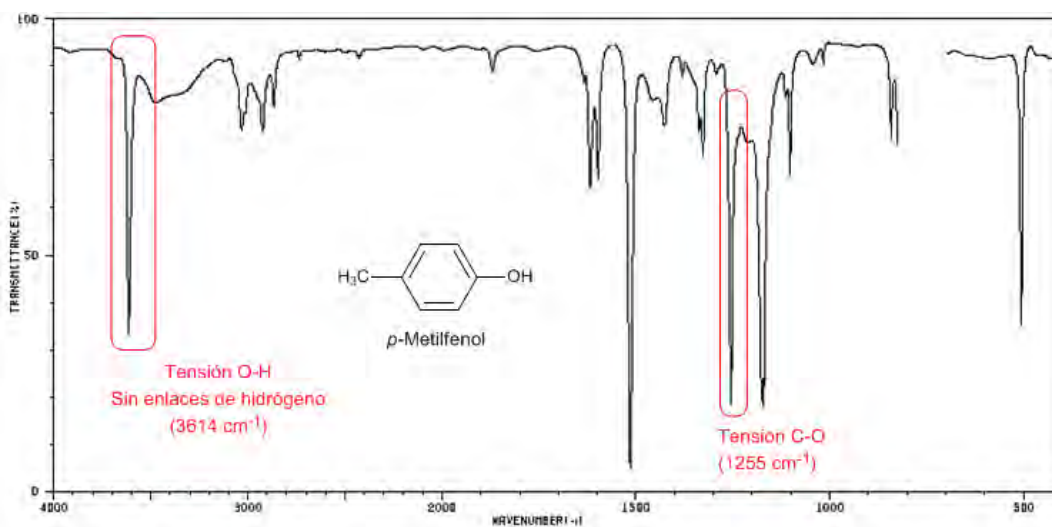


Figura 1.22 Espectro de infrarrojo de una muestra de p-metilfenol.

1.5.2 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico en la que se determina el cambio de masa en una muestra como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Se utilizan normalmente tres modos de

análisis: (1) termogravimetría isotérmica, en la que la masa de la muestra varía como una función del tiempo a una temperatura dada; (2) termogravimetría cuasi-isotérmica, en la que la muestra es calentada a una masa constante en una serie de incrementos de temperatura, y (3) termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en un atmosfera determinada y cuya temperatura va cambiando de una manera predeterminada, preferiblemente a velocidad constante.

La termogravimetría dinámica es la más utilizada pues la curva resultante proporciona información relativa a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial respecto a la estabilidad térmica. Se trata de un método de análisis común en la industria química y farmacéutica; el análisis termogravimétrico se realiza en polímeros, alimentos, productos farmacéuticos, así como muchos otros materiales de interés industrial. Una característica fundamental del TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso, tales como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, mientras que no permite estudiar procesos en los que ocurre un cambio físico como fusiones y transiciones de fase.



Figura 1.23 Equipo de Termogravimetría.

Entre las aplicaciones de esta técnica se encuentran:

- Estudios composicionales
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica
- Determinación de purezas
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo
- Estudio de gasificación de muestras carbonosas
- Estudios cinéticos

Por otra parte, también existe DTG (termogravimetría diferencial), en la cual se determina la velocidad de cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura. La termogravimetría diferencial (DTG) facilita enormemente la resolución de las curvas complejas ya que de este modo se pueden apreciar mejor los cambios asociados a cada etapa de descomposición mediante una serie de picos, correspondientes a las diferentes etapas.

1.5.3 Ángulo de contacto

Es una técnica que permite medir el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido, así como las fuerzas cohesivas del líquido [23]. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación con las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie. Es decir, el líquido es atraído fuertemente por una superficie sólida, la gota se extiende por el sólido y el ángulo de contacto disminuye. Dependiendo de la afinidad entre el líquido y el sólido, este ángulo cambiará de valor.

Si la superficie del sólido es hidrofóbica, el ángulo de contacto será mayor que 90°. En superficies muy hidrófobas el ángulo puede ser mayor a 150° e incluso cercano a 180°. En este caso, un líquido reposará sobre la superficie, pero no la

mojará ni tampoco se extenderá sobre ella. Cuando el ángulo es muy grande, a estas superficies se les llama superhidrófobas y pueden obtenerse a partir de superficies fluoradas como el teflón que tiene una microtextura apropiada para ello.

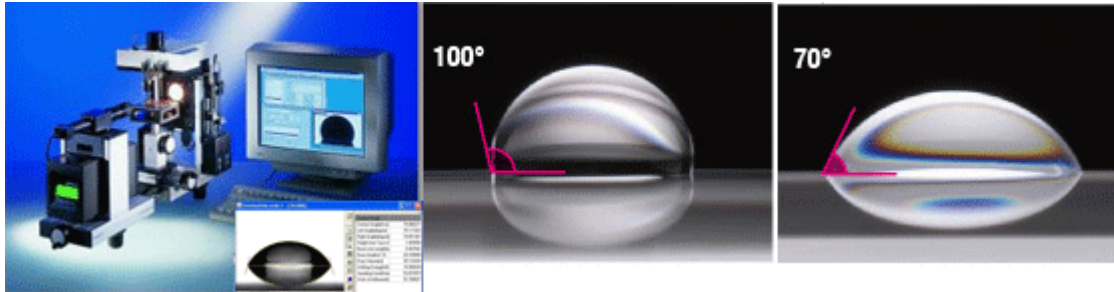


Figura 1.24 Medición del ángulo de contacto.

1.5.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

Esta técnica posee una gran profundidad de campo ya que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra y produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran detalle [24]. La preparación de la muestra es relativamente fácil ya que la mayoría de los equipos sólo requieren que éstas sean conductoras. Es por eso por lo que las muestras generalmente se recubren con una capa de grafito o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basados en electroimanes mide la cantidad e intensidad de los electrones retrodispersados que son capaces de mostrar imágenes en tres dimensiones.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones de este haz y los átomos de la muestra; por ejemplo, puede haber electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de estos microscopios es el que detecta electrones secundarios, y es el que se utiliza para realizar la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan luz visible.



Figura 1.25 Imagen de un equipo de SEM.

Mediante esta misma técnica, se puede realizar un análisis de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones de estado fundamental (no excitados) en niveles de energía discretos o capas de electrones unidas al núcleo. Un rayo incidente que puede ser un haz alta energía de partículas cargadas como electrones o protones puede excitar un electrón de un nivel de energía interno, expulsándolo de él mientras crea un agujero de electrones donde estaba el electrón. Un electrón de un nivel de energía externo de mayor energía llena el agujero, y la diferencia de energía entre el nivel de mayor energía y el de menor provoca una liberación en forma de rayos X [25]. Como las energías de los rayos X son características de la diferencia de energía entre los

dos niveles de energía y de la estructura atómica del elemento emisor, el EDS permite medir la composición elemental de una muestra y la distribución de los elementos presentes.

Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética.

Su área de aplicación es muy variada, desde la industria petroquímica, la metalurgia, geológica, materiales y hasta la medicina forense.

1.5.5 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons [26]. Esta técnica, puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza.

En la modalidad de imagen, la superficie es barrida por una punta que recorre la superficie en un plano. Durante el barrido, la fuerza interatómica entre los átomos en la superficie de la muestra y la punta provoca un movimiento de flexión tipo listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente una balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito de realimentación. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Al rastrear una muestra, se puede registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm

El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.



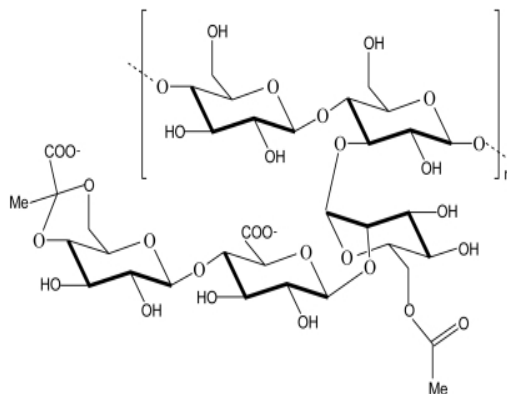
Figura 1.26. Imagen de un equipo de microscopia de fuerza atómica (AFM).

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Reactivos

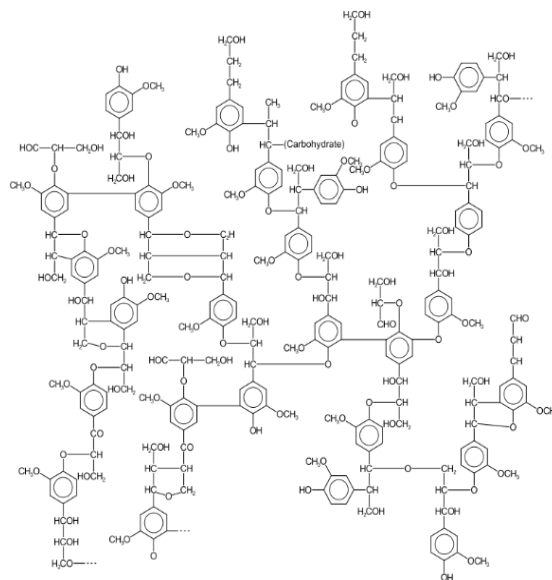
Goma xantana (Sigma Aldrich): Se utilizó como se recibió.

Propiedad física	Valor
Estado físico	Polvo color crema
Solubilidad en agua (g/ L)	Completamente soluble
Peso molecular (Da)	2x10 ⁶ - 20x10 ⁶
Viscosidad, solución al 1%(cP)	800-1200
Punto de fusión (°C)	270



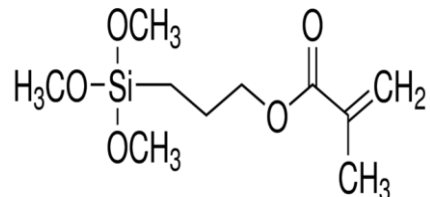
Lignina CURAN DD100 (donada por Lignotech, Sweden): Se utilizó como se recibió.

Propiedad física	Valor
Estado físico	Polvo de color café
Solubilidad en agua (g/ L)	Insoluble
Peso molecular (uma)	1000-150000
Temperatura de transición vítrea (°C)	153



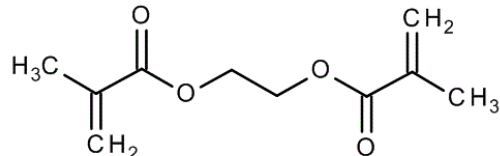
3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (Sigma Aldrich, 98%): Se utilizó como se recibió.

Propiedad física	Valor
Estado físico	Líquido
Solubilidad en agua (g/L)	0.08262
Peso molecular (g/mol)	248.35
Densidad (g/mL)	1.045
Punto de ebullición (°C)	190



Etilenglicol dimetacrilato (Sigma Aldrich, ≤ 98%): Se destiló a alto vacío para eliminar el inhibidor.

Propiedad física	Valor
Estado físico	líquido
Solubilidad	5 g/L a 20 °C
Peso molecular (g/mol)	198.22
Densidad (g/mL)	1.051
Punto de ebullición (°C)	98-100 (5 mmHg)



2.2 Fuente de Irradiación

Las muestras fueron irradiadas con radiación gamma proveniente de una fuente de ^{60}Co (Gammabeam 651 PT, Nordion Co.) ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

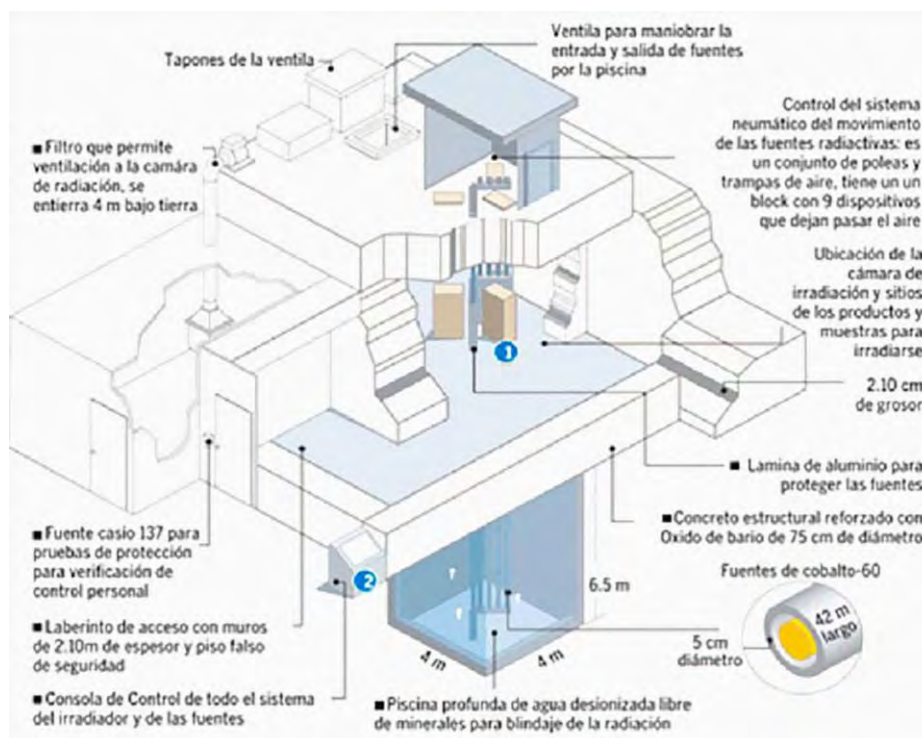


Figura 2.1 Irradiador Gammabeam 651-PT del ICN, UNAM.

