



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Injerto por pasos de ácido acrílico y N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metacrilamida sobre películas de polipropileno mediante radiación ionizante

TESIS

Que para obtener el título de

Licenciado en Química Industrial

P R E S E N T A

Eliseo Islas Vázquez

ASESOR

Dra. Alejandra Ortega Aramburu

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Injerto por pasos de ácido acrílico y N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metacrilamida sobre películas de polipropileno mediante radiación ionizante.

Que presenta el pasante: **Eliseo Islas Vázquez**

Con número de cuenta: 310085373 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Septiembre de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Jaime Hinojosa Torres	
VOCAL	Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez	
SECRETARIO	Dra. Alejandra Ortega Aramburu	
1er. SUPLENTE	Dra. Abigail Martínez Estrada	
2do. SUPLENTE	M.C. Claudia Elena Rivera Enríquez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/mmgm*

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero agradecer la asesoría de la Dra. Alejandra Ortega quien fue mi guía en este proceso de aprendizaje y trabajo y quien sin su apoyo, enseñanza y observaciones este trabajo no habría sido posible.

Tanto a la Dra. Guillermina Burillo como al Dr. Emilio Bucio que siempre estuvieron para brindarme su sabiduría y soporte, tanto intelectual como humano.

A mis compañeros Adán, Alejandro, Alexa, Angélica, Eduardo, Elisa, Erika, Felipe, Gabriel, Geovanni, Nestor y Victor quienes me brindaron consejos tanto dentro como fuera del laboratorio.

Al M. en C. Benjamín Leal, al Fís. Francisco García y a la Sria. Reyna Salazar de Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica por el apoyo técnico otorgado.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, lugar en el que fue realizado este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con mucho cariño a mi madre quien siempre estuvo conmigo y me apoyó de todas las maneras posibles e imposibles, quien nunca permitió que faltara lo más esencial en casa: el amor.

A mi padre, quien siempre se preocupó porque recibiera la mejor educación y me ofreció los mejores consejos para poder lograrlo.

A mis hermanas, que me guiaron para ser siempre mejor persona, con sus lecciones y regaños muchas veces bien merecidos.

A Carolina, Samuel e Isaac que han estado a mi lado desde hace algunos años y siguen estando, siendo mis confidentes, mis otros hermanos.

“There is no reality except the one contained within us. That is why so many people live such an unreal life. They take the images outside of them for reality and never allow the world within to assert itself”

– **Hermann Hesse**

Contenido

1. Introducción	9
2. Marco teórico.....	12
2.1. Polímeros.....	12
2.1.1. Generalidades	12
2.1.2. Clasificación.....	14
2.1.2.1. Según su origen	14
2.1.2.1.1. Naturales.....	14
2.1.2.1.2. Sintéticos.....	14
2.1.2.1.3. Semisintéticos	15
2.1.2.2. Según su composición	15
2.1.2.2.1. Homopolímeros.....	15
2.1.2.2.2. Copolímeros	16
2.1.2.3. Según su estructura.....	19
2.1.2.3.1. Lineales.....	19
2.1.2.3.2. Ramificados	20
2.1.2.3.3. Reticulados o entrecruzados.....	21
2.1.2.4. Según su comportamiento térmico.....	21
2.1.2.4.1. Termoestables o termofijos	22
2.1.2.4.2. Termoplásticos	23
2.1.3. Mecanismos de polimerización.....	24
2.1.3.1. Polimerización por adición	24
2.1.3.1.1. Polimerización vía radicales	25
2.1.3.1.2. Polimerización aniónica	27
2.1.3.1.3. Polimerización catiónica	28
2.1.3.2. Polimerización por condensación	28
2.1.4. Polímeros inteligentes.....	29
2.1.4.1. Polímeros sensibles al pH.....	29
2.2. Radiación.....	30
2.2.1. Decaimiento radioactivo	32
2.2.1.1. Decaimiento alfa (α).....	33
2.2.1.2. Decaimiento beta (β).....	34
2.2.1.3. Decaimiento gamma (γ)	34
2.2.1.4. Emisión de neutrones.....	35
2.2.2. Interacción de la radiación nuclear con la materia	35

2.2.2.1.	Efecto fotoeléctrico	35
2.2.2.2.	Efecto Compton.....	36
2.2.2.3.	Producción de pares.....	36
2.2.3.	Fuentes de radiación gamma	37
2.2.4.	Unidades de medida de la radiación.....	38
2.2.5.	Química de radiaciones	39
2.2.5.1.	Efectos de la radiación ionizante en polímeros	39
2.2.5.2.	Métodos de injerto por irradiación gamma	40
2.2.5.2.1.	Preirradiación	40
2.2.5.2.2.	Preirradiación oxidativa (peroxidación)	40
2.2.5.2.3.	Método directo (simultaneo).....	41
2.2.5.3.	Efecto de las condiciones experimentales en el injerto por radiación gamma	42
2.2.5.3.1.	Dosis	42
2.2.5.3.2.	Intensidad de radiación.....	42
2.2.5.3.3.	Temperatura	42
2.2.5.3.4.	Concentración del monómero	43
2.2.5.3.5.	Disolvente.....	43
2.3.	Metales pesados	44
2.3.1.	Generalidades	44
2.3.2.	Efectos ecológicos y a la salud	44
2.3.3.	Cromo y cromatos.....	45
2.3.3.1.	Mecanismo de toxicidad del cromo	47
2.4.	Técnicas de caracterización.....	48
2.4.1.	Espectrometría infrarroja con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)	48
2.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	50
2.4.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	52
2.4.4.	Ángulo de contacto	54
2.4.5.	Espectrometría UV-Vis	55
3.	Hipótesis.....	57
4.	Objetivos	57
4.1.	Objetivo general.....	57
4.2.	Objetivos particulares	57
5.	Metodología.....	58
5.1.	Materiales, reactivos y equipos	58
5.2.	Desarrollo experimental.....	62

5.2.1.	Injerto de AAc sobre PP.....	62
5.2.1.1.	Obtención de rapidez de injerto de AAc sobre PP	62
5.2.2.	Injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc	63
5.2.2.1.	Estudio del efecto del porcentaje de AAc y dosis en el injerto de DMAPMA ...	63
5.2.2.2.	Estudio del efecto de la concentración de DMAPMA en el injerto de [...].....	64
5.2.3.	Caracterización de las muestras.....	64
5.2.3.1.	FTIR-ATR	64
5.2.3.2.	DSC	64
5.2.3.3.	TGA	65
5.2.3.4.	Ángulo de contacto	65
5.2.3.5.	Tiempo de hinchamiento límite	65
5.2.3.6.	pH crítico	65
5.2.4.	Evaluación de retención de cromatos en PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA	66
5.2.4.1.	Evaluación de retención a pH 6.....	66
5.2.4.2.	Evaluación de retención a pH 1.5.....	66
5.3.	Resultados y análisis.....	67
5.3.1.	Injerto de AAc sobre PP mediante preirradiación oxidativa	67
5.3.2.	Rapidez de injerto de AAc sobre PP	70
5.4.	Injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc mediante método directo.....	71
5.4.1.	Efecto del porcentaje de AAc y dosis en el injerto de DMAPMA.....	73
5.4.2.	Efecto de la concentración de DMAPMA en el injerto de DMAPMA.....	75
5.5.	Caracterización de las muestras.....	76
5.5.1.	FTIR-ATR	76
5.5.2.	DSC	78
5.5.3.	TGA	79
5.5.4.	Ángulo de contacto	81
5.5.5.	Tiempo de hinchamiento límite	83
5.5.6.	pH crítico	84
5.5.7.	Retención de cromatos	87
5.5.7.1.	Retención a pH 6	88
5.5.7.2.	Retención a pH 1.5	90
6.	Conclusiones.....	93
7.	Trabajo futuro	94
8.	Bibliografía	95

1. Introducción

Con el crecimiento de la industria la contaminación del agua se ha convertido en un gran problema para la humanidad por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales capaces de remover los contaminantes (en especial los iones de metales pesados) se han convertido en áreas de crecimiento constante. Los tratamientos comúnmente empleados para llevar a cabo este fin incluyen la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana, coagulación–floculación y métodos electroquímicos. La mayoría de estas técnicas necesitan grandes cantidades de energía, además, la precipitación y los procesos electroquímicos remueven solamente entre 1-100 mg/L, mientras que metales pesados como el arsénico, cadmio, cromo, plomo entre otros deben estar presentes en concentración menor a ésta en agua para beber según la EPA (Martin y Griswold, 2009) además, estos métodos generan una gran cantidad de lodos mientras que los métodos de intercambio iónico y filtración por membrana son sumamente costosos (Soto *et al.*, 2016).

Actualmente los polímeros inteligentes o estímulo-sensibles han llamado la atención debido a su reacción ante pequeñas variaciones en su ambiente como puede ser la temperatura, el pH, el campo magnético o eléctrico, la intensidad de luz o la presencia de moléculas biológicas. Los polímeros inteligentes presentan cambios reversibles en sus propiedades físico-químicas como procesos de hinchamiento o contracción, transición solución-gel, etc. (Aguilar *et al.*, 2007) que pueden ayudar a desarrollar materiales reusables que bajo ciertas condiciones puedan retener o liberar los metales presentes en las aguas contaminadas (Aguilar y San Roman, 2014).

Entre las principales aplicaciones de los polímeros inteligentes se encuentran las biomédicas (ingeniería de tejidos, suministro de fármacos, instrumentación médica), textiles (modificación de fibras naturales y sintéticas), eléctricas (aislamiento eléctrico), tecnología de membranas (procesos de separación) y ecológicas (retención de metales pesados).