2.3 Preparación de las muestras

Para obtener el material híbrido reticulado, se probaron 2 metodologías experimentales (disolución y sólido), utilizando radiación gamma. Además, se estudió la influencia del etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante en ambas metodologías.

2.3.1 Disoluciones

Se prepararon disoluciones acuosas de goma xantana (0.5% w/w), lignina (50% w/w), TMPS (50 y 100% w/w), de la siguiente manera:

- 1) Se pesaron 0.1g de goma xantana y se disolvieron en 20 mL de agua destilada durante 4 horas; pasado ese tiempo se adicionó la lignina, y se continuo con la agitación hasta que la disolución mostró una consistencia homogénea (12 h). La muestra resultante se dividió en dos muestras de 10 mL cada una, a las cuales se les agregó 8.2 y 17mg de EGDMA (agente reticulante) correspondientes al 10 y 17% w/w, respectivamente.
- 2) Por separado, se prepararon 10 mL de una disolución de etanol/agua (80/20) ajustando el pH a 3.5 con ácido acético.
- 3) Se agregó el TMPS a 2 mL de la disolución etanol/agua, a diferentes concentraciones, para realizar la hidrólisis del grupo metoxi (OCH₃). El tiempo de reacción fue de 2 h a temperatura ambiente.
- 4) Posteriormente, se agregó el TMPS hidrolizado a la disolución de goma xantana/lignina para su funcionalización, se dejó agitando durante 4 horas a temperatura ambiente.

2.3.2 Películas

Se prepararon películas de goma xantana (0.5% w/w) y TMPS (25, 50 y 100% w/w), con y sin agente reticulante (EGDMA) al 17%w/w, como se describe a continuación.

Películas de goma xantana y TMPS

- 1) 50 mg de goma xantana fueron disueltos en 1.5 mL de agua destilada, se le agregó el TMPS a diferentes concentraciones y se mezcló con una espátula para posteriormente adicionar 1.5 mL más de agua destilada y continuar agitando manualmente por 3 minutos más. A las muestras con agente reticulante, adicionalmente se les agregó 8.5 mg de EGDMA en este paso.
- 2) Por último, para terminar de homogenizar, la mezcla se sonicó por 15 minutos en un baño de sonicación a temperatura ambiente.
- 3) La mezcla anterior se vertió en una charola de plástico (3.4 x 3.4 cm) y se dejó secar por 72 h en un cuarto de humedad controlada (30%).
- 4) Las películas obtenidas se guardaron en bolsas de plástico para su posterior uso.

Películas de goma xantana, lignina y TMPS

- 1) 50 mg de goma xantana y 25 mg de lignina se disolvieron en 1.5 mL de agua destilada, a continuación, se agregó el TMPS a diferentes concentraciones, y se adicionó 1.5 mL más de agua destilada para continuar agitando manualmente por 3 minutos más. A las muestras con agente reticulante, adicionalmente se les agregó 8.5 mg de EGDMA en este paso.
- 2) Por último, para terminar de homogenizar, la mezcla se sonicó por 15 minutos en un baño de sonicación a temperatura ambiente
- 3) La mezcla anterior se vertió en una charola de plástico (3.4 x 3.4 cm) y se dejó secar por 72 h en un cuarto de humedad controlada (30%).
- 4) Las películas obtenidas se guardaron en bolsas de plástico para su posterior uso.

2.4 Síntesis del material híbrido y purificación

2.4.1 Disoluciones

- 1) Con una jeringa de vidrio, se colocaron 3 mL de las disoluciones en ampollas de vidrio, se desgasificaron con argón durante 20 minutos para eliminar el oxígeno presente; y se procedió a sellar las ampollas para su posterior irradiación con radiación gamma a una intensidad de 6.79 kGy/h y dosis de 2.5 y 5 kGy.
- 2) Una vez irradiadas las muestras, se abrieron las ampollas, se precipitaron en 20 mL de etanol y se dejaron agitar por 24 h en este disolvente para eliminar el TMPS y la lignina sin reaccionar. Posteriormente, se lavaron con 10 mL de agua para eliminar la goma xantana sin reaccionar por 24 h más.
- 3) Por último, las muestras se filtraron en filtros de placa porosa y se secaron en una estufa de calentamiento a 60°C hasta obtener un peso constante.

El porcentaje de reticulación se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Porcentaje de reticulación} = \frac{W_f}{W_i} \times 100$$

Donde W_f es la masa final y W_i la masa inicial de la muestra.

2.4.2 Películas

- 1) Se tomaron pequeñas muestras de las películas, se pesaron, y se colocaron en ampollas de vidrio sin sellar (en presencia de aire) para irradiarse con radiación gamma a una intensidad de 6.77 kGy/h y dosis de 2.5 y 5 kGy.

-
- 2) Después de irradiar las muestras, estas se lavaron con 10 mL de etanol durante 24h para eliminar la lignina y TMPS sin reaccionar. Posteriormente, se lavaron con 10 mL de agua para eliminar la goma xantana sin reaccionar por 24 h más.
 - 3) Por último, se secaron en una estufa de calentamiento a 60°C hasta obtener un peso constante.

El porcentaje de entrecruzamiento se calculó con la ecuación mostrada en la sección 2.4.1.

2.5 Caracterización fisicoquímica

La caracterización de los materiales se realizó tanto en las instalaciones del Instituto de Ciencias Nucleares (Ciudad Universitaria, UNAM) como en el Centro Universitario de Ciencias e Ingeniería (CUCEI), ubicado en Guadalajara.

2.5.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer spectrum 100 (Perkin Elmer CETUS Instrument Norwalk, CT) con transformada de Fourier y punta de diamante, en donde se realizaron 16 barridos a las muestras en un intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

2.5.2 Análisis Termogravimétrico

Se utilizó un equipo TGA Q50 (TA instruments, New Castle, DE), en donde se utilizaron muestras entre 10-15 mg. El análisis se realizó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 800°C.

2.5.3 Ángulo de contacto

Para esta medición se utilizó el equipo DSA 100 (KrussGmb, Hamburg, Germany). Se colocó la muestra en un portaobjetos, de tal manera que quedará lo más plana posible para su correcta medición. Mediante una aguja que contiene agua destilada, se dejó caer una gota de agua por gravedad. El ángulo formado entre la gota y la película se determinó mediante el software “dropshape”. El ángulo se midió al tiempo cero (cuando cae la gota) y 30 segundos después, para observar si el ángulo se mantiene con el tiempo o cambia.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie y la sección transversal de las películas obtenidas se observaron en un equipo SEM por emisión de campo (FE-SEM, Tescan Mira 3 LMU) usando una aceleración de voltaje de 10 kV. Las muestras antes de ser observadas fueron cubiertas con oro por 30 s, usando un SPI Module Sputter Coat. El análisis elemental se realizó utilizando la técnica de electrones secundarios retrodispersados (EDS) en la sección trasversal de las muestras al mismo tiempo que se realizó el análisis morfológico.

2.5.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

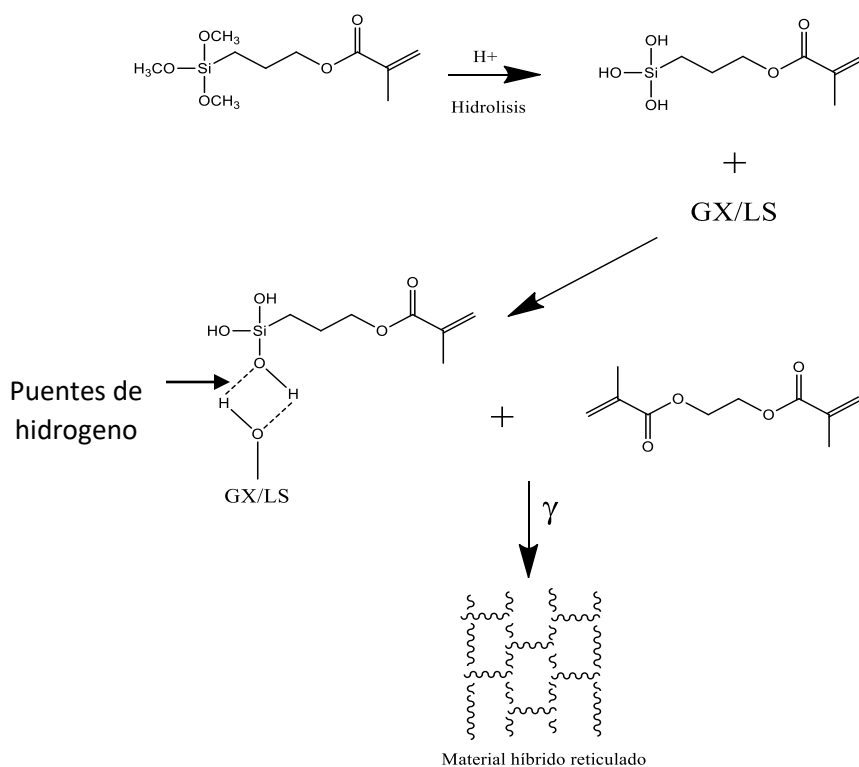
La topografía 3D de las diferentes muestras se observó en un equipo AFM (NX10, Park Systems, Co., Suwon Corea) operado en modo Tapping, en aire a temperatura ambiente y a una frecuencia de 300 kHz.

Capítulo 3. Discusión de Resultados

La obtención de un material basado en goma xantana (GX) y lignina (LS), al cual se le incorporó el 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS) para mejorar las propiedades mecánicas, fue sintetizado utilizando dos metodologías diferentes. Además, se incorporó el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante para mejorar la reticulación del material.

3.1 Entrecruzamiento en disolución

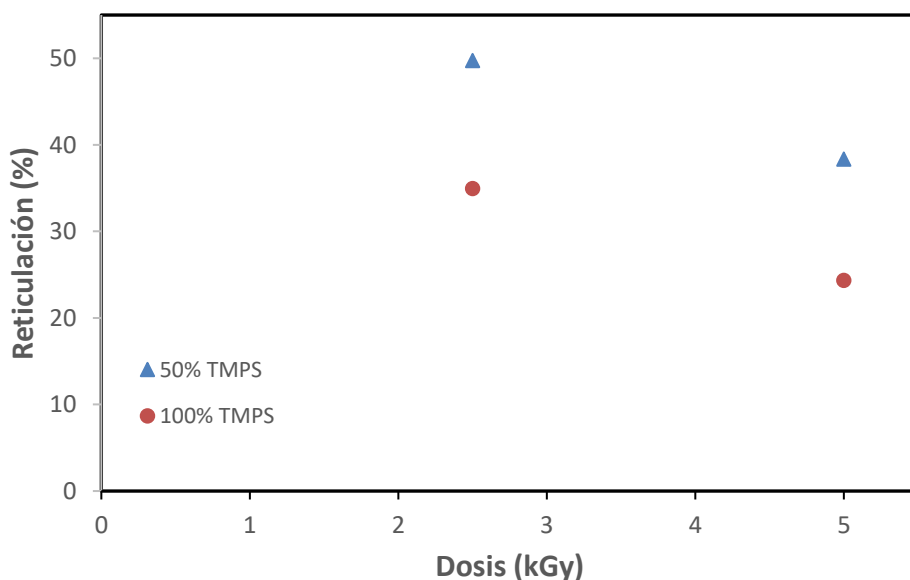
En este método primero se realizó la hidrólisis de los grupos metoxi presentes en el TMPS en medio ácido, y posteriormente este compuesto se puso en contacto con la GX y LS, los cuales interactúan por medio de puentes de hidrógeno con el TMPS hidrolizado. Por último, las disoluciones resultantes fueron irradiadas con radiación gamma, la cual polimeriza y entrecruza el grupo vinilo terminal del TMPS junto con el EGDMA mediante un mecanismo de radicales libres (Esquema 3.1).



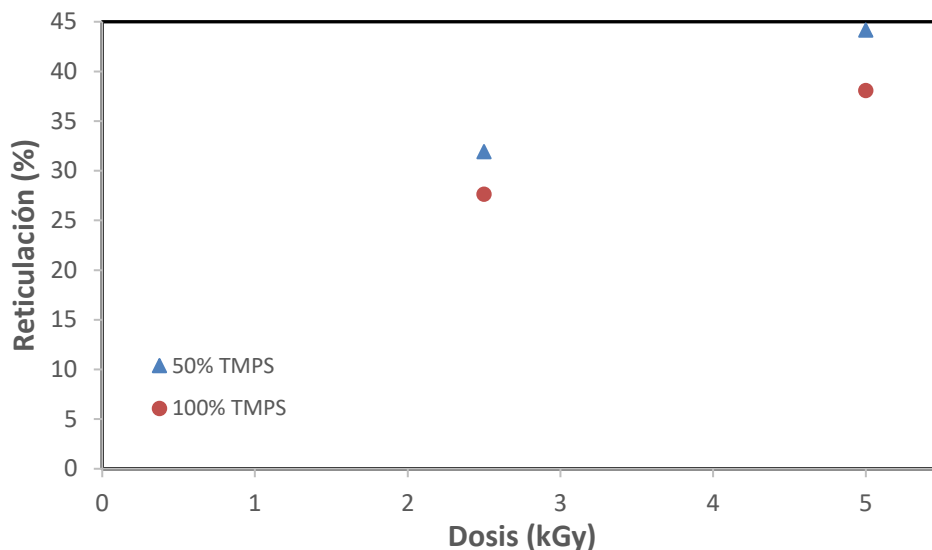
Esquema 3.1 Diagrama de síntesis del material híbrido entrecruzado en disolución con EGDMA.

Los resultados para las muestras que no contenían agente reticulante (EGDMA) no fueron los esperados, puesto que no se lograron obtener geles por este método. Sin embargo, al agregar el agente reticulante fue posible que los componentes se entrecruzaran y así determinar la cantidad del material reticulado.

En la gráfica 3.1 podemos observar que a una concentración del 10% w/w de EGDMA, los porcentajes de reticulación son mayores en las muestras que contienen 50% de TMPS además de que el entrecruzamiento se favorece a la menor dosis (2.5 kGy) sin importar la cantidad de TMPS presente, posiblemente porque existe mayor degradación de la goma xantana a mayores dosis. Cuando aumentamos la cantidad de agente reticulante a 17% w/w (gráfica 3.2), es posible observar que se obtiene mayor entrecruzamiento con las muestras que contienen menor cantidad de TMPS, lo cual nos muestra que la concentración de esta sustancia es un factor importante para la reticulación puesto que no es necesario una mayor cantidad de EGDMA para obtener mejores resultados. Por lo tanto, los mejores resultados para la síntesis de los geles híbridos a partir de disoluciones acuosas son cuando se trabaja con 10 % w/w EGDMA y 50% de TMPS.



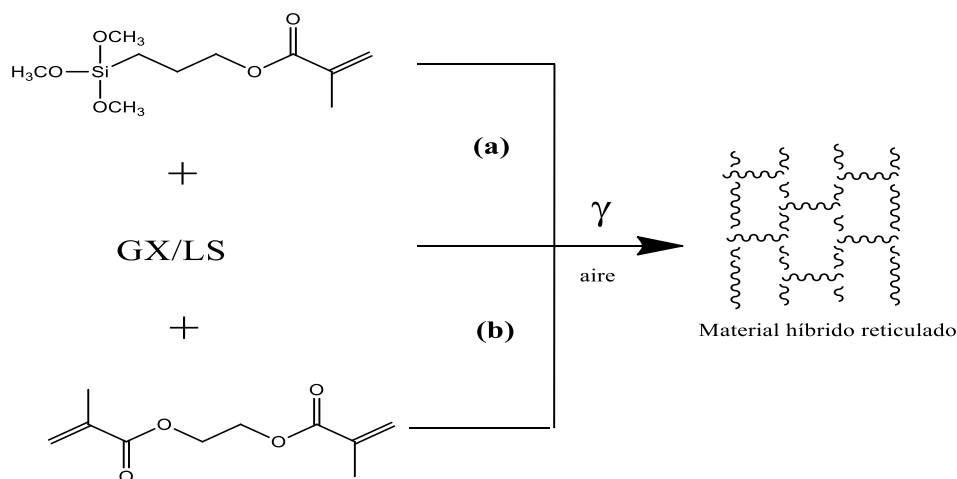
Gráfica 3.1 Porcentaje de reticulación vs dosis con 10% w/w de EGDMA.



Grafica 3.2 Porcentaje de reticulación vs dosis con 17% w/w de EDGMA.

3.2 Entrecruzamiento en sólido

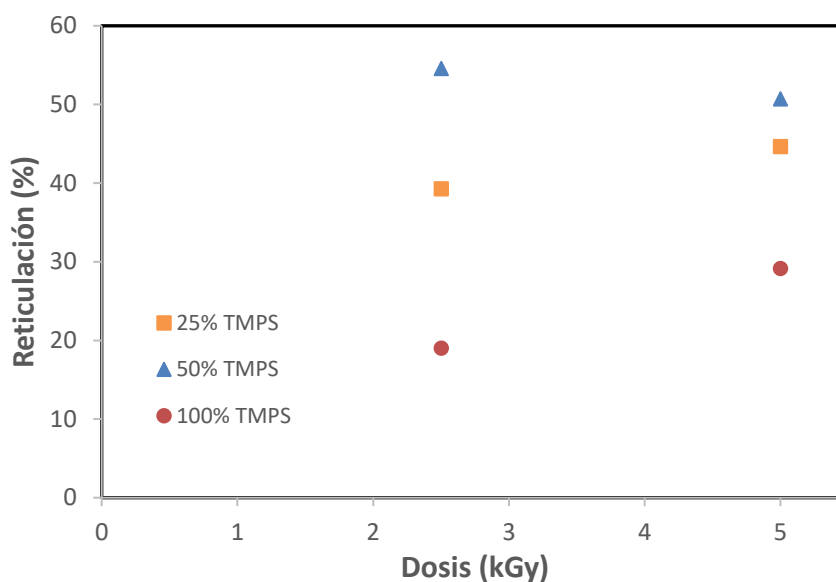
En este método, los componentes fueron mezclados e irradiados en estado sólido, el material reticulado si se logró obtener con y sin la presencia del EGDMA, por lo que adicionalmente se estudió como influía la presencia de la lignina (LS), ya que es un compuesto con una gran cantidad de anillos aromáticos que puede ser de utilidad para evitar la degradación de la goma xantana (Esquema 3.2). Es muy posible que la reticulación en este caso haya sido favorecida por la poca movilidad de los radicales generados, lo cual puede generar una mayor reticulación.



Esquema 3.2 Diagrama de síntesis el material híbrido entrecruzado en sólido: (a) sin y (b) con EGDMA.

3.2.1 Películas de GX y TMPS

Los resultados se muestran en la gráfica 3.3, donde es posible observar que el aumentar la cantidad de TMPS ayuda a mejorar el entrecruzamiento, pero cuando la cantidad es muy alta, este comportamiento se invierte. Por lo tanto, se obtienen mayores porcentajes de reticulación cuando se utiliza una concentración del 50% TMPS mientras que a una concentración de 100% se obtienen los menores. En cuanto a la influencia de la dosis, no se aprecia una tendencia clara puesto que la diferencia de entrecruzamiento obtenida entre las dosis utilizadas (2.5 y 5 kGy) es mínima.

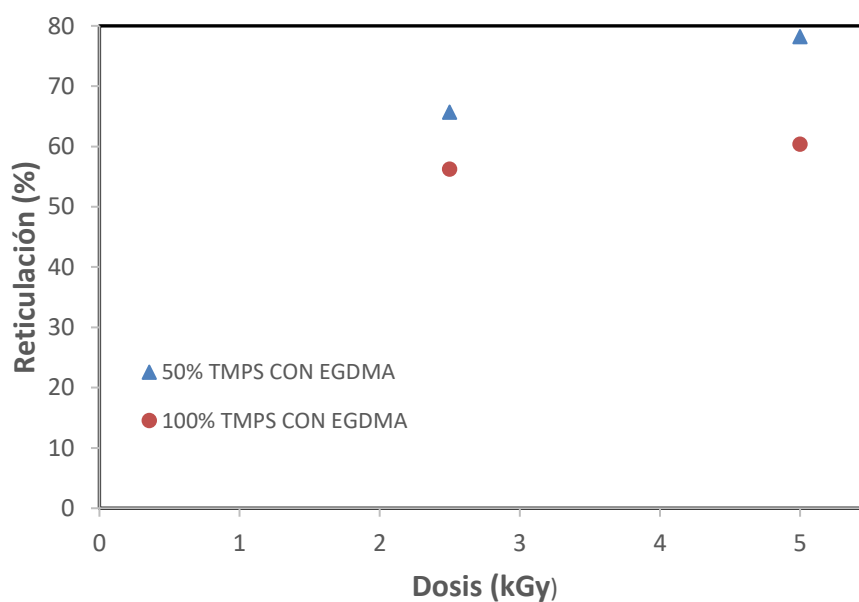


Grafica 3.3 Porcentaje de reticulación vs dosis para películas de GX (0.5% w/w) y TMPS (25, 50, 100% w/w).

3.2.2 Películas de GX, TMPS y EGDMA

Para aumentar la reticulación del material híbrido, también se realizó una serie de películas a las que se les adicionó EGDMA (17% w/w), y se irradiaron a 2.5 y 5 kGy.

En la gráfica 3.4 se muestran los resultados y es posible observar que la adición del EGDMA mejora los porcentajes de reticulación, como era de esperarse. Además, al igual que en el caso anterior, las muestras que contienen 50% w/w TMPS alcanzan altos porcentajes de entrecruzamiento (aprox. 80%), mientras que las muestras con 100% w/w TMPS alcanzan un menor entrecruzamiento (alrededor de 50%). Aun así, es posible ver la misma tendencia que en el caso anterior, la concentración de 50% TMPS aumenta el porcentaje de reticulación en comparación con las muestras con 100% de TMPS. También, la tendencia con respecto a la dosis no es clara pues, aunque la cantidad de entrecruzamiento aumenta con la dosis, este incremento es muy pequeño para considerarlo un factor importante.

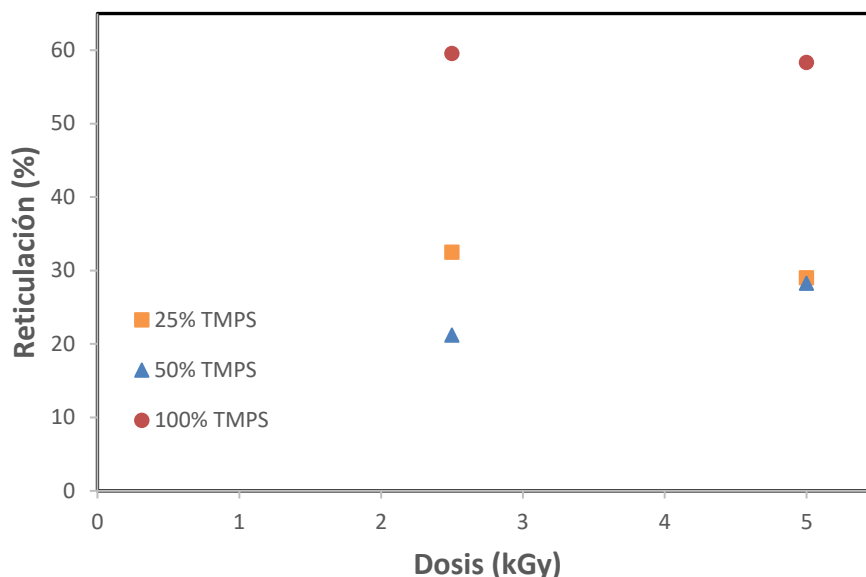


Grafica 3.4 Porcentaje de reticulación vs dosis para películas de GX (0.5% w/w), TMPS (50 y 100% w/w), y EGDMA (17% w/w).