La obtención de polímeros inteligentes mediante copolimerización de injerto es un método muy popular actualmente (Bhunja *et al.*, 2017) y puede realizarse mediante procesos químicos o empleando radiación ionizante. La radiación ionizante tiene ciertas ventajas respecto a otros métodos debido a que no es necesario emplear catalizadores o aditivos, la pureza de los productos no se ve afectada, el peso molecular de los polímeros es regulado de mejor manera, la calidad de los productos está controlada, se emplea menor energía y recursos, y el proceso de síntesis es más limpio, además, existe la capacidad de llevar a cabo el proceso de iniciación en sustratos sólidos (Bhattacharya, 2000).

Entre los polímeros sintéticos el polipropileno es de bajo costo, tiene propiedades químicas y eléctricas superiores a otras matrices poliméricas y cuenta con propiedades físicas como excelente resistencia a la tracción, dureza, resistencia al impacto, entre otras (Kwon, Nho y Chen, 2002) por lo que las películas de polipropileno son ampliamente utilizadas como matriz para la copolimerización de injerto.

El ácido acrílico es uno de los monómeros más empleados para ser injertados en diferentes matrices poliméricas, debido a que forma copolímeros con sensibilidad al cambio de pH y sus grupos carboxílicos son útiles para convertirlos en otros grupos funcionales (Bucio, Burillo y Ramírez-Fuentes, 2007).

La importancia de las acrilamidas radica en su hidrofiliidad, su biocompatibilidad en aplicaciones médicas, la formación de polímeros pH-sensibles y la presencia de nitrógeno en estructura lo cual favorece la adsorción de metales pesados (Barrera-Díaz, Ramírez, Burillo, Roa y Bilyeu, 2011). La N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metacrilamida (DMAPMA) es una acrilamida poco estudiada que cuenta con dos nitrógenos en su estructura y por lo tanto la síntesis de sus copolímeros así como su comportamiento ante variaciones de pH es de interés en el presente trabajo. Chen, Nho, Kwonn y Hoffman (1999) intentaron anteriormente el injerto mediante el método de preirradiación oxidativa de diferentes acrilamidas (AAm, DMAAm y DMAPMA) en películas de polipropileno; en el estudio obtuvieron injertos de DMAPMA menores al 1% lo cual carece de utilidad práctica, por lo que se propone la síntesis de un injerto binario para obtener mayores porcentajes de injerto.

La finalidad del presente trabajo radica en emplear radiación gamma para modificar películas de polipropileno mediante un injerto binario; en primer lugar se injertó ácido acrílico y posteriormente se injertó DMAPMA, de esta manera se buscaba que los grupos funcionales agregados otorgaran propiedades hidrofílicas a la matriz así como hinchamiento dependiente del pH, haciendo posible que pudiera hincharse en contacto con el agua y de esta manera retener metales pesados. Las películas obtenidas se caracterizaron para corroborar el injerto de dichos grupos, conocer el cambio en las propiedades de la matriz y determinar si responden a cambios de pH, además se realizaron ensayos preliminares para conocer su potencial aplicación para la retención de iones de cromo (VI).

2. Marco teórico

2.1. Polímeros

2.1.1. Generalidades

Alrededor del año 1902 un químico belga llamado Leo Hendrik Baekeland junto con otros investigadores, realizaron diversos experimentos con la esperanza de encontrar un sustituto económico de la goma laca la cual es producida por un gusano, dichos experimentos llevaron a Baekeland a sintetizar una resina basada en fenol y formaldehído la cual nombró Baquelita, fue en 1906 cuando obtuvo la primera patente de su invento. Dicho material, el cual es considerado como el primer plástico creado completamente por el hombre, resultó ser apropiado para las industrias eléctricas y automotrices debido a su alta resistencia térmica, eléctrica y al desgaste debido a sustancias químicas; para el año de 1930 *Bakelite Corporation* ya manufacturaba chasis de radios, enchufes para bombillas eléctricas y soportes para todo tipo de componentes eléctricos (American Chemical Society, 1993).

En 1920, Hermann Staudinger, entonces profesor de química orgánica en la ETH (*Swiss Federal Institute of Technology*) en Zurich postuló en un artículo titulado “*Über Polymerisation*” que algunos materiales como el caucho y la baquelita poseían pesos moleculares muy altos, incluso argumentó que la unión por enlaces covalentes de una gran cantidad de pequeñas moléculas podría conducir a la formación de productos con alto peso molecular como los ya mencionados; él llamó a dicha reacción “polimerización” y a sus productos “polímeros” (de las raíces griegas *poly*= mucho y *meros*= partes). Sin embargo, la comunidad científica no aceptó dicha teoría, a pesar de que Staudinger presentó pruebas valiéndose de experimentos de viscosimetría, y no fue hasta diciembre de 1953 que recibió el premio Nobel en química por dicha contribución (American Chemical Society, 1999).

Las propiedades de los polímeros están determinadas por los monómeros que lo constituyen los cuales son usualmente moléculas orgánicas simples y debido a que las cadenas poliméricas son muy extensas respecto a otras moléculas más pequeñas, su representación gráfica difiere un poco de éstas últimas. Usando como ejemplo al poliestireno, los polímeros se pueden representar gráficamente de la manera mostrada en la Figura 1.

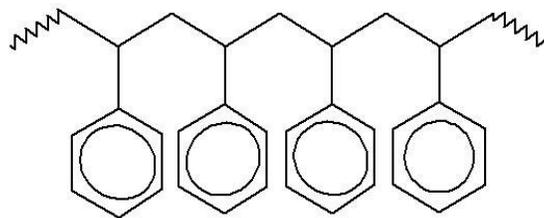


Figura 1. Representación del poliestireno como cadena.

Sin embargo, es más conveniente representarlo como se observa en la Figura 2 de forma que se muestre la unidad repetitiva de la molécula entre paréntesis y con un subíndice para representar el número de unidades repetitivas que contiene el polímero, también llamado grado de polimerización.

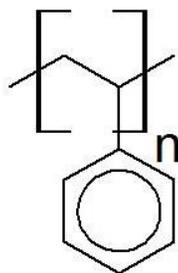


Figura 2. Representación del poliestireno como unidad repetitiva.

El valor de n usualmente abarca desde unos cuantos cientos hasta miles de unidades; éste depende del peso molecular del polímero el cual puede llegar hasta varios millones de unidades (Chanda, 2013). Comúnmente una molécula puede ser considerada polímero cuando está constituida por múltiples unidades repetitivas y tiene una masa molar con un valor de 1000 g/mol como mínimo (Nicholson, 2006).

2.1.2. Clasificación

2.1.2.1. Según su origen

2.1.2.1.1. Naturales

El ADN, la celulosa, el algodón y el caucho son polímeros que se han encontrado en la naturaleza (Olantunji, 2016) es por ello que adoptan el nombre de polímeros naturales pues estos pueden ser encontrados en la naturaleza y posteriormente extraídos (Carnegie Mellon University, 2017).

El estudio de éste tipo de polímeros es aún más complejo comparado con el estudio de polímeros sintéticos, esto es debido a diversos factores: algunos polímeros naturales están compuestos de unidades repetitivas parecidas pero no idénticas; existe una gran dependencia entre el polímero y el entorno en el que se encuentre éste; la estructura de muchos polímeros naturales no es del todo conocida y su tamaño y forma es más compleja (Carraher, 2007).

2.1.2.1.2. Sintéticos

Los polímeros sintéticos son aquellos que son obtenidos por ingenieros y científicos a partir de componentes sintéticos mediante reacciones químicas (Reference, 2017). Es por ésta razón que las posibilidades de síntesis de polímeros son básicamente ilimitadas, solamente están restringidas por leyes químicas y termodinámicas, así como la creatividad del inventor. Estas posibilidades han llevado a la creación de una enorme cantidad de polímeros en básicamente cada rubro de la actividad humana. La enorme versatilidad derivada de las amplias posibilidades de síntesis se traduce en materiales con una gran cantidad de propiedades y aplicaciones.

Es posible encontrar polímeros como componentes de miles de objetos que usamos en la vida diaria: Ropa, calzado, productos de cuidado personal, muebles, empaques, partes de automóviles, recubrimientos, adhesivos, llantas, entre muchas más (Saldivar-Guerra y Vivaldo-Lima, 2013).

2.1.2.1.3. Semisintéticos

La mayoría de polímeros que se encuentran en la naturaleza carecen de propiedades que los hagan útiles para las necesidades humanas; a pesar de ello, cuando se les modifica mediante tratamientos químicos éstos se convierten en polímeros semisintéticos que pueden cumplir los requerimientos para las aplicaciones deseadas.

Entre los tratamientos químicos más empleados se encuentran:

- Adición de grupos funcionales a la cadena principal: Existen tratamientos para mejorar la resistencia de un polímero frente a agentes químicos o cambiar la hidrofobicidad de éste, el nitrato de celulosa es un ejemplo de la adición del grupo nitro a la celulosa.
- Entrecruzamiento: La creación de enlaces entre las cadenas de un polímero natural para incrementar la resistencia, como sucede con la vulcanización del caucho natural.
- Copolimerización: Análogo a la adición de grupos funcionales, puede emplearse para mejorar las propiedades de los polímeros naturales y entonces emplearlos como sustitutos de polímeros artificiales. Un ejemplo es el injerto de sales poliacrílicas en celulosa para mejorar la absorción de agua en pañales (Balwani, 2016).

2.1.2.2. Según su composición

2.1.2.2.1. Homopolímeros

Los homopolímeros se encuentran constituidos por unidades repetitivas idénticas (monómeros), como es el caso del alcohol polivinílico cuya estructura se muestra en la Figura 3.