3.2.3 Películas de GX, LS y TMPS

En la gráfica 3.5 se aprecia que la adición de la lignina tiene un efecto notable a altas cantidades de TMPS, ya que en comparación con la gráfica 3.3 donde no

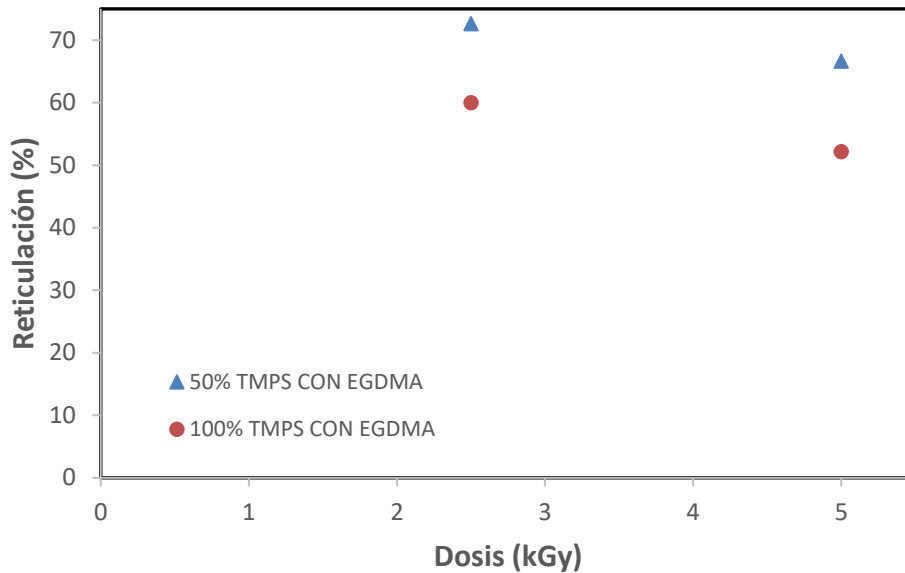
hay lignina, la muestra con 100% de TMPS alcanza porcentajes de reticulación cercanos al 60%, en tanto que a cantidades bajas de TMPS, el porcentaje de reticulación disminuye.



Gráfica 3.5 Porcentaje de reticulación vs dosis para películas de GX (0.5% w/w), LS (50% w/w) y TMPS (25, 50 y 100% w/w).

3.2.4 Películas de GX, LS, TMPS y EGDMA

La incorporación del EGDMA también permitió aumentar los porcentajes de reticulación de las películas híbridas, sobre todo en la que contiene 50% TMPS. En la gráfica 3.6, se puede observar que a esta concentración se obtiene aproximadamente 70% de reticulación, mientras que en las películas con 100% TMPS se alcanza un máximo de reticulación de 60%. Además, al igual que en todos los casos anteriores, el aumento en la dosis no refleja una tendencia definida, posiblemente porque en estado sólido la movilidad de los radicales formados es mínima, y el generar una mayor cantidad de radicales (a mayor dosis) estos sólo se recombinan entre ellos, pero no generan mayor entrecruzamiento.



Gráfica 3.6 Porcentaje de reticulación vs dosis para películas de GX (0.5%W/W), LS (50% w/w), TMPS (50 y 100% w/w), y EGDMA (17% w/w).

Analizando los cuatro casos del entrecruzamiento en estado sólido, podemos ver que la síntesis del material híbrido reticulado fue exitosa, puesto que todos los sistemas reticularon sin la adición de agente reticulante (EGDMA), por lo que se puede prescindir de este compuesto para formar las redes entrecruzadas. Sin embargo, al adicionarlo se pueden obtener mejores resultados.

Además, podemos observar que la concentración óptima de TMPS fue a 50% para las películas con y sin lignina, cuando tenemos presente el EGDMA. En cambio, cuando no utilizamos el agente reticulante, la concentración óptima de TMPS fue de 100 y 50% en las películas con y sin lignina, respectivamente.

Por otro lado, en los cuatro casos anteriormente mencionados, no se ve una relación significativa entre la dosis y los porcentajes de reticulación obtenidos ya que son diferencias muy pequeñas, posiblemente debido a que los procesos de reticulación y degradación del material compiten a lo largo del proceso de síntesis de la película.

3.3 Caracterización de las películas híbridas

3.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

En la figura 3.7 se muestran los espectros de los componentes por separado, para poder observar y comparar los grupos funcionales de cada uno. Para la GX se puede observar una banda ancha en 3319 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración O-H del grupo alcohol, una pequeña banda en 1723 cm^{-1} y otra un poco mayor en 1602 cm^{-1} , las cuales se asocian a grupos carbonilos del tipo éster y ácido carboxílico, respectivamente. El espectro de la LS muestra una banda de 3324 cm^{-1} asociada al grupo O-H de un alcohol ya que su estructura está compuesta básicamente de tres tipos de alcoholes, una banda en 1593 cm^{-1} perteneciente al doble enlace de anillos aromáticos, y otra banda en 1021 cm^{-1} asociada a la vibración C-O. Para el TMPS están las bandas asociadas a los metilos en 2949 cm^{-1} , el carbonilo del grupo éster en 1714 cm^{-1} , el doble enlace alifático en 1637 cm^{-1} y el enlace Si-O en 812 cm^{-1} ; en tanto que para el EGDMA están presentes las bandas pertenecientes al carbonilo del grupo éster en 1717 cm^{-1} y el doble enlace alifático en 1637 cm^{-1} .

Tabla 3.1 Bandas de infrarrojo para las muestras de GX, LS, TMPS, EGDMA

Grupo Funcional	GX (cm^{-1})	LS (cm^{-1})	TMPS (cm^{-1})	EGDMA (cm^{-1})
OH	3319	3324	-	-
C=O Éster	1723	-	1714	1717
C=O Ácido	1602	-	-	-
C=C Aromático	-	1593	-	-
C=C Alifático	-	-	1637	1637
C-H alifático	2895	2939	2949	2958
C-O	1021	1030	1161	1145
Si-O	-	-	812	-

Gráfica 3.7 Espectros de infrarrojo para la GX, LS, TMPS y EGDMA.

En la gráfica 3.8 se observa el espectro de IR para el material sintetizado en disolución con diferentes cantidades de TMPS (50 y 100% w/w), mientras que en la tabla 3.2 se encuentran los valores de las bandas asociadas a los grupos funcionales presentes.

En las muestras con 50 y 100% w/w de TMPS, está presente la vibración del enlace O-H en aproximadamente en 3330 cm^{-1} , correspondiente al grupo alcohol de la goma xantana y lignina. Además, se ve una banda muy fina alrededor de 1720 cm^{-1} , la cual corresponde al solapamiento del grupo éster del TMPS y EGDMA. Para la lignina se encuentra una vibración en 1605 cm^{-1} que corresponde al doble enlace aromático, el cual se encuentra solapado con la banda del C=O de ácido de la goma xantana. Por último, en 750 cm^{-1} se encuentra la absorción del grupo silano (Si-O) del TMPS.

Grafica 3.8 Espectros de infrarrojo de las muestras en disolución con 50% y 100% w/w de TMPS, 10% w/w EGDMA, irradiados a 5kGy.

Tabla 3.2 Bandas de infrarrojo para las muestras de 50% y 100% w/w de TMPS

Grupo funcional	50% TMPS (cm⁻¹)	100% TMPS (cm⁻¹)
OH	3340	3331
C-H	2923	2927
C=O Éster	1720	1714
C=O Ácido C=C Aromático	1605	1609
C-O	1021	1027
Si-O	-	750

En la gráfica 3.9 se muestra el espectro para las muestras con 10 y 17% w/w de EGDMA, mientras que en la tabla 3.3 se encuentran las bandas asociadas a los grupos funcionales presentes en las muestras. Podemos observar que no se observan diferencias entre ambos espectros, por lo que podemos confirmar que un 10% de agente reticulante es suficiente para obtener el material reticulado.

Gráfica 3.9 Espectros de infrarrojo para las muestras en disolución con 10 y 17% w/w de EGDMA, 100% w/w de TMPS, irradiadas a 2.5kGy.

Tabla 3.3 Bandas de infrarrojo para las muestras con 10% y 17% w/w de EGDMA

Grupo funcional	10% w/w (cm ⁻¹)	17% w/w (cm ⁻¹)
OH	3343	3349
C-H	2927	2936
C=O Éster	1717	1717
C=O Ácido C=C Aromático	1605	1609
C-O	1027	1027
Si-O	750	750

En la gráfica 3.10 se observan los espectros para las películas de GX con 25% w/w de TMPS antes (GX25) y después de irradiar (GX25(2.5)), mientras en la tabla 3.4 se muestran las bandas correspondientes a sus grupos funcionales.

Gráfica 3.10 Espectros de infrarrojo para las películas de GX con 25% w/w TMPS sin EGDMA, antes y después de irradiar.

Tabla 3.4 Bandas de infrarrojo para las películas de GX25 y GX25(2.5kGy)

Grupo funcional	GX25 (cm ⁻¹)	GX25 (2.5 kGy) (cm ⁻¹)
OH	3322	3319
C-H	2945	2921
C=O Éster	1717	1720
C=O Ácido	1605	1605
C=C	1605	-
C-O	1017	1014
Si-O	815	812

En el espectro de la muestra sin irradiar, se puede apreciar que las bandas correspondientes a la goma xantana en 3322 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹ y 1017cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones del O-H del grupo alcohol, C=O del grupo ácido carboxílico y C-O, respectivamente. De igual manera se aprecian las bandas del TMPS en 1717 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹y 815 cm⁻¹ para los grupos éster (C=O), doble enlace alifático (C=C) y silano (Si-O), respectivamente. Una vez que se irradia, siguen apareciendo las mismas bandas, lo cual indica que el TMPS se está uniendo covalentemente con la goma xantana debido a la reacción de reticulación realizada mediante radiación gamma. La única diferencia significativa es que las bandas asociadas al grupo éster y la del silano, son más pequeñas, posiblemente porque no todo el TMPS presente se incorpora al material.

Gráfica 3.11 Espectros de infrarrojo para las películas de GX y LS con 25% w/w TMPS sin EGDMA, antes y después de irradiar.

Tabla 3.5 Bandas de infrarrojo para las películas de GX y LS con TMPS

Grupo funcional	GXLS25 (cm ⁻¹)	GXLS25(2.5) (cm ⁻¹)
OH	3334	3305
C-H	2939	2902
C=O Éster	1715	1717
C=O Ácido	1609	1605
C=C Aromático		
C=C Alifático	1633	-
C-O	1030	1021
Si-O	812	813

En la gráfica 3.11 se observan los espectros de las películas con GX y LS que contienen 25% w/w de TMPS antes (GXLS25) y después de irradiar (GXLS25 (2.5)). El espectro antes de irradiar presenta las bandas correspondientes al TMPS en 1715 y 812 cm^{-1} para los grupos éster y silano, respectivamente. Además, se pueden apreciar las bandas correspondientes a la lignina y goma xantana, como en el caso anterior. Es importante notar que las bandas de la LS y la GX se traslapan debido a que tienen los mismos grupos funcionales, como en el caso del grupo alcohol (3305 cm^{-1}), o que absorben en la misma región, como en el caso del grupo ácido carboxílico y el doble enlace aromático (1605 cm^{-1}). Una vez que la muestra fue irradiada, igualmente se vuelven a apreciar la aparición de todas las bandas, con el mismo comportamiento de mostrar una disminución de la intensidad de las bandas asociadas al grupo éster y silano del TMPS.

Grafica 3.12 Espectros de infrarrojo para las películas de GX con 100% w/w TMPS y GX con 50% w/w LS, 100% w/w TMPS, irradiadas a 2.5 kGy y con 17% w/w EGDMA.

Tabla 3.6 Bandas de infrarrojo para las películas GX (GX100) y GX con LS (GXLS100), ambas con 100% TMPS y 17%EGDMA, irradiadas a 2.5kGy.

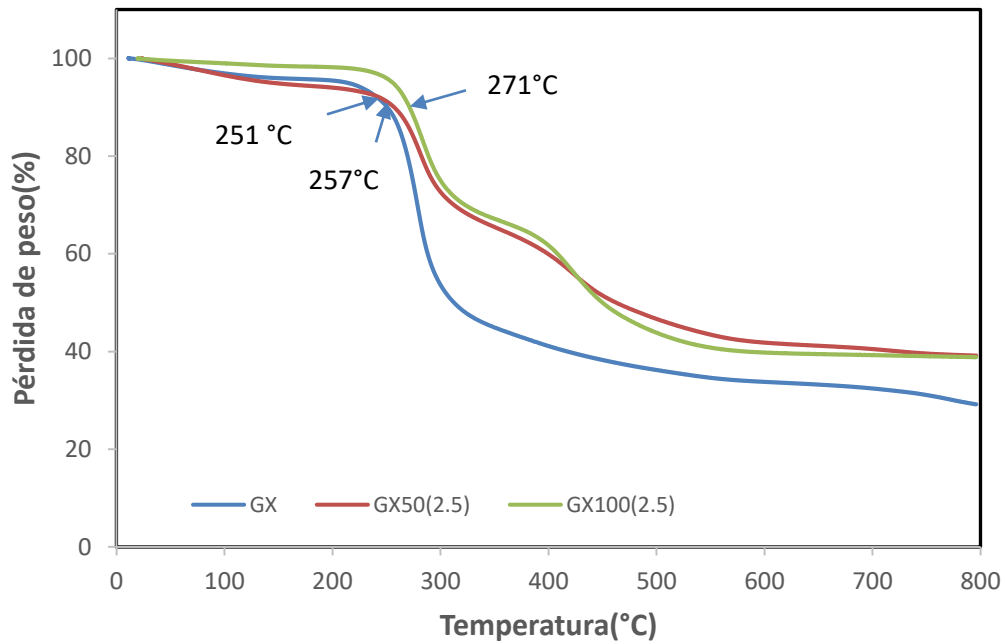
Grupo funcional	GX100(2.5kGy) (cm ⁻¹)	GXLS100(2.5kGy) (cm ⁻¹)
OH	3433	3337
C-H	2942	2927
C=O Éster	1726	1714
C=O Ácido C=C Aromático	1609	1605
C-O	1011	1014
Si-O	784	815

Este mismo análisis fue realizado para las películas que contenían agente reticulante en la formulación, obteniendo resultados similares. La gráfica 3.12 muestra los espectros de películas de GX así como de GX con LS, ambas con 100% TMPS, irradiadas a 2.5 kGy. Podemos observar que las dos presentan las bandas características de sus respectivos componentes, como se vio anteriormente, pero en estos casos se pueden apreciar mejor las bandas del TMPS en 1726 y 815cm⁻¹, lo cual nos puede indicar que se incorporó una mayor cantidad de este compuesto en la película. Esto es debido a que la función del EGDMA es mejorar la reticulación del material mediante la apertura de los dobles enlaces que tiene en los extremos de su estructura, los cuales pueden unirse al doble enlace del TMPS y aumentar la cantidad que se incorpora a la película reticulada final.

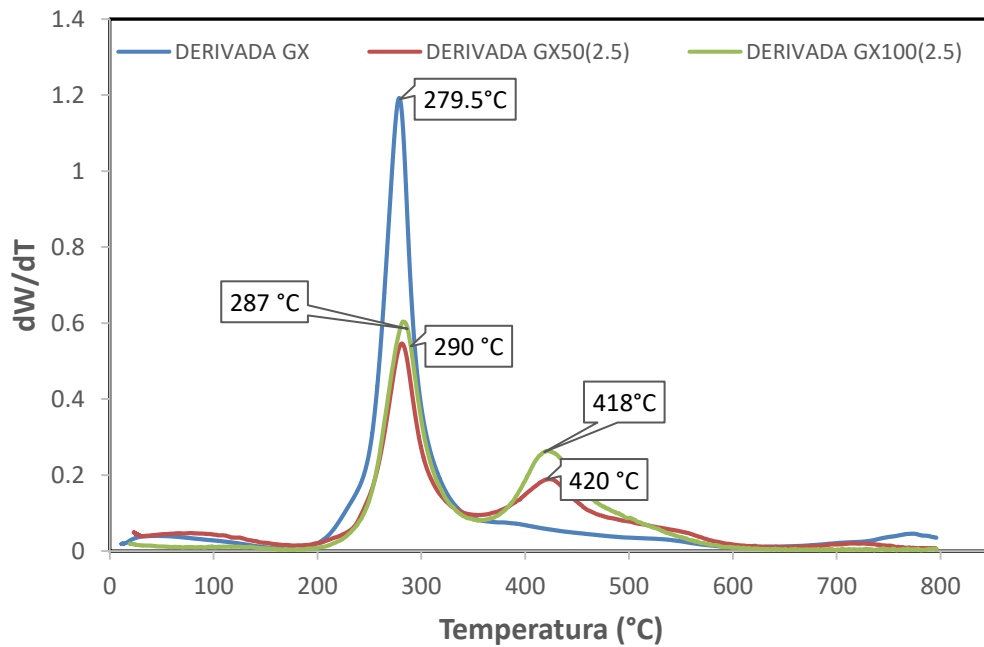
3.3.2 Análisis Termogravimétrico

En las gráficas 3.13 y 3.14 se muestran los termogramas en atmosfera inerte de la GX, así como de las películas de GX con TMPS (50% y 100% w/w) irradiadas a una dosis de 2.5 kGy, y su respectiva derivada. Se puede observar que la GX pierde el 10% de su masa inicial a 251°C y se descompone en sólo un paso en 279.5°C. Por otro lado, las muestras irradiadas a 2.5 kGy con diferente cantidad de TMPS se descomponen en dos pasos; la muestra GX50(2.5kGy) pierde el 10% de su masa a 257°C, mientras que el primer paso de descomposición se da en 290°C y el segundo en 420°C, los cuales se deben a la descomposición de la GX y TMPS, respectivamente. En tanto que para la muestra GX100(2.5kGy), la pérdida del 10% de su masa es en 271°C, y muestra igualmente dos pasos de descomposición; el primero en 287°C y el segundo en 418°C, los cuales también están asociados a la descomposición de la GX y TMPS, como en el caso anterior. Esto sucede porque la cantidad de TMPS inicial no modifica el comportamiento térmico puesto que no se incorpora químicamente en su totalidad a las películas reticuladas, lo que confirma lo observado en el análisis de infrarrojo.

Estos resultados también muestran que cuando se incorpora el TMPS a la GX y se irradian, la estabilidad térmica del material final aumenta. Esto es debido a que el compuesto silano es inorgánico por lo que es muy difícil que a estas temperaturas (<800°C) sufra degradación, aumentando la resistencia térmica del material al que unió.

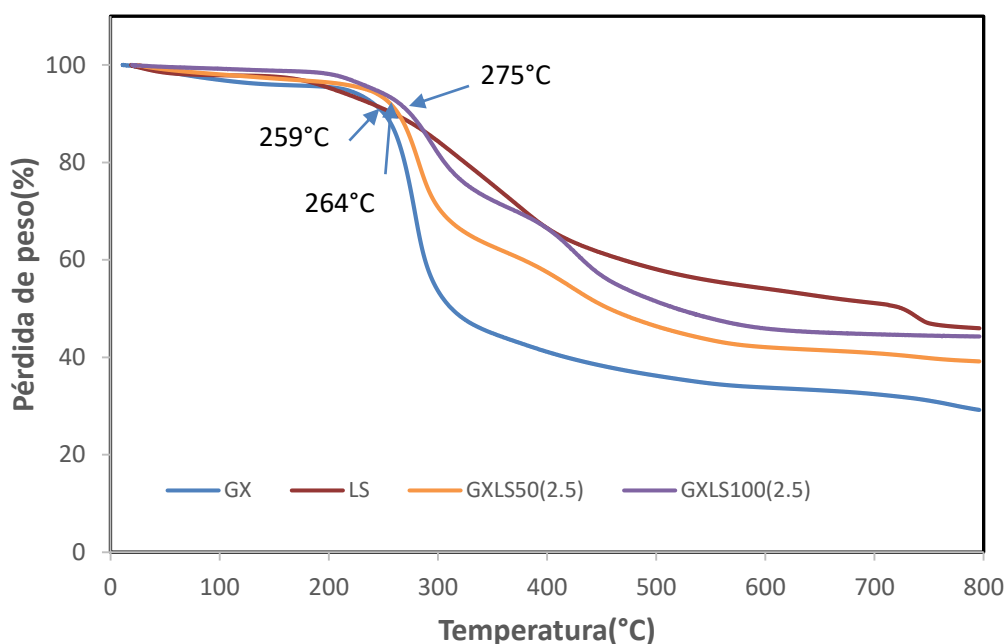


Grafica 3.13 Termograma para la GX, así como las películas de GX con 50% y 100% w/w TMPS, irradiadas a 2.5 kGy.



Grafica 3.14 DTG para la GX, así como las películas de GX con 50% y 100% w/w TMPS, irradiadas a 2.5 kGy.

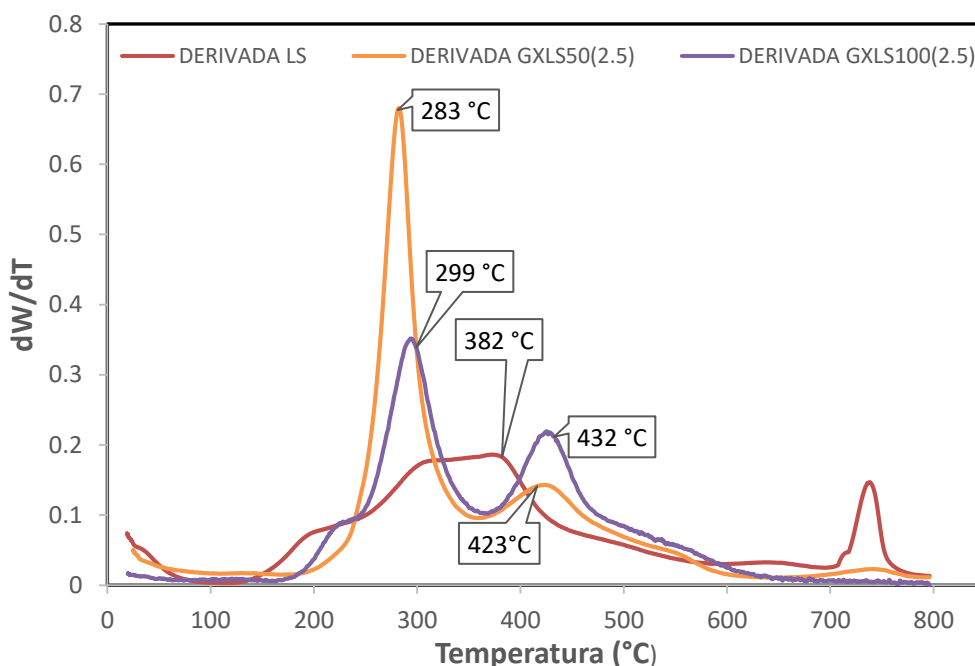
Además, todos los materiales tienen una gran cantidad de residuos a 700°C; la GX tiene un residuo de 32% mientras que para GX50(2.5kGy) es de 40% y para GX100(2.5 kGy) es de 39%, lo cual significa que el compuesto silano se encuentra presente en la muestra y aumenta el residuo que queda después de terminar el análisis. No existe una diferencia significativa entre los residuos de las muestras que contienen diferente cantidad de TMPS, esto es debido a que no todo el TMPS que se incorpora a la película entrecruzada reacciona, como se explicó anteriormente.



Gráfica 3.15 Termograma para la GX y LS, así como las películas de GX/LS con 50% y 100% w/w TMPS, irradiadas a 2.5 kGy.

En la gráfica 3.15 y 3.16 se encuentran los termogramas de las muestras de GX y LS, así como de las películas reticuladas con TMPS (50% y 100%), y su respectiva derivada. Se observa que la GX y LS pierden un 10% de su masa inicial en 251°C y 259°C, respectivamente. Sin embargo, la descomposición térmica de la LS se da en un proceso complejo (tres pasos seguidos), terminando el último en 382 °C. Esto es debido a la complejidad que tiene la estructura de la lignina, por lo cual no es fácil la identificación de cada uno de los picos en la gráfica.