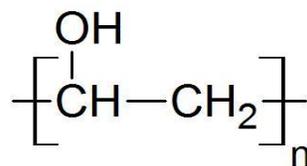


Figura 3. Estructura del alcohol polivinílico.

La nomenclatura que se emplea comúnmente para nombrar a los homopolímeros está basada en los monómeros que se utilizan para prepararlos “basada en la fuente”, a pesar de que la IUPAC ha establecido reglas basadas en la estructura.

El sistema basado en la fuente funciona agregando el prefijo *poli-* a polímeros derivados de monómeros que se escriban con una sola palabra. En caso de que el monómero esté compuesto por más de una palabra éstas se escriben entre paréntesis. Así, el poliacrilonitrilo y poli(cloruro de vinilo) son los polímeros del acrilonitrilo y del cloruro de vinilo, respectivamente. Sus estructuras son mostradas en la Figura 4.

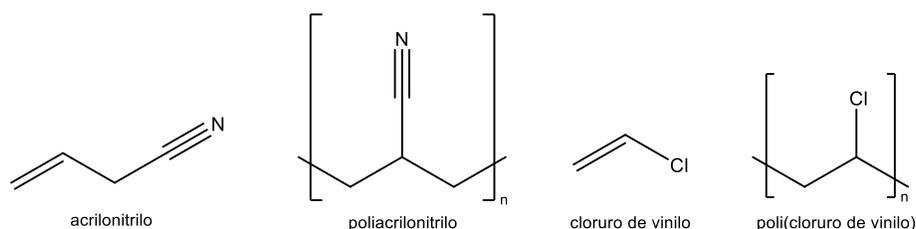


Figura 4. Acrilonitrilo, cloruro de vinilo y sus correspondientes polímeros.

En esta nomenclatura no se requiere que el polímero sea obtenido del monómero que se considera “fuente”; como ejemplo se puede citar al óxido de etileno, del cual es posible obtener polietilenglicol y poli(óxido de etileno), los cuales tienen la misma unidad repetitiva y solamente se diferencian por el grado de polimerización (Carey, 2006).

2.1.2.2.2. Copolímeros

Los copolímeros son obtenidos mediante la polimerización conjunta de dos o más monómeros diferentes. Las propiedades finales del copolímero sintetizado serán muy diferentes a las de sus homopolímeros correspondientes, lo cual puede ser aprovechado por los químicos especializados en polímeros al momento de diseñar nuevos materiales.

Dependiendo del acomodo que tengan las unidades de monómero en la cadena, es posible definir varios tipos de copolímeros; por ejemplo, si el monómero A se copolimeriza con el monómero B, el copolímero resultante puede tener una distribución aleatoria de ambos monómeros (Figura 5 a) o éstos pueden estar alternados (Figura 5 b).

Las proporciones iniciales de los monómeros y su reactividad relativa definirán la distribución de los monómeros en el copolímero. Es complicado obtener copolímeros perfectamente aleatorios o alternados, en la práctica la mayor parte de los copolímeros tienen imperfecciones.

Para nombrar los copolímeros se emplea convenientemente la nomenclatura basada en la fuente. Cuando no se dé ninguna información específica sobre la secuencia de monómeros en el copolímero, se emplea el prefijo *co-* con formato general poli(A-*co*-B), siendo A y B los nombres de los dos monómeros como por ejemplo el poli(estireno-*co*-butadieno) (Seymour y Carraher, 2002). En caso de que el copolímero se encuentre alternado, se sustituye el prefijo *co-* por *alt-*, por ejemplo el poli(estireno-*alt*-metil metacrilato) (Sperling y Metanowski, 1999).

Además de los copolímeros aleatorios y alternados, es posible preparar otras dos formas de copolímeros llamados en bloque y de injerto. Los copolímeros en bloque consisten en cadenas que contienen bloques diferentes de unidades monoméricas idénticas (Figura 5 c); los copolímeros de injerto son cadenas de un homopolímero que están unidas a una matriz polimérica (cadenas de otro polímero) constituidas por un monómero distinto (Figura 5 d).

La preparación de copolímeros en bloque consiste en la polimerización de un monómero y la posterior adición de un exceso del segundo monómero a la mezcla de reacción mientras se mantenga activa (McMurry, 2008). La forma de nombrarlos mediante nomenclatura IUPAC sigue el formato poliA-*block*-poliB, siendo A y B las unidades de los monómeros individuales. Por ejemplo: poliestireno-*block*-polibutadieno-*block*-poliestireno (Jones *et al*, 2009).

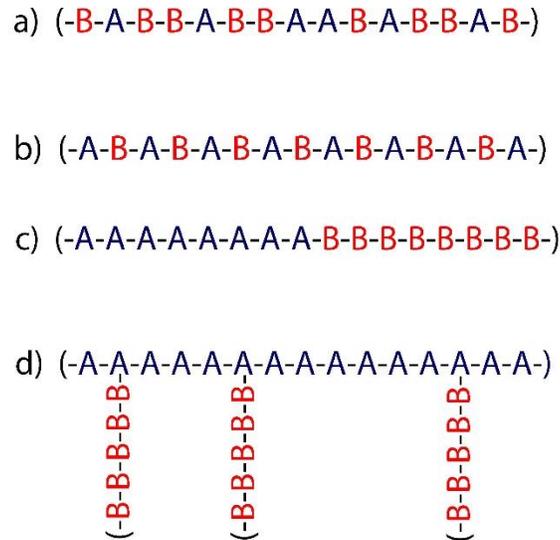


Figura 5. a) Copolímero aleatorio; b) Copolímero alternado; c) Copolímero en bloque; d) Copolímero de injerto.

En cuanto a los copolímeros de injerto han sido reportados varios métodos de obtención entre los cuales se encuentran:

- La reacción de óxido de etileno con nailon, proteínas, celulosa o almidón, así como alcohol vinílico.
- Polimerización de estireno con ácidos de Lewis en presencia de poli(*p*-metoxiestireno).
- El copolímero injertado de acrilonitrilo con poli(*p*-cloroestireno) puede sintetizarse mediante métodos de polimerización aniónica.
- Reacción de compuestos de vinilo con polímeros insaturados en presencia de catalizadores Ziegler-Natta.
- Irradiación con luz visible en presencia de un fotosintetizador o con radiación ionizante y un monómero de vinilo (Seymour y Carraher, 2002).

La forma de nombrar copolímero de injerto según la IUPAC es la utilización del siguiente formato: poliA-*graft*-poliB o poliA-g-B, siendo A el nombre del monómero de la cadena principal y B el monómero injertado, por ejemplo el PVC-g-NVCL (Mark, 2007).

2.1.2.3. Según su estructura

2.1.2.3.1. Lineales

Un polímero lineal está constituido por cadenas en donde todos los monómeros se encuentran unidos formando una línea, tomando en cuenta que el término “lineal” es engañoso pues la coordinación alrededor de cada átomo de carbono es tetraédrica (Purdue University, 2017). Como ejemplo de un polímero lineal está el teflón [poli(tetrafluoroetileno)], en el cual su estructura está en forma de hebras que al ir creciendo se comienzan a doblar y enredar sobre sí mismas (Carr, 2017), como se muestra en la Figura 7 y Figura 8.

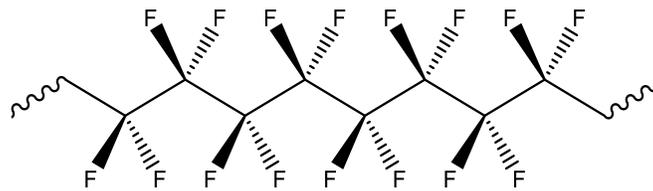


Figura 6. Estructura del poli(tetrafluoroetileno).

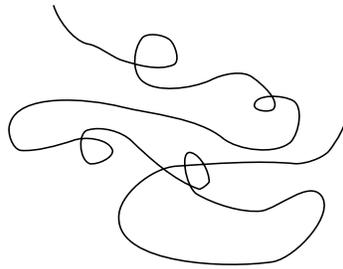


Figura 7. Cadena de polímero lineal que se ha enredado sobre sí misma.

2.1.2.3.2. Ramificados

Los polímeros ramificados están compuestos por cadenas poliméricas que tienen puntos de ramificación que conectan tres o más segmentos de la cadena. Dentro de la clasificación de los polímeros ramificados existen varios tipos de polímeros:

- Los homopolímeros ramificados son aquellos que están compuestos por grandes cadenas que tienen ramificaciones compuestas por la misma unidad repetitiva que la cadena principal.
- Los copolímeros de injerto pertenecen a un tipo especial de polímeros ramificados en los que las cadenas principales tienen ramificaciones compuestas de unidades repetitivas distintas a la cadena principal.
- Los polímeros tipo peine constan de cadenas principales que tienen una gran ramificación por cada unidad repetitiva, dicha ramificación puede estar constituida por el mismo tipo de unidad repetitiva (homopolímero) o una unidad repetitiva diferente (copolímero).
- Los polímeros estrella están formados por una molécula pequeña que funciona como núcleo, del cual salen ramificaciones (Wnek, 2014).

En la Figura 8 se representan los diferentes tipos de polímeros ramificados donde el color de la cadena representa un tipo de unidad repetitiva.