La muestra GXLS50(2.5kGy) pierde el 10% de su masa a una temperatura de 264°C y tiene dos pasos de descomposición, el primero se da en 283°C y el segundo paso en 423°C, los cuales corresponden a la descomposición de la GX, mientras que en el segundo paso de descomposición se observa un pico más ancho debido a que se traslapan la descomposición de la LS y el TMPS pues ambas temperaturas son parecidas. Por otro lado, la muestra GXLS100(2.5kGy) pierde el 10% de su masa a 275°C; también presenta dos pasos de descomposición. El primero en 299°C y el segundo en 432°C, que corresponden a la GX y nuevamente al solapamiento entre LS y TMPS, respectivamente.

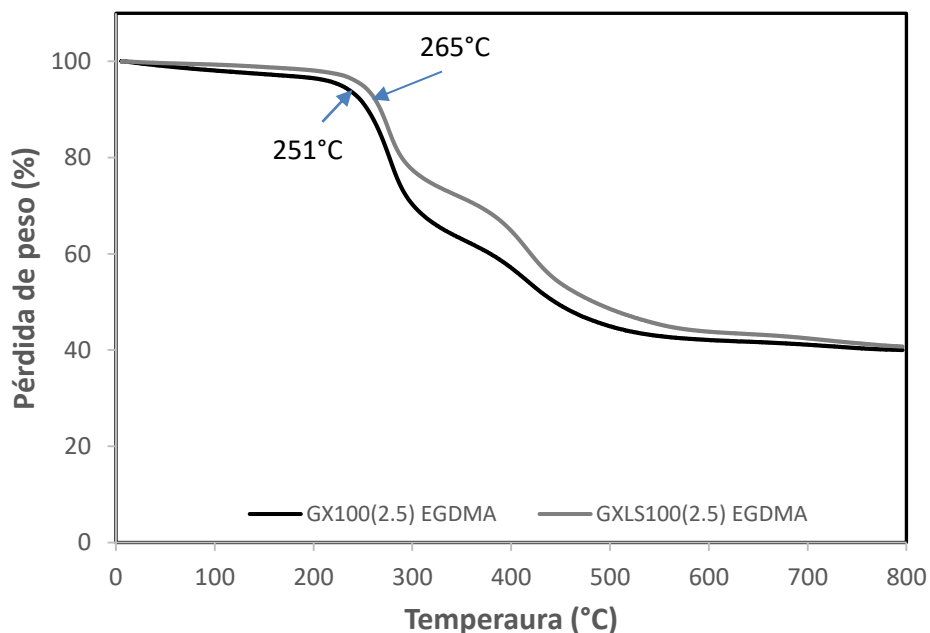


Grafica 3.16 DTG para la GX y LS, así como las películas de GX/LS con 50% y 100% w/w TMPS, irradiadas a 2.5 kGy.

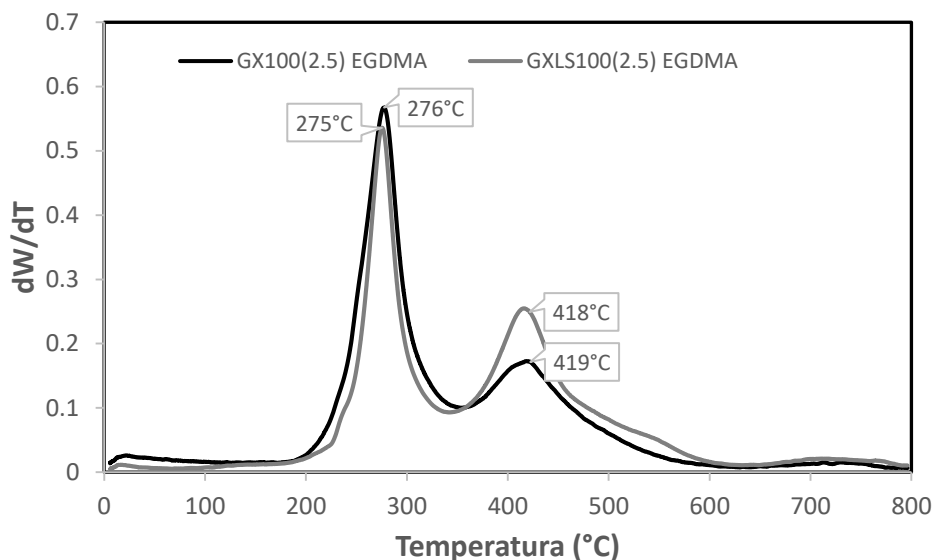
Al igual que en el caso anterior, el material híbrido final tiene mayor estabilidad que la goma xantana, pero no así con respecto a la lignina, esto es debido a que la LS es un compuesto con una estructura química muy compleja, que contiene gran cantidad de grupos funcionales y anillos de benceno, lo cual lo hace más estable térmicamente. Por otro lado, aquí también se pudo observar que una mayor cantidad de TMPS no afecta la cantidad de residuo obtenida, pues para una

temperatura de 700°C la muestra GXLS50(2.5kGy) tiene un residuo de 41% mientras en la muestra que tiene el doble de TMPS GXLS100(2.5kGy) el residuo es del 45%. Este comportamiento se le atribuye a lo explicado anteriormente, no todo el compuesto silano se está uniendo covalentemente a las películas, es decir, el TMPS sin reaccionar es eliminado de las muestras al lavarlas, y al medir el TGA sólo está mostrando lo que se unió químicamente, sin importar la concentración inicial de éste.

En las gráficas 3.17 y 3.18 se encuentra el termograma y la derivada para las muestras de GX y GX/LS con 100% de TMPS, 17% EGDMA, y a una dosis de 2.5kGy.



Grafica 3.17 Termograma para las películas de GX y GX/LS con 100% w/w TMPS, 2.5 kGy, y 17% w/w EGDMA.



Grafica 3.18 DTG para las películas de GX y GX/LS con 100% w/w TMPS, 2.5 kGy, y 17% w/w EGDMA.

Podemos observar que ambas películas presentan un comportamiento térmico similar. La película GX100(2.5) pierde el 10% de su masa a una temperatura de 251°C, y presenta dos pasos de descomposición; el primero a 276°C correspondiente a la GX y a 419°C asociado al TMPS, así mismo a 700°C se encuentra un residuo del 41%. Por otra parte, la película GXLS100 (2.5) pierde el 10% de su masa a 265°C, y también presenta dos pasos de descomposición; el primero a 275°C perteneciente a la GX, y el segundo a 418°C donde existe un triple traslape entre el TMPS, la LS, y el EGDMA, por lo que el pico se ve mucho más ancho que en el caso anterior. Además a 700°C presenta un residuo de 42%.

La estabilidad térmica de ambas películas arriba mencionadas es parecida al inicio y al final, pero en el intervalo de temperatura de aproximadamente 250°C-600°C la muestra GXLS100(2.5) con EGDMA varía un poco respecto de la otra muestra, esto es debido a la estructura de la LS, ya que posee anillos aromáticos que le dan mayor estabilidad térmica.

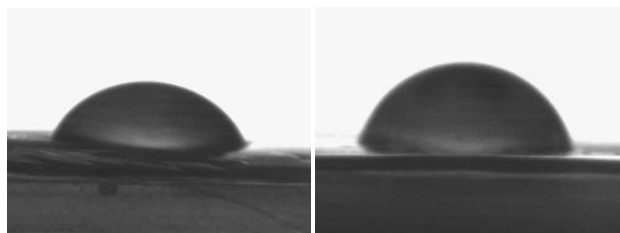
3.3.3 Ángulo de contacto

Para conocer la hidrofilićidad del material híbrido, se realizaron las pruebas de ángulo de contacto. Los resultados se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Valores de ángulo de contacto para las películas híbridas

Muestra	Sin EGDMA		Con EGDMA	
	Ángulo (0 s)	Ángulo (30s)	Ángulo (0 s)	Ángulo (30s)
GX50 (control)	77.8°	75°	56.9°	52.5°
GX50(2.5 kGy)	66.4°	61°	80.5°	80°
GX50(5 kGy)	64.8°	52.6°	76°	71.2°
GXLS50 (control)	76.5°	68.5°	72.5°	66.3°
GXLS50(2.5 kGy)	74.1°	66.5°	65.7°	64.2°
GXLS50(5 kGy)	77.5°	74.7°	70°	-
GX100 (control)	76.5°	65°	61.5°	56.7°
GX100(2.5 kGy)	71.2°	65.2°	71.5°	70.3°
GX100(5 kGy)	68.3°	66°	74.4°	-
GXLS100 (control)	73.9°	70.7°	60.6°	59.4°
GXLS100(2.5 kGy)	88.1°	84.3°	80.5°	77.8°
GXLS100(5 kGy)	76.7°	76°	73.4°	-

Se puede observar que todos los ángulos medidos son menores a 90°, por lo que se consideran materiales hidrofílicos, otra cosa interesante es que los valores obtenidos para una misma película no varían mucho antes o después de irradiar. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de TMPS en las muestras irradiadas, el ángulo se incrementa también debido a que este compuesto es hidrofóbico y, al unirse químicamente a la GX y/o LS, las muestras aumentan su hidrofobicidad. Esto se puede apreciar mejor en las imágenes tomadas de las mediciones realizadas (figura 3.1)

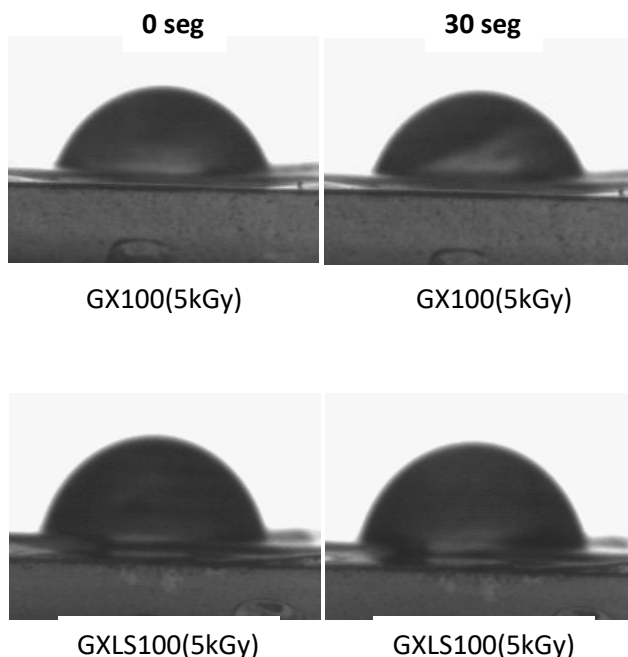


GX50 (2.5kGy)

GX100 (2.5kGy)

Figura 3.1 Imágenes de ángulo de contacto para muestras irradiadas con diferentes cantidades de TMPS.

Otro dato interesante es que el ángulo disminuye con el tiempo, es decir, no permanece constante. El ángulo tiende a disminuir a medida que pasa el tiempo, esto es porque una vez que cae la gota, las cadenas del material se reacomodan al absorber parte del agua. Por otro lado, se observa que las películas que contienen lignina en su estructura muestran mayores ángulos que las que no la contienen puesto que este es un compuesto insoluble en agua (figura 3.2).



GX100(5kGy)

GX100(5kGy)

GXLS100(5kGy)

GXLS100(5kGy)

Figura 3.2 Imágenes del ángulo de contacto para muestras irradiadas a 5 kGy, tomadas a diferentes tiempos.

Por último, al comparar las películas que se entrecruzaron con y sin agente reticulante, no muestran una tendencia clara que afecte el valor del ángulo de contacto. Se esperaría que con la presencia del EGDMA, el ángulo aumentaría puesto que se obtiene mayor reticulación además de que es una molécula que no contiene grupos hidrofílicos en su estructura. Sin embargo, los ángulos medidos en algunos casos aumentan, disminuyen o no muestran cambios.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para observar cambios en las microestructuras de la superficie y de la sección transversal de las diferentes películas antes y después de ser irradiadas, se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 3.3 se muestran las micrográficas de la sección transversal de las películas sin agente reticulante, antes y después de ser irradiadas. La película de goma xantana y TMPS (GX50) presenta una sección transversal prácticamente lisa y homogénea. Una vez que la película se irradia, la sección transversal se vuelve rugosa e irregular, resultado del entrecruzamiento del material y de la formación de partículas de silicio. La película de GX, TMPS y lignina (LS) (GXLS50) antes de ser irradiada también presentó una sección transversal lisa, pero con pequeñas agregaciones, debidas a la LS, la cual no es soluble en agua, mientras que la película ya irradiada muestra una sección transversal mucho más porosa e irregular que en el caso anterior, debido al entrecruzamiento, inducido por la radiación, entre los materiales. Además, es posible observar una morfología más rugosa con aglomerados, los cuales probablemente se deban a la formación de partículas de silicio debido al TMPS presente en las películas obtenidas.

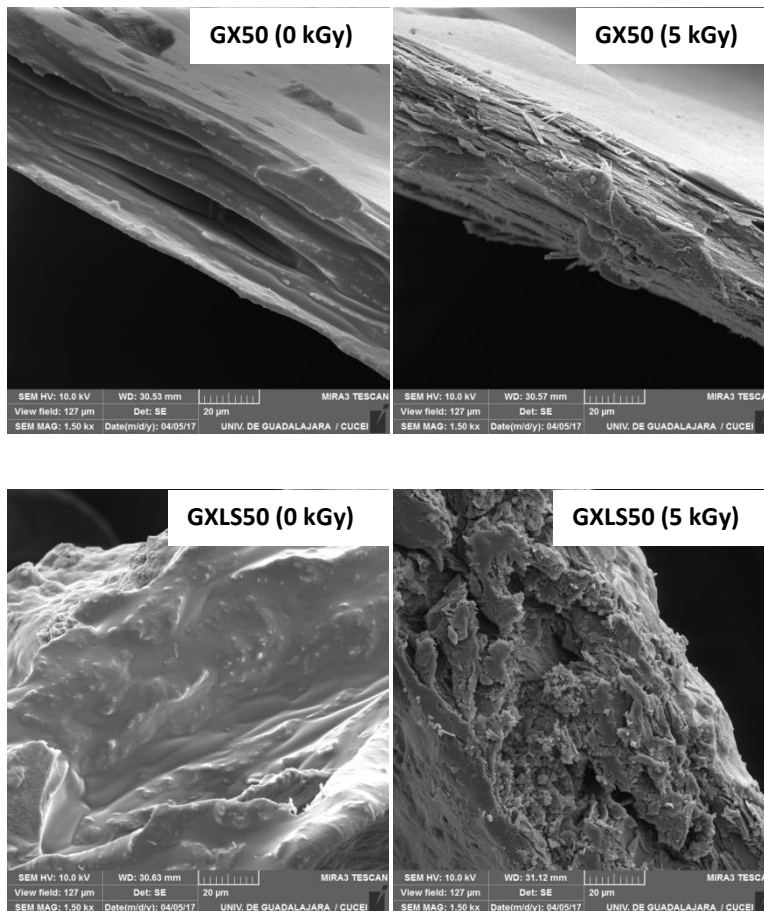


Figura 3.3 Imágenes transversales de SEM de las películas híbridas, antes y después de irradiar.

En la figura 3.4 podemos observar la superficie de la película GXLS50, con y sin agente reticulante. La superficie de las películas antes de ser irradiadas se ven uniformes y con poca rugosidad, salvo pequeñas imperfecciones. Sin embargo, después de ser irradiada se observó diversas partículas en forma de hojuelas sobre la superficie de las películas, esto puede deberse a la formación de partículas de sílice (SiO_2) debido a la presencia del organosilano (TMPS). Adicionalmente, se observó que en las películas con agente entrecruzante, la cantidad de estas partículas se incrementa ligeramente y son de tamaños más pequeños.

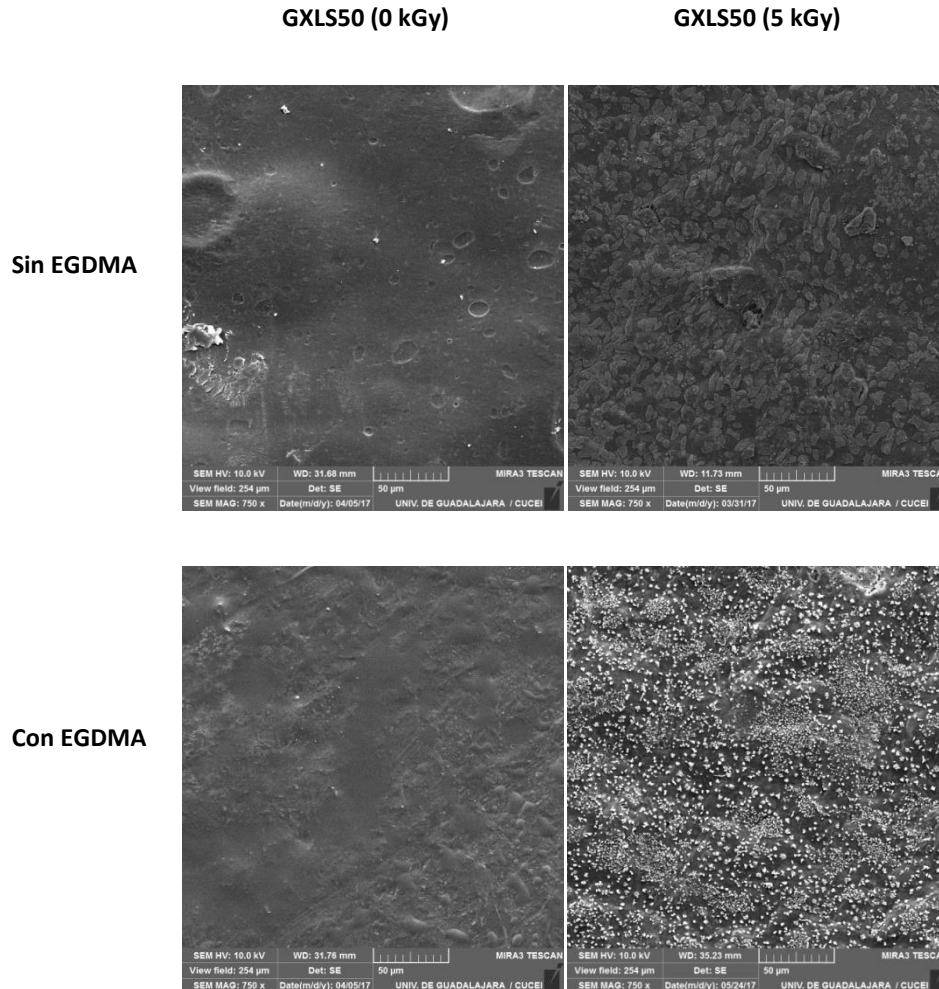


Figura 3.4 Imágenes superficiales de SEM de las películas híbridas, antes y después de irradiar.

Con la finalidad de observar la influencia de la LS en las propiedades morfológicas de las películas, se analizaron muestras con y sin LS. La figura 3.5 muestra que las películas sin LS (GX100) tienen una superficie más compacta, mientras que la muestra con LS (GXLS100) se observa más rugosa, esto se debe a la baja hidrofiliencia de LS, disminuyendo la interacción con la GX y favoreciendo la formación de agregados. Por otro lado, después de ser irradiadas las respectivas películas, se observó que la superficie de la GX100 se mantiene compacta, sin embargo, se observan una gran cantidad de subpartículas de SiO_2 , originadas a partir del TMPS presente en la película. En el caso de la muestra con lignina (GXLS100) se observó que la rugosidad incremento considerablemente, además

se aprecia la presencia de partículas grandes embebidas en la película, estas podrían ser partículas de SiO₂ combinadas con los agregados de la LS.

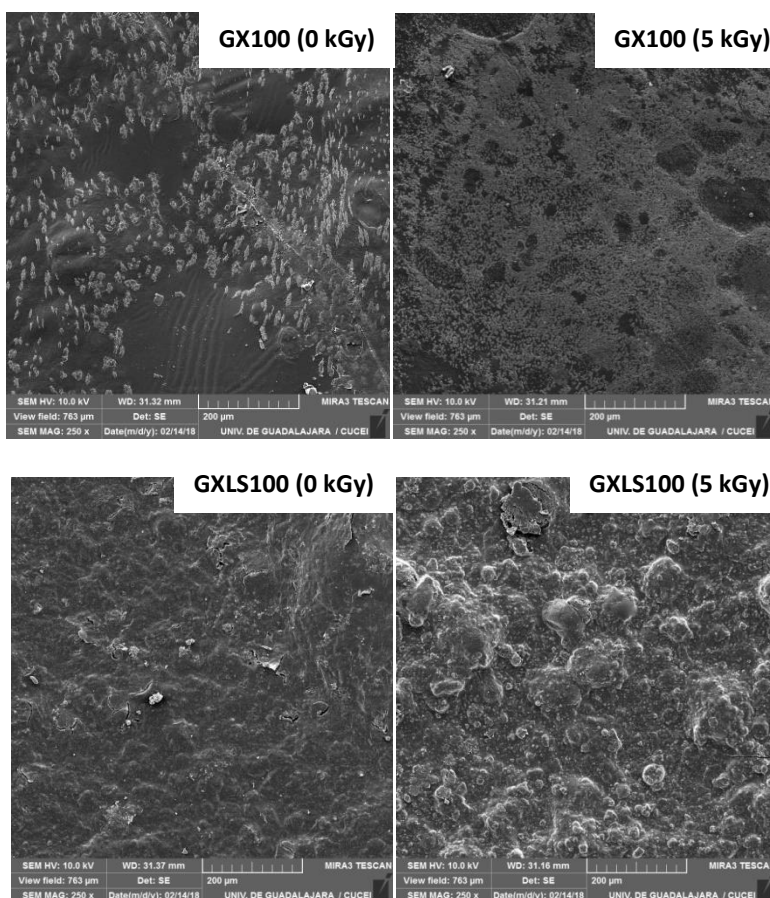


Figura 3.5 Imágenes superficiales de SEM de las películas híbridas con EGDMA, antes y después de irradiar.

3.3.5 Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Mediante la técnica EDS, se pudo realizar un análisis químico de las muestras para corroborar la presencia del grupo alcoxisilano en la película de goma xantana/lignina, y así confirmar la obtención de una película híbrida.

En las tablas 3.8 y 3.9 se encuentran las muestras compuestas de GX, LS y TMPS (100 % w/w), antes y después de irradiar. La película antes de ser irradiada

presentó 3.02 % at. de silicio, lo cual es lógico ya que esta muestra contiene el TMPS inicial. Posterior a la irradiación de la película, se procedió a lavar con etanol para eliminar los reactivos que no se hubieran reticulado entre ellos, y se encontró que también contiene silicio en su estructura (2.42 % at.). Esto indica que el TMPS se está uniendo químicamente a la GX y LS formando la película híbrida entrecruzada. Sin embargo, es posible observar que el porcentaje es menor después de irradiar debido a que no todo el TMPS se está uniendo o reaccionando para formar el material final, por lo que una parte se elimina al lavar la muestra.

Tabla 3.8. Elementos presentes en la muestra GXLS100 sin irradiar.

Spectrum: SiC

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	43.13	43.13	51.96	15.91
Oxygen	K-series	48.54	48.54	43.90	17.58
Silicon	K-series	5.87	5.87	3.02	0.82
Sulfur	K-series	2.46	2.46	1.11	0.36
Total:		100.00	100.00	100.00	

Tabla 3.9 Elementos presentes en la muestra GXLS100 irradiada a 5kGy.

Spectrum: SiC

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	45.23	45.23	53.34	16.17
Oxygen	K-series	49.98	49.98	44.25	17.88
Silicon	K-series	4.79	4.79	2.42	0.69
Total:		100.00	100.00	100.00	

En las tablas 3.10 y 3.11 se encuentran los resultados para las muestras con GX, LS, TMPS (50% w/w), y EGDMA. En la película sin irradiar se tiene una concentración inicial de 1.18 % at. de silicio, menor que en la muestra anterior, ya que en este caso se tiene la mitad de la cantidad de silano. Una vez que la película fue irradiada (5 kGy) y lavada (para eliminar los reactivos sin reaccionar),

se tiene 1.01 % at. de silicio, lo cual es un mínimo cambio respecto de la concentración inicial de silicio, por lo que se confirma la reacción de reticulacion. Además, se puede observar que al añadir el agente reticulante, se favorece la adición del TMPS a la película híbrida pues el porcentaje fue mucho mayor que en el caso anterior. Cabe mencionar que los elementos inorgánicos presentes (sodio, azufre y potasio), son contaminación por el manejo de las muestras.