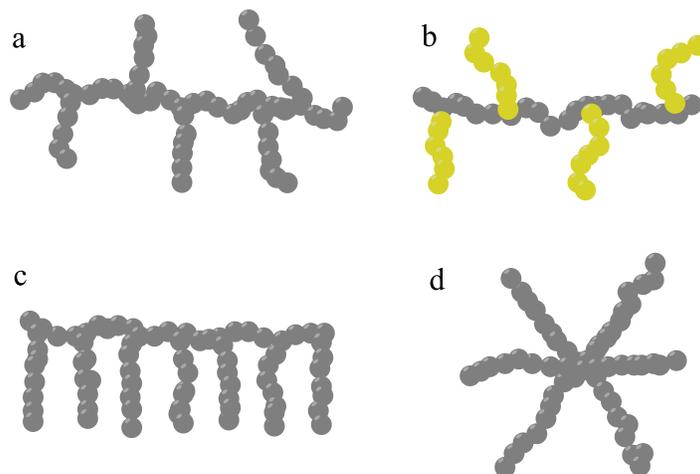


Figura 8. Polímeros ramificados; a) Homopolímero ramificado; b) Copolímero de injerto; c) Polímero tipo peine; d) Polímero estrella.

2.1.2.3.3. Reticulados o entrecruzados

Bhattacharya y Ray (2009) definen al entrecruzamiento (también conocido como reticulación) como la asociación de cadenas poliméricas mediante enlaces covalentes, los cuales son comúnmente irreversibles. Al entrecruzar un polímero inicialmente éste se vuelve más elástico, pero a medida que el número de cadenas entrecruzadas aumenta, el polímero se vuelve rígido, termoestable e insoluble en cualquier disolvente debido a la naturaleza de los enlaces formados (Purdue University, 2017). En la Figura 9 se observa una representación de un polímero antes y después de entrecruzar.

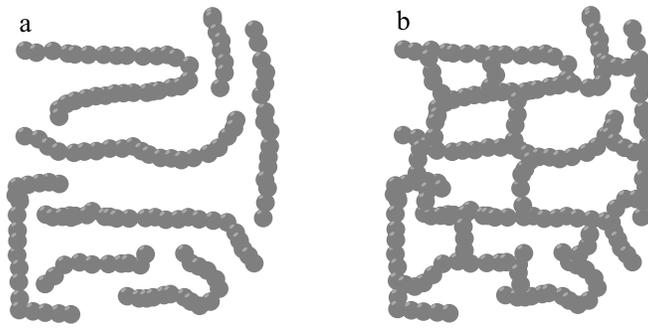


Figura 9. a) Cadenas poliméricas sin entrecruzar; b) Cadenas poliméricas entrecruzadas.

2.1.2.4. Según su comportamiento térmico

Para poder abordar el comportamiento térmico de los polímeros es necesario conocer su grado de cristalinidad, es decir, el grado de ordenamiento atómico que tienen las cadenas poliméricas para formar redes cristalinas, pues dicha característica definirá no sólo sus propiedades térmicas, sino también sus aplicaciones.

Cuando las cadenas poliméricas no presentan un acomodo físico ordenado el polímero es llamado amorfo, si el polímero presenta cadenas de polímero orientadas paralelamente entre ellas entonces es llamado un polímero cristalino. En la práctica no exista un polímero 100 % cristalino, la mayoría presenta regiones amorfas y cristalinas y son conocidos como semicristalinos. En la Figura 10 es posible observar una representación de ambas regiones.

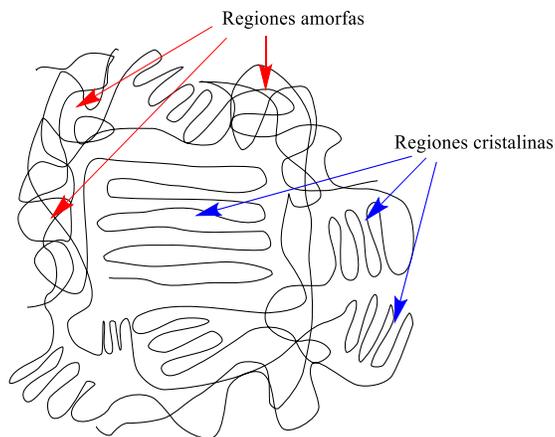


Figura 10. Representación de las regiones amorfas y cristalinas de un polímero.

Las principales transiciones térmicas en los polímeros son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). Los polímeros completamente amorfos solamente presentan T_g ; debajo de ésta temperatura los polímeros son duros, rígidos y frágiles, cuando se calientan y se llega a la T_g comienza el inicio del movimiento de las cadenas poliméricas. Por encima de la T_g , el polímero se vuelve suave y puede ser fácilmente deformado. En los polímeros perfectamente cristalinos no se observaría la T_g , solamente se observaría la T_m ; temperatura en la cual el polímero pasa a convertirse en un líquido viscoso. Los polímeros semicristalinos usualmente presentan tanto T_g como T_m (Chanda, 2013).

2.1.2.4.1. Termoestables o termofijos

Los polímeros termoestables de bajo peso molecular se entrecruzan empleando agentes de entrecruzamiento, calor, luz ultravioleta o radiación ionizante para formar sólidos con enlaces químicos irreversibles, dicho proceso llamado “curado” elimina el riesgo de que el producto se vuelva a fundir cuando se le aplica calor, haciendo que dichos polímeros sean ideales para ambientes de alta temperatura donde existe riesgo de deformación como en la industria electrónica, no obstante, al elevar la temperatura éstos polímeros en lugar de fundir se descomponen irreversiblemente (Nicholson, 2006).

Como características principales los polímeros termoestables presentan alta resistencia deformativa a la temperatura, estabilidad dimensional, excelente apariencia estética y bajo costo; sin embargo, no pueden ser reciclados y no pueden volver a ser moldeados (Modor plastics, 2017). Como ejemplo de polímeros termoestables se encuentran las resinas fenólicas, las poliimidas, algunos tipos de poliésteres, resinas urea-formaldehído y melanina-formaldehído (Davies Molding, 2014).

2.1.2.4.2. Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos son aquellos que se vuelven suaves o se funden al calentarse, entonces, se pueden moldear y solidificar cuando se enfrían. Es posible llevar a cabo múltiples ciclos de calentamiento-enfriamiento sin que éstos sufran daños significativos, dicha propiedad permite que puedan volverse a procesar y reciclarse.

Los termoplásticos pueden procesarse por termoformado y sus ciclos de proceso son cortos debido a que no hay presencia de reacciones químicas que puedan demandar energía, otra ventaja es que los desperdicios pueden reutilizarse, es por ello que el consumo de termoplásticos representa cerca del 80 % o más del consumo total de plásticos a pesar de que éstos son más caros de producir (Biron, 2007).

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos la T_g indica la temperatura máxima a la que pueden ser utilizados (temperatura de servicio) y la temperatura mínima a la que presentan un comportamiento flexible. Los polímeros termoplásticos semicristalinos tienen a la T_m como temperatura máxima de uso y comúnmente se emplean entre la T_g y T_m (Chanda, 2013).

Entre los principales termoplásticos se encuentran los acetales, acrílicos, Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), celulosas, flouropolímeros, poliamidas, policarbonato, poliésteres, polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo (Groover, 2007).

En la Figura 11 se observa que la diferencia entre un polímero termoplástico (a) y un termofijo (b) es la presencia de entrecruzamiento entre las cadenas de éste último.

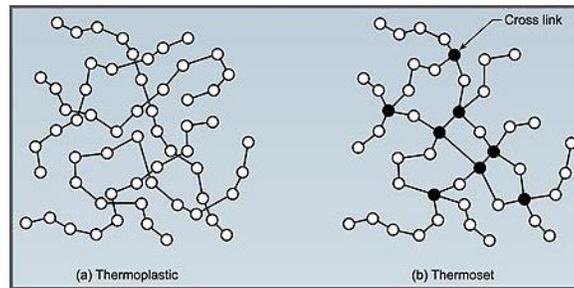


Figura 11. Estructura de un polímero termoplástico (a) y un termofijo (b). Fuente: <http://www.recycledplastic.com/resource/plastic/thermoplastics-vs-thermosetting-plastics/attachment/thermoplastics-vs-thermosetting/index.html>

2.1.3. Mecanismos de polimerización

2.1.3.1. Polimerización por adición

La polimerización por adición, también conocida como polimerización en cadena o poliadición, consiste en la polimerización de olefinas para obtener productos de muy alto peso molecular ($10^6 - 10^7$). A diferencia de la polimerización por condensación, la unidad repetitiva tiene la misma composición que el monómero y no existe la formación de subproductos de bajo peso molecular, además de ser mucho más rápida.

La polimerización por adición involucra tres pasos conocidos como iniciación, propagación y terminación (Misra, 1993); puede seguir diferentes vías dependiendo si la reacción entre la molécula y el doble enlace da a lugar a un radical (polimerización por radicales), un ión carbonio (polimerización catiónica) o un carbanión (polimerización aniónica) (Flory, 1953).

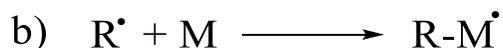
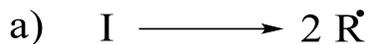
2.1.3.1.1. Polimerización vía radicales

Este tipo de polimerización puede llevarse a cabo a bajas temperaturas, normalmente entre 0 y 100 °C dependiendo del tipo de iniciador (Yu, Fang, Chen y Chen, 2008), y la pureza de los reactivos no juega un papel tan importante como en el caso de la polimerización por condensación, debido a esto, la polimerización por radicales es empleada para la obtención de casi la mitad de los polímeros que se producen industrialmente.

La reacción está compuesta por tres etapas:

Iniciación

El paso de iniciación suele ser una reacción de adición entre el monómero y un radical, el resultado es monómero-radical que funcionará como primer eslabón de la reacción. Las siguientes reacciones resumen el proceso:



Donde "I" es una molécula del iniciador, "R"· es un radical del iniciador y "M" es una molécula de monómero. La reacción a) es la descomposición del iniciador, su rapidez depende de la naturaleza del iniciador y de la temperatura de reacción. La reacción b) es la reacción de adición del radical al doble enlace del monómero.

El empleo de iniciadores químicos no es la única manera de realizar el paso de iniciación, como algunas alternativas existen:

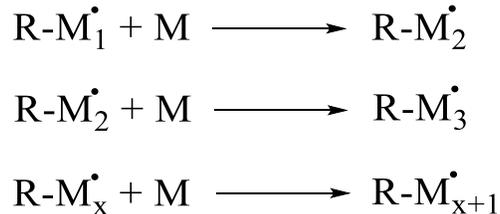
- Iniciación térmica: En caso de que el choque entre dos monómeros al someterlos a calentamiento sea del mismo orden de magnitud que la energía de activación necesaria para la iniciación, entonces el monómero se puede disociar en radicales los cuales inician la reacción.
- Descomposición fotoquímica del monómero: En este tipo de iniciación el proceso comienza con la excitación de una molécula de monómero la cual se disocia dando como

resultado dos radicales diferentes, ambos radicales pueden iniciar la polimerización de las demás moléculas de monómero.

- Descomposición fotoquímica del iniciador: En caso de que el compuesto químico empleado como iniciador sea susceptible a la disociación por efecto de la radiación, éste se disocia en radicales los cuales reaccionan con el monómero iniciando la reacción.
- Reacciones redox: Un ejemplo es el empleo de peróxidos y cationes metálicos los cuales generan radicales hidroxilo que son sumamente reactivos, iniciando la reacción.

Propagación

En el paso de propagación el monómero-radical generado en el paso de iniciación se va añadiendo a más moléculas de monómero, creciendo así la cadena:

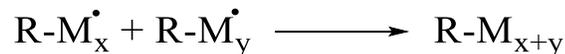


En donde los subíndices indican el número de monómeros que contiene la cadena y debido a que el producto es siempre el reactivo de la siguiente reacción se trata de una reacción en cadena.

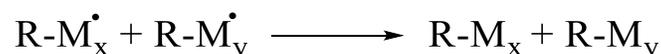
Terminación

La interrupción del crecimiento de las cadenas puede suceder por varias formas:

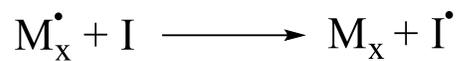
- Terminación por combinación: En este caso dos cadenas activas reaccionan entre sí para generar una sola cadena, la cual tendrá la longitud correspondiente a la suma de las dos.



- Terminación por desproporción o dismutación: Un átomo de hidrógeno del extremo de una de las cadenas es abstraído por un radical de otra cadena, produciéndose así una cadena polimérica con un grupo terminal insaturado y una con un grupo terminal saturado:



- Terminación por fijación o separación del iniciador: Puede suceder que la cadena activa reaccione con un radical del iniciador o con el iniciador sin descomponer, en éste último caso la reacción es una transferencia y el efecto real es la disminución de la reactividad de la cadena:



- Terminación por impurezas: Algunas impurezas, como el oxígeno del aire, actúan fijándose sobre las cadenas activas retardando la reacción o desactivándolas.

Debido a que la iniciación, la propagación y la terminación se llevan a cabo simultáneamente, nunca será posible obtener un peso molecular único, sino una mezcla heterogénea descrita por una distribución amplia de pesos moleculares. Esto es debido a que la terminación se da independientemente del tamaño de la cadena y a que las cadenas iniciadas al principio de la reacción serán generalmente más largas que aquellas que se hayan iniciado al final; sin embargo, el peso molecular promedio se mantendrá igual durante el tiempo que dure la reacción (Amashta, Trabanca y Trabanca, 2010) por lo que si la reacción se finaliza antes de tiempo el resultado solamente sería la obtención de un menor rendimiento.

2.1.3.1.2. Polimerización aniónica

En la polimerización aniónica los iniciadores son moléculas donadoras de electrones (bases fuertes, metales alcalinos o sus complejos) que realizan la apertura del doble enlace y forman cargas negativas, las cuales continúan adicionándose al doble enlace de las demás moléculas de monómero. La terminación de la reacción no sucede hasta que se adicionen sustancias donadoras de protones. No todos los polímeros pueden polimerizar aniónicamente, sólo lo hacen aquellos que son capaces de estabilizar la carga mediante resonancia como es el caso del estireno y el metacrilato de metilo (Amashta, Trabanca y Trabanca, 2010).

2.1.3.1.3. Polimerización catiónica

La polimerización catiónica consiste en el empleo de iniciadores con carga negativa tales como los ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis o iones carbonio, los cuales atraen al enlace doble carbono-carbono del monómero, el cual debe contener grupos donadores de electrones en el carbono α , y forman un enlace simple con el monómero generando una carga positiva, la cual continúa reaccionando con más moléculas de monómero hasta que existan reacciones de transferencia de cadena al monómero o terminación espontánea (Chanda, 2013).

2.1.3.2. Polimerización por condensación

A diferencia de la polimerización por adición, la polimerización por condensación procede por una serie sucesiva de reacciones de condensación entre monómeros polifuncionales con la consiguiente formación de subproductos de bajo peso molecular (generalmente agua, cloruro de hidrógeno, amoníaco, etc.) es por eso que es también llamada polimerización por etapas.

Para que la policondensación pueda realizarse los monómeros deberán de ser al menos difuncionales, formando así cadenas lineales; si los monómeros tienen una funcionalidad mayor a dos el polímero formado será ramificado. La reacción procede por un mecanismo muy diferente a las polimerizaciones por adición, pues no existen pasos de iniciación, propagación y finalización, ya que todas las moléculas de monómero pueden reaccionar por sí mismas sin necesitar ser activadas por un iniciador. Además, el peso molecular promedio no se mantiene constante a lo largo de la reacción, sino que va aumentando lentamente (Amashta, Trabanca y Trabanca, 2010). Esto es debido a que las moléculas de monómero desaparecen rápidamente formando cadenas cortas (oligómeros), las cuales se polimerizan entre sí con el paso del tiempo y generan moléculas más grandes. Si la reacción se interrumpe antes de terminar, se obtiene un polímero de peso molecular promedio bajo. Pesos moleculares por encima de 25000 son difícilmente conseguidos en la polimerización por condensación lineal (Flory, 1953).

2.1.4. Polímeros inteligentes

Los organismos vivos responden a variaciones en su medio mediante complejos mecanismos sensitivos que activan y regulan funciones de manera que adaptan su estructura y propiedades para poder ajustarse a dichos cambios. Los científicos han tomado como ejemplo la naturaleza al momento de desarrollar nuevos materiales de tal manera que es posible lograr que éstos cuenten con propiedades dinámicas y modificables.

Actualmente los polímeros inteligentes o estímulo-sensibles han llamado la atención debido a que reaccionan a pequeñas variaciones en su ambiente presentando un cambio reversible en sus propiedades físicas o químicas, dichas variaciones pueden ser la temperatura, el pH, el campo magnético o eléctrico, la intensidad de luz, la presencia de moléculas biológicas, entre otros. Los cambios más importantes que pueden presentar son hinchamiento o contracción, transición solución-gel, etc. (Aguilar *et al.*, 2007).

2.1.4.1. Polímeros sensibles al pH

Los polímeros sensibles al pH son macromoléculas que en su estructura incluyen grupos funcionales ácidos o básicos débiles los cuales responden al pH de su medio mediante el intercambio de protones. Dichos grupos ácidos o básicos pueden ionizarse tal como lo hacen los grupos ácidos o básicos pertenecientes a monoácidos o monobases, sin embargo, en el caso de los polielectrolitos los efectos electrostáticos de los grupos adyacentes hacen que la ionización se dificulte, es por ello que la constante de disociación (K_a) será diferente respecto a su homólogo monoácido o monobásico, este valor es también conocido como pH crítico.

Debido a la repulsión entre cargas en las cadenas poliméricas el sistema se expande cuando es ionizado en un disolvente adecuado. La transición entre el estado contraído e hinchado se explica mediante el cambio en la presión osmótica ejercidos por los contraiones móviles que neutralizan las cargas del polímero (Dai *et al.*, 2008). Debido a que el grado de ionización de un polielectrolito débil es controlado por el pH y la composición iónica del medio acuoso, los polímeros pH sensibles modifican su conformación en respuesta a la modificación del pH del medio.

Tanto la proporción de hinchamiento como la conformación del polímero pH-sensible pueden ser ajustadas mediante la manipulación de las cargas presentes y la concentración del polielectrolito en el sistema, mientras que la modificación del rango de pH en el cual da a lugar la transición de fase puede llevarse a cabo de dos maneras: seleccionando grupos cuyo pK_a coincida con el rango de pH requerido e incorporando compuestos hidrofóbicos en el sistema, seleccionando su naturaleza, cantidad y distribución (Na *et al.*, 2004).

Los polímeros pH-sensibles contienen grupos tales como ácidos carboxílicos o aminos los cuales se encargan de liberar o aceptar protones respectivamente, en respuesta al pH del medio. Dicho cambio en el estado del material puede ser revertido modificando el pH de la disolución. Como ejemplo es posible citar al poli(ácido acrílico) el cual tiene una constante de disociación de pK_a , 4.25; por encima de ese pH el grupo carboxilo se ioniza lo cual ocasiona que las cadenas sufran repulsión electrostática y puedan entonces asociarse con moléculas de agua causando hinchamiento. En cambio, los polielectrolitos catiónicos muestran ionización y por lo tanto hinchamiento a bajos valores de pH (Reyes-Ortega, 2014).

2.2. Radiación

En el año de 1896, Henri Becquerel descubrió la radiactividad mientras trabajaba con una sal de uranio, al observar que ésta emitía radiaciones similares a los rayos X (descubiertos por Röntgen algunos meses antes) los cuales tenían un considerable poder de penetración. El término “radiactividad” no es acuñado sino hasta un año después en una publicación por Pierre y Marie Curie acerca de sus investigaciones químicas de un mineral que contenía radio y uranio; la peblend. A partir de dicha época el estudio de las radiaciones, los materiales que las emiten y sus aplicaciones han incrementado, desembocando en la creación de nuevas disciplinas del estudio de la radiación tales como:

- Radioquímica
- Química de radiaciones
- Química nuclear
- Física nuclear
- Ingeniería nuclear
- Física de neutrones
- Medicina nuclear
- Radiobiología
- Seguridad radiológica

El núcleo atómico está constituido por pequeñas partículas llamadas protones (con carga positiva) y neutrones (partículas neutras) las cuales tienen casi el mismo tamaño y masa, es posible referirse a ambos como nucleones. El núcleo se encuentra rodeado por una nube de electrones, partículas 2000 veces más ligeras que las partículas del núcleo y de carga negativa, logrando así que el átomo se encuentre eléctricamente neutro cuando el número de electrones y protones es el mismo (Karam y Stein, 2009).

Seis protones y seis neutrones se combinan para formar el núcleo del átomo de carbono y debido a que el total de partículas es 12, el átomo es llamado carbono-12 o ^{12}C . En cambio, si el núcleo contiene seis protones y ocho neutrones, el total de partículas en el núcleo son 14; por lo tanto, el átomo es llamado carbono-14 o ^{14}C , el cual es un isótopo del carbono pues el número de protones es el mismo cambiando solamente el número de neutrones.

El papel de los neutrones es evitar la repulsión de las cargas positivas de los protones, es por eso que, si en el núcleo existen demasiados neutrones respecto a la cantidad de protones (como en el caso del ^{14}C) o cuando el núcleo es muy grande (como en el caso del ^{226}Ra), éste será inestable y por lo tanto radiactivo. Por cada número de protones en el núcleo existe un número óptimo de neutrones para incrementar la estabilidad del núcleo, se ha encontrado que la relación óptima neutrón-protón comienza en 1:1 pero conforme el número de protones es más grande en el núcleo es necesaria la presencia de más neutrones, como se observa en la Figura 12 (Wiles, 2009).

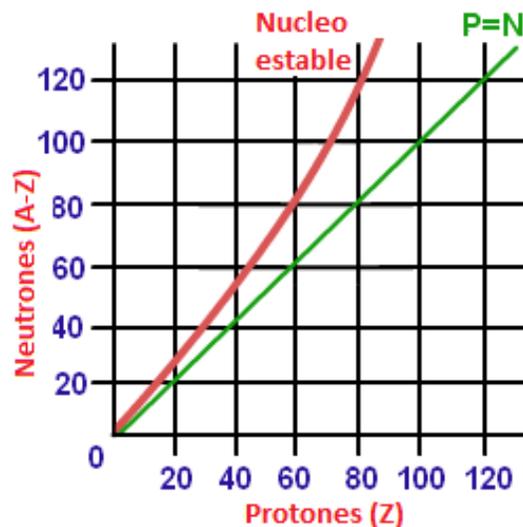


Figura 12. Estabilidad del núcleo según su relación neutrón/protón. Fuente: Adaptado de www.physics.tutorvista.com/modern-physics/nuclear-stability.html

2.2.1. Decaimiento radioactivo

El decaimiento radioactivo es el proceso de degradación mediante el cual los núcleos emiten partículas o rayos perdiendo masa para convertirse en algún otro elemento o perdiendo pura energía para convertirse en el mismo elemento en otro estado de energía. Este proceso es espontaneo y al azar e independiente de factores externos, función es mejorar la estabilidad del núcleo (Navarrete y Cabrera, 1993).

La desintegración de los núcleos de una cierta masa obedece leyes estadísticas, no sucede a intervalos iguales de tiempo. La rapidez a la que ocurre un proceso de decaimiento de una muestra radiactiva es proporcional al número de núcleos radioactivos presentes, por lo tanto, puede ser calculada mediante la razón de cambio de la cantidad de núcleos radioactivos (N) presentes en un instante:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{o} \quad \frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

Donde λ es la constante de decaimiento e indica la probabilidad de que un núcleo decaiga en un instante de tiempo.

Si la razón de cambio es integrada se obtiene:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt$$
$$\ln N = -\lambda t + C$$

Tomando los exponentes de cada lado se obtiene la expresión:

$$N = e^C e^{-\lambda t} \quad \text{en donde } e^C = N_0 \text{ cuando } t = 0$$

Por lo tanto, es posible obtener la siguiente expresión conocida como ley general de decaimiento radioactivo:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Esta ecuación muestra que los núcleos radioactivos decrecen de manera exponencial y puede ser empleada para todas las otras cantidades que son proporcionales a N, tal como la actividad (A), definida como el número de núcleos que se desintegran en la unidad de tiempo, es decir, la tasa de desintegración de una muestra:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Otro término importante es el período de semidesintegración o semivida (T , $t_{1/2}$), definido como el tiempo necesario para que decaiga la mitad de un número dado de núcleos radioactivos. Por lo tanto, tomando en cuenta que $N = \frac{N_0}{2}$ y despejando t en la ecuación de la ley general de decaimiento radioactivo se obtiene:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

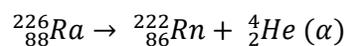
El tiempo de vida media (τ) se define como el promedio del tiempo de vida de todos los núcleos radioactivos en una muestra (Georgia State University, 2016):

$$\tau = \frac{1}{\lambda}$$

2.2.1.1. Decaimiento alfa (α)

Cuando el núcleo atómico contiene una gran cantidad de protones lo que puede suceder más fácilmente es que se deshaga de algunos de ellos, el problema es que es difícil deshacerse de un sólo protón; por lo tanto, el núcleo libera dos protones y dos neutrones de una sola vez. De hecho, este conjunto de nucleones es un núcleo de Helio y es llamado partícula alfa (α). Este tipo de decaimiento es común en átomos con número atómico (número de protones) mayor a 84.

Al perder dos protones y dos neutrones el núcleo cambia sus propiedades convirtiéndose en un átomo con dos unidades menos en número atómico, por ejemplo, el radio con número atómico 88 emite una partícula α para convertirse en Radón, elemento con número atómico 86:



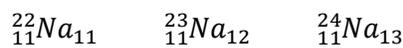
En la notación empleada, el subíndice indica el número atómico o número de protones (Z) y en el superíndice se indica la masa atómica o número total de nucleones (A) (Wiles, 2009).

2.2.1.2. Decaimiento beta (β)

En el caso de que la relación neutrón-protón no sea estable, pueden suceder dos cosas:

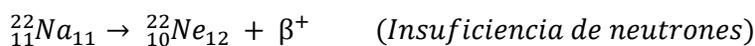
- Si hay pocos protones o demasiados neutrones, un neutrón se convierte en un protón y libera una partícula β^- .
- Si hay pocos neutrones o demasiados protones, un protón se convierte en un neutrón y libera una partícula β^+ (positrón).

Para ilustrar el decaimiento beta, es posible recurrir a los isótopos del sodio, donde el único estable es el ^{23}Na .



En donde el subíndice de la izquierda indica el número atómico y el subíndice de la derecha el número de neutrones.

Las especies no estables, ^{22}Na y ^{24}Na se estabilizan de la siguiente manera:



La partícula β es la misma partícula que el electrón; sin embargo, su procedencia es el núcleo y se encuentra cargada tanto positivamente (β^+) o negativamente (β^-) (Wiles, 2009).

2.2.1.3. Decaimiento gamma (γ)

Si el número de protones y neutrones en el núcleo es balanceado, pero uno o más de ellos se encuentra en un estado energético incorrecto se dice que el núcleo está excitado, cuando el nucleón o nucleones regresan a su estado original se emite energía en forma de radiación electromagnética de muy alta frecuencia, llamada rayos gamma (γ). Los rayos gamma son como los rayos X, la diferencia radica en que los primeros son más energéticos, más penetrantes y provienen del núcleo, mientras los segundos provienen de los electrones (Wiles, 2009).

2.2.1.4. Emisión de neutrones

Los neutrones son partículas sin carga en el núcleo, por lo tanto, si el núcleo pierde neutrones no cambia su número atómico, solamente disminuye su número de masa en una unidad por cada neutrón emitido. Los fenómenos en los que ocurre una emisión de neutrones son la fisión nuclear (espontánea o inducida) de metales pesados o por reacciones nucleares características (Navarrete y Cabrera, 1993). Debido a que los neutrones carecen de carga, éstos no ionizan al átomo directamente, sino que son absorbidos por un átomo estable y lo desestabilizan, haciendo que éste emita radiación ionizante de otro tipo. De hecho, los neutrones son el único tipo de radiación que puede volver otros materiales radioactivos (Mirion technologies, 2017).

2.2.2. Interacción de la radiación nuclear con la materia

2.2.2.1. Efecto fotoeléctrico

Cuando la radiación electromagnética es de baja energía (menor a 60 keV al atravesar aluminio o 600 keV en el caso de plomo) la materia absorbe completamente el paquete de energía y como resultado un electrón (fotoelectrón) es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo (Figura 13). La vacante orbital es ocupada por un electrón perteneciente a nivel de energía superior y puede emitirse un rayo X o esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo, mismo que es lanzado fuera del átomo y es llamado electrón Auger (Navarrete y Cabrera, 1993).

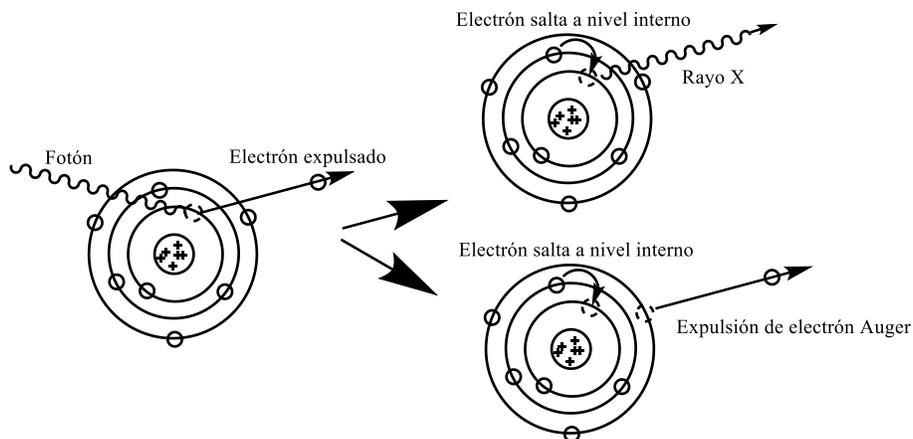


Figura 13. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico y sus consecuencias en el átomo.

2.2.2.2. Efecto Compton

Si la energía de la radiación electromagnética es mayor (entre 60 keV y 1.5 MeV en aluminio; entre 600 keV y 5 MeV en plomo), esta no es absorbida completamente durante la colisión, sino que continúa su trayectoria con una menor frecuencia y por lo tanto menor energía, por lo cual la oportunidad de encontrar electrones en su camino es mayor (Figura 14). El rayo dispersado puede continuar colisionando hasta que finalmente es absorbido por efecto fotoeléctrico (Navarrete y Cabrera, 1993).

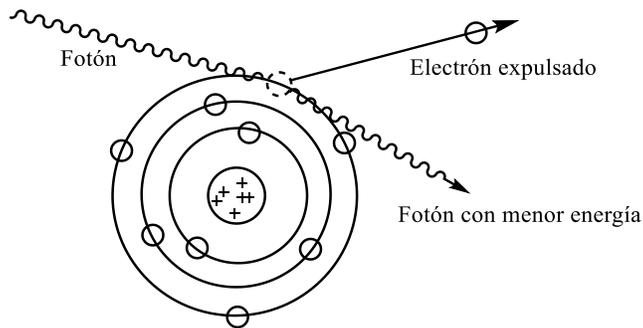


Figura 14. Representación esquemática del efecto Compton.

2.2.2.3. Producción de pares

Cuando la energía del rayo γ es muy alta (mayor a 1.5 MeV en aluminio o 5 MeV en plomo) es absorbida por la materia y se transforma en masa, produciendo una partícula β^+ y una β^- (Figura 15). El negatrón causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con un electrón y se aniquila el par produciéndose dos rayos γ y conocidos como radiación de aniquilación (Navarrete y Cabrera, 1993).

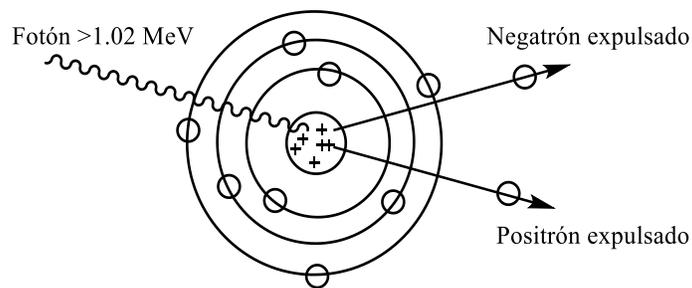


Figura 15. Representación esquemática de la producción de pares.

2.2.3. Fuentes de radiación gamma

Los núcleos radioactivos emiten rayos gamma a varias frecuencias discretas, sin embargo, algunos isótopos radioactivos presentan un espectro de rayos gamma más simple que otros. El ^{60}Co emite fotones con dos distintas energías (1.1732 MeV y 1.3325 MeV) como es posible observar en la Figura 16 (Chapiro, 1962).

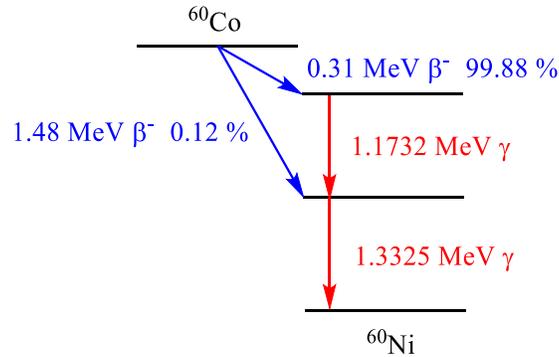


Figura 16. Esquema de decaimiento del ^{60}Co .

En el estudio de la química de radiaciones, el isótopo más ampliamente utilizado como fuente de radiación gamma es el ^{60}Co debido a que su periodo de semidesintegración es relativamente alto y es fácilmente sintetizado, aunque también es posible encontrar al ^{192}Ir como fuente industrial de rayos γ (NDT Resource center, s.f.). En la Tabla 1 se enlistan algunas fuentes de radiación γ .

Tabla 1. Navarrete y Cabrera. (1993). Lista de algunos radioisótopos de interés. [Tabla] Fuente: Adaptado de Navarrete, M. y Cabrera, L. (1993). Introducción al estudio de los radioisótopos. México, D. F. Universidad Nacional Autónoma de México.

Radioisótopo	$t_{1/2}$	Tipo de radiaciones emitidas	Medio de producción
^{24}Na	15 h	β^- , γ	^{23}Na (n, γ) ^{24}Na
^{56}Mn	2.5 h	β^- , γ	^{55}Mn (n, γ) ^{56}Mn
^{59}Fe	45.6 d	β^- , γ	^{58}Fe (n, γ) ^{59}Fe
^{60}Co	5.2 a	β^- , γ	^{59}Co (n, γ) ^{60}Co
^{76}As	26.4 h	β^- , γ	^{75}As (n, γ) ^{76}As
^{82}Br	36 h	β^- , γ	^{81}Br (n, γ) ^{82}Br
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	255 d	β^- , γ , e^-	^{109}Ag (n, γ) $^{110\text{m}}\text{Ag}$
^{124}Sb	60.4 d	β^- , γ	^{123}Sb (n, γ) ^{124}Sb
^{192}Ir	73.8 d	β^- , γ	^{121}Ir (n, γ) ^{192}Ir

2.2.4. Unidades de medida de la radiación

La unidad de medida original para la actividad (A) de un núcleo radiactivo fue el Curie (Ci), definido actualmente como la cantidad de cualquier radionúclido (isotopo radioactivo) en el que el número de desintegraciones por segundo es 3.7×10^{10} :

$$1 \text{ curie} = 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/segundo}$$

Sin embargo, en 1975 se introdujo al sistema internacional (SI) el becquerel (Bq), el cual se define como la actividad correspondiente a una desintegración / segundo:

$$1 \text{ becquerel} = 1 \text{ desintegración/segundo} = 2.703 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

Cuando no se quiere hablar de la tasa de desintegración de un isotopo radioactivo, sino de la radiación absorbida por un material, el término empleado es dosis absorbida o simplemente dosis (D) y las unidades empleadas son los rad y el gray (Gy). La dosis de irradiación es una medida cuantitativa del impacto de la radiación, relacionada con la energía depositada en el material.

Un gray es la dosis correspondiente al depósito de 1 joule por kilogramo de masa del sistema que recibe la radiación, mientras que un rad corresponde al depósito de 100 ergs por gramo. Por lo tanto:

$$1 \text{ gray} = 100 \text{ rad}$$

El rad y el gray son comúnmente empleados para cualquier sistema que absorba radiación, pero tienen relevante importancia en la dosimetría de radiación, pues ésta estudia los efectos del depósito de energía en tejido humano o animal, así como sus efectos (Bodansky, 2004). En la Tabla 2 se resumen las unidades y su conversión.

Tabla 2. Unidades de las magnitudes radiológicas y sus conversiones.

Magnitud	Unidad y símbolo (SI)	Unidad y símbolo (sistema radiológico)	Equivalencia
Actividad	Becquerel - Bq	Curie - Ci	1 Ci = 3.7×10^{10} Bq
Dosis absorbida	Gray - Gy	Rad – rad o rd	1 Gy = 100 rad

2.2.5. Química de radiaciones

La química de radiaciones es el área de la química que estudia los efectos químicos de la radiación de alta energía (Woods y Pikaev, 1994). Nace a finales del siglo XVIII justo después del descubrimiento del Radio y su fundación es atribuida a la observación que hizo Sir William Ramsay acerca de la formación de H_2 y O_2 cuando se irradia el agua. Actualmente los efectos de la radiación son utilizados en numerosas tecnologías tales como la preservación de alimentos, la iniciación del proceso de polimerización, la radioterapia y la esterilización (Jonah y Rao, 2001).

2.2.5.1. Efectos de la radiación ionizante en polímeros

Los procesos importantes que resultan de la interacción de la radiación ionizante con los polímeros son los siguientes:

- **Entrecruzamiento:** En el entrecruzamiento inducido por radiación el número de entrecruzamientos intermoleculares es proporcional a la dosis de radiación en un amplio rango y la distribución de éstos es aleatoria. A bajas dosis comienzan a reaccionar las moléculas entre sí y existe un aumento del peso molecular promedio. Conforme la dosis se incrementa, la probabilidad de que el entrecruzamiento suceda entre partes de la misma molécula también lo hace. Un cambio dramático sucede una vez que la densidad del entrecruzamiento llega a un punto conocido como punto de gelación en donde una red tridimensional insoluble es formada.
- **Degradación (ruptura de cadena):** En polímeros lineales y algunos polímeros naturales el efecto de la radiación es la degradación (Clegg y Collyer, 1991); como resultado, las cadenas poliméricas reducen su peso molecular principalmente por efecto de la oxidación (Drobny, 2013).

- Injerto: La producción de polímeros de injerto es un excelente ejemplo de la capacidad de la radiación para iniciar reacciones en el estado sólido. Este proceso puede ser de suma utilidad debido al gran número de ventajas que presenta respecto a los métodos convencionales, tales como que las propiedades fisicoquímicas de la matriz y del monómero a injertar no necesariamente deben de ser parecidas, no es necesario el empleo de sustancias químicas para iniciar la reacción, la modificación puede ser en la superficie o en toda la masa de la matriz y es posible emplear membranas preformadas como matriz de injerto (Nasef y Güven 2012) (Pillay *et al.*, 2013).

2.2.5.2. Métodos de injerto por irradiación gamma

2.2.5.2.1. Preirradiación

En el método de preirradiación el sustrato es irradiado primero, usualmente en presencia de un gas inerte o al vacío para producir radicales, los cuales se harán reaccionar posteriormente con un monómero a altas temperaturas (entre 50 y 80 °C) como se ejemplifica en la Figura 17. La principal ventaja de este proceso es la disminución de formación de homopolímero (Drobny, 2013).

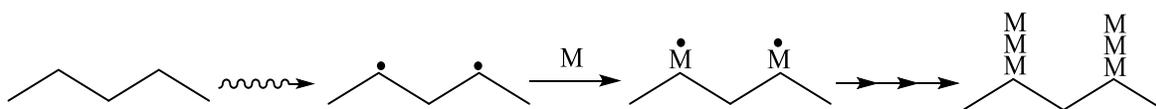


Figura 17. Reacción esquemática del método de preirradiación.

2.2.5.2.2. Preirradiación oxidativa (peroxidación)

Este proceso involucra la irradiación del sustrato en presencia de aire u oxígeno para formar peróxidos o hidroperóxidos los cuales son estables a bajas temperaturas y se pueden almacenar hasta hacerlos reaccionar posteriormente con el monómero.

El monómero puede añadirse con o sin disolvente al sustrato activado en ausencia de aire o al vacío y calentado a una temperatura en la cual los radicales peróxido e hidroperóxido comienzan a reaccionar (entre 50 y 80 °C) para formar los radicales que serán los encargados de formar el polímero de injerto (Figura 18). El hecho de poder almacenar el sustrato activado hasta el momento de emplearlo es la mayor ventaja de este proceso (Drobny, 2013).

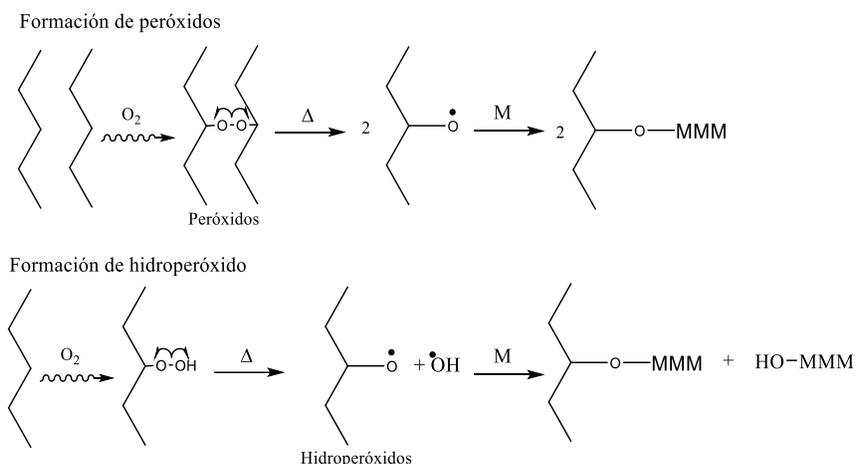


Figura 18. Reacción esquemática del método de preirradiación oxidativa.

2.2.5.2.3. Método directo (simultaneo)

El método directo es el más empleado y consiste en irradiar el sustrato mientras se encuentra en contacto directo con el monómero, por lo que la formación de homopolímero es inevitable. El monómero puede estar presente como un vapor, líquido o en disolución (Figura 19). Éste método presenta la ventaja de que tanto el monómero como el sustrato son expuestos a la radiación por lo que se forman sitios activos en ambos, incrementando el porcentaje de injerto (Drobny, 2013).

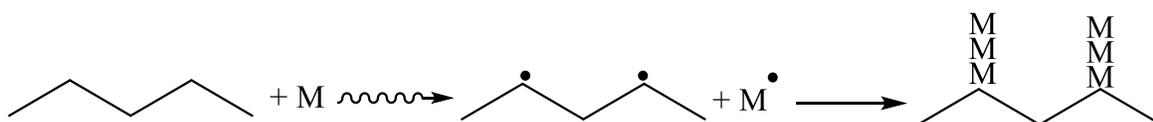


Figura 19. Reacción esquemática del método directo.

2.2.5.3. Efecto de las condiciones experimentales en el injerto por radiación gamma

Al realizar la copolimerización de injerto mediante radiación gamma se pueden modificar las siguientes variables.

2.2.5.3.1. Dosis

Con el incremento de la dosis de radiación el rendimiento de polimerización usualmente aumenta, este efecto depende de la intensidad de radiación y de las propiedades del monómero y probablemente se deba al incremento de la viscosidad del sistema ocasionada por la disminución de la velocidad de terminación, mientras la velocidad de propagación de cadena se mantiene. Este fenómeno es conocido como efecto gel (Luna-Straffon y Bucio, 2013).

2.2.5.3.2. Intensidad de radiación

El rendimiento de injerto decrece al aumentar la intensidad de radiación en una síntesis de copolímeros, esto es debido a que el incremento en la intensidad promueve una mayor densidad de radicales y iones por lo que aumenta la probabilidad de que exista recombinación de radicales (György y Wojnárovits, 1981).

2.2.5.3.3. Temperatura

El aumento de la temperatura conlleva a un incremento de la rapidez del proceso de injerto; no obstante, las propiedades del polímero son un factor importante pues en algunos casos puede favorecerse la homopolimerización o degradación del sustrato o monómero (Luna-Straffon y Bucio, 2013).

2.2.5.3.4. Concentración del monómero

Cuando el método directo es empleado es inapropiado utilizar concentraciones mayores al 60 % v/v de monómero en el disolvente pues se favorece la obtención de homopolímero gracias a que la formación de radicales ocurre tanto en el sustrato como en el monómero. El método de preirradiación permite el empleo de concentraciones cercanas al 50 % v/v con buenos resultados pues los radicales solamente se forman en el sustrato (Luna-Straffon y Bucio, 2013).

2.2.5.3.5. Disolvente

Durante el proceso de injerto el disolvente funciona para lograr el hinchamiento de la matriz polimérica y por lo tanto mejorar la difusión del monómero a las partes internas de esta, lo cual incrementa la interacción entre los sitios activos de la matriz y las moléculas de monómero, obteniéndose así altos porcentajes de injerto. El empleo de un disolvente que no hinche la matriz reduce la difusión y por lo tanto se obtienen bajos porcentajes de injerto.

El empleo de disolventes con grupos fenólicos reduce el rendimiento de injerto debido a que éstos absorben la radiación gamma (Contreras-García, Ramírez-Jiménez y Bucio, 2013)

2.3. Metales pesados

2.3.1. Generalidades

Los metales altamente electronegativos con una densidad mayor a 5 g/cm^3 son llamados metales pesados, con excepción del arsénico el cual a pesar de ser un elemento no metálico y más ligero, sus efectos ecológicos son similares a este grupo y por lo tanto es también incluido. Bajo esta definición todos los metales pesados tienen un tamaño catiónico pequeño y los electrones muy compactados debido al pesado núcleo. Dicha arquitectura hace que algunos de ellos tengan un comportamiento sumamente electronegativo, por lo que es común que se enlacen a los átomos de azufre formando sulfuros en el plomo, zinc, cobre y mercurio. En algunos metales pesados el tener su subcapa atómica *d* llena ocasiona que se comporten como metales nobles, como en caso del oro, platino plata, etc.

La gran avidez de los metales pesados por reaccionar con el azufre es responsable de la ruptura de los puentes de azufre entre las grandes moléculas de proteínas en los organismos vivos. Los metales pesados más significativos ecológicamente son el plomo, zinc, cobre, cadmio arsénico, mercurio, níquel y cromo (Agarwai, 2009).

Es común encontrar referencias a dicho grupo de metales con el nombre de “metales tóxicos”; no obstante, este término no es apropiado debido a que todos los elementos traza son tóxicos para los organismos cuando están presentes en exceso (Alloway, 1995), mientras que a bajas concentraciones son esenciales para las funciones biológicas y fisiológicas de las plantas y animales (Jaishankar *et al.*, 2014). Una definición más clásica indica que un metal pesado es aquel que precipita en una disolución de ácido sulfúrico (Alloway, 1995).

2.3.2. Efectos ecológicos y a la salud

Los efectos adversos a la salud y la alta persistencia ecológica de los metales pesados son bien conocidos, a pesar de ello, la exposición