Tabla 3.10 Elementos presentes en la muestra GXLS50 con EGDMA sin irradiar

Spectrum: XGLS50C0

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	19.91	37.23	46.98	7.73
Oxygen	K-series	25.73	48.12	45.58	9.60
Sodium	K-series	2.31	4.32	2.85	0.54
Silicon	K-series	1.17	2.18	1.18	0.23
Sulfur	K-series	1.57	2.93	1.38	0.25
Potassium	K-series	2.79	5.22	2.02	0.34

Total:	53.48	100.00	100.00		

Tabla 3.11 Elementos presentes en la muestra GXLS50 con EGDMA irradiada a 5kGy.

Spectrum: XGLS50C5

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	18.39	41.10	51.59	7.15
Oxygen	K-series	19.36	43.28	40.78	7.48
Sodium	K-series	1.69	3.77	2.47	0.42
Silicon	K-series	0.84	1.88	1.01	0.19
Sulfur	K-series	1.62	3.62	1.70	0.26
Potassium	K-series	2.83	6.34	2.44	0.34

Total:	44.73	100.00	100.00		

3.3.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La topografía AFM mostró que las películas muestran diferente rugosidad antes y después de ser irradiadas, ya que al reticularse se observa una topografía mucho más heterogénea y rugosa comparada con las películas iniciales, donde se observa una superficie más homogénea. Por ejemplo, la película GXLS50 sin irradiar muestra una superficie compacta y casi lisa, mientras que la película irradiada a 5 kGy tiene una superficie irregular (figura 3.6). Esto es debido a que se forman partículas de sílice (SiO_2) del TMPS, que provocan que la rugosidad aumente, en conjunto con la densidad de reticulación. Por tanto, la rugosidad de la película pasa de 13.21 nm a 90.8 nm.

Además, también se pudo observar que la composición de la película afecta la rugosidad del material híbrido, las películas que contienen LS son mucho más rugosas que las películas que sólo tienen GX, incluso antes de ser irradiadas. Una vez que se irradian, ambas películas presentan alta rugosidad e irregularidades, con la diferencia que las que contienen LS presentan valores mucho más altos (figura 3.7). Por ejemplo, la película compuesta por GX y TMPS irradiada (GX50-5 kGy) tiene una rugosidad de 15.93 nm, mientras la que contiene LS (GXLS50-5kGy) es de 80.1 nm. Esto es debido a que la LS no es soluble en agua y al incorporarse forma pequeños agregados, que da como resultado películas más heterogéneas.

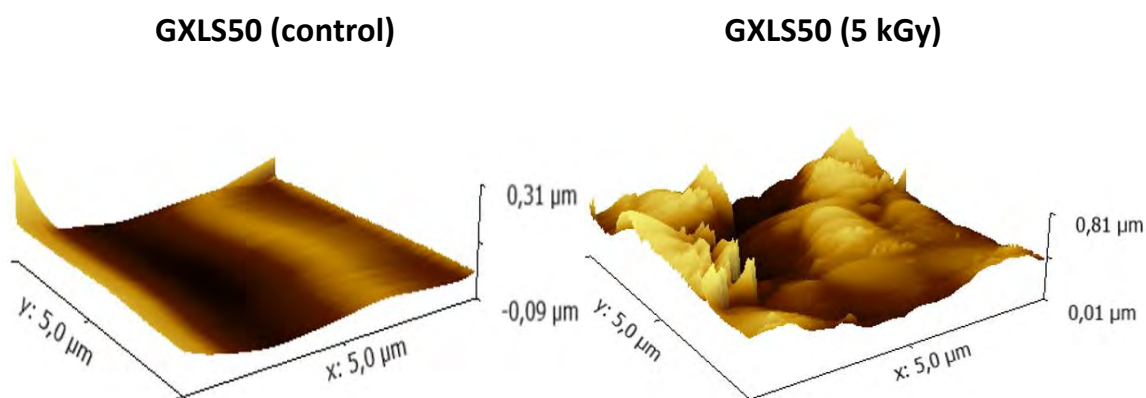
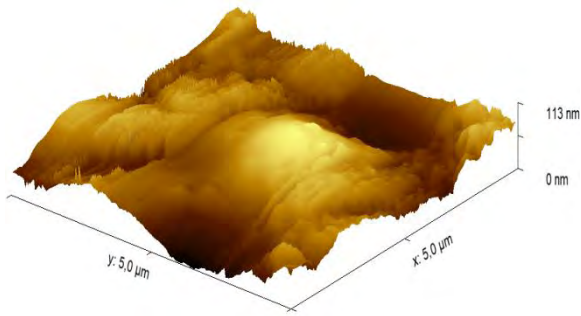


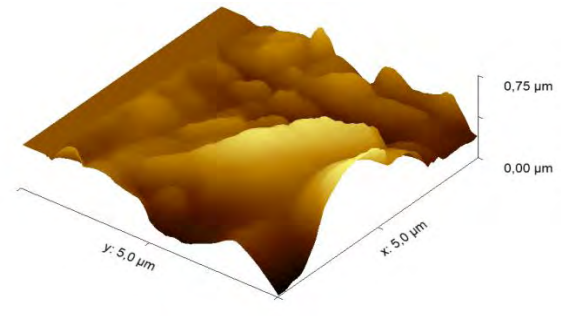
Figura 3.6 imágenes de AFM para las muestras GXLS50 antes y después de irradiar.

GX50 (5 kGy)



RUGOSIDAD: 15.93 nm

GXLS50 (5 kGy)



RUGOSIDAD: 80.1 nm

Figura 3.7 imágenes de AFM para las muestras GX50 y GXLS50, irradiadas a 5 kGy.

Capítulo 4. Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar películas híbridas reticuladas basadas en goma xantana (GX), lignina (LS) y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS) mediante radiación gamma, utilizando un método en disolución y en estado sólido.

En disolución fue necesario utilizar un agente reticulante (EGDMA) para lograr obtener el material híbridoreticulado, donde las condiciones óptimas fueron trabajar con 50% w/w de TMPS y 10 % w/w de EGDMA. Los porcentajes de reticulación alcanzados fueron de 30-50%.

En estado sólido fue posible obtener el material híbrido reticulado utilizando solamente la radiación gamma. En este caso, las películas que presentaron mayor grado de reticulación (aprox. 56%) fueron las obtenidas con 50% w/w de TMPS sin lignina. Además fue posible mejorar la reticulación del material si se agrega el agente reticulante (EGDMA), logrando aumentar el porcentaje de reticulación hasta un 80%.

La incorporación de la lignina para obtener las películas no dio los resultados esperados pues en la mayoría de los casos los porcentajes de reticulación obtenidos fueron menores en comparación con las películas que no la contenían. Por lo que se obtiene mejor reticulación cuando esta no se encuentra presente, sin importar que tengamos o no presente el agente reticulante. Por lo tanto, el porcentaje de reticulación del material híbrido está en función de la cantidad de TMPS y la presencia de lignina.

Por medio del análisis de EDS se logró confirmar la obtención del material híbrido, puesto que las películas reticuladas mostraron la presencia de átomos de silicio, en diferentes proporciones, lo cual depende de la concentración inicial de TMPS. Sin embargo, la cantidad de silicio es menor después de irradiar debido a que no todo el TMPS se está uniendo covalentemente al material final. Además, la adición del agente reticulante favorece el anclaje del TMPS a la película híbrida.

La hidrofiliidad del material híbrido reticulado no se vio afectado en gran medida por la composición de la película y la cantidad de TMPS, pues todas las películas tuvieron ángulo de contacto bajos, entre 60-75°, por lo que el material se puede considerar como hidrofílico.

La morfología fue estudiada por SEM y AFM, arrojando resultados muy interesantes. Las películas antes de reticularse, se muestran bastante homogéneas y casi lisas, mientras que una vez entrecruzadas, la morfología se vuelve más rugosa y heterogénea. En algunos casos, se logran observar aglomerados en la superficie, los cuales probablemente se deban a la formación de partículas de sílice (SiO₂). Adicionalmente, se observó que en las películas con agente entrecruzante, la cantidad de estas partículas se incrementa ligeramente y son de tamaños más pequeños.

La estabilidad térmica del material se verificó mediante TGA, observando que el material híbrido presenta una mejor estabilidad térmica que la GX (280°C) y la LS (382°C), desplazando la temperatura de descomposición hasta los 420-430°C.

Bibliografía.

1. Sperling L. H. (1992). Introduction to physical polymer science. Second edition; John Wiley & Sons, Inc., pp: 9-11, 13-14, 40-45.
2. Carraher, Jr C.E. (2007). Polymer Chemistry. Taylor and Francis Group, pp: 30, 39-41, 51-55.
3. Drobny, G.J. (2013). Ionizing Radiation and Polymers. Primera edición; Elsevier, pp: 1-4, 11-24.
4. De Vivanco, B. y Giselle, M. Interacción de la Radiación Ionizante con el Tejido Biológico y sus Efectos, capítulo 2.
5. Navarrete M. & Cabrera L. (1993). Introducción al Estudio de los Radioisótopos. Segunda edición; México, UNAM, pp: 56-58.
6. (s,f) Algunas consideraciones sobre la radiación gamma. Recuperado el 25 de octubre del 2017 de:

<http://inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/Algunas%20consideraciones.pdf>
7. Bhattacharya, A. Progress in Polymer Science (2000), 25: 371-401.
8. Maytra, J. and Shukla V.K. American Journal of Polymer Science (2014), 4(2): 25-31.
9. Ozay, Ozgur. Polymer-Plastics Technology and Engineering (2014), 53: 130–140.
10. Rosiak, J., Ulanski, P., Pajewski, L., Yoshi, F., Makuuchi, K. Radiation Physics and Chemistry (1995), 46: 161-168.

-
11. (s.f) Polímeros naturales. Recuperado el 28 de octubre del 2017 de:
<https://tecnopolimeros.blogspot.mx/2012/01/polimeros-naturales.html>
12. Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S. , Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulos, E. International Journal of Polymer Science (2011), Article ID 837875, 35 pages.
13. Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., Tamura. Carbohydrate Polymer (2010), 82(2): 227-232.
14. Hoffman, A.S. Advanced Drug Delivery Reviews (2002), 43: 3-12.
15. Kundu, B., Kurland, N.E., Bano, S., Patra, C., Engel, F., Yadavalli, V.K., Kundu, S.C. Progress in Polymer Science (2014), 39(2): 251-267.
16. García-Ochoa, F., Santos, V.E., Gómez, E., Biotechnology Advances (2000), 18: 549-579.
17. Chávez-Sifontes, M., Domine, M. Avances en Ciencias e Ingeniería (2013), 4:15-46.
18. Gomez-Romero, P. and Sanchez, C. (2004). Functional Hybrid Materials, Wiley-VCH, pp: 1-6.
19. (s,f) Compuestos híbridos Orgánicos-Inorgánicos. Recuperado el 30 de octubre del 2017 de:
http://www.bdigital.unal.edu.co/2358/2/johnalexanderposadaduque.2008_Parte3.pdf

20. Khan, R.A., Dussault, D., Salmieri, S., Safrany, A., Lacroix, M. Radiation Physics and Chemistry (2012), 81: 927-931.

21. Pasto, D.J. and Johnson, C.R. (2003). Determinación de Estructuras Orgánicas. Editorial Reverté, pp: 121-125.

22. (s.f) Espectrometría infrarroja. Recuperado el 6 de noviembre del 2017 de: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja

23. (s.f) Ángulos de contactos. Tensión Superficial e Interfacial. Recuperado el 6 de noviembre del 2017 de: <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-angulos-de-contacto-tension-superficial-e-interfacial>

24. Vázquez-Nin, G. and Echeverría O. (2000). Introducción a la Microscopía Electrónica de Barrido Aplicadas a las Ciencias Biológicas. Fondo de Cultura Económica, Facultad de Ciencias, UNAM, pp: 92-108.

25. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., Joy, D.C. (2018). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Fourth edition, Springer, pp: 209-216.

26. Jalili, N. and Laxminarayana, K. Mechatronics (2004), 14(8): 907-945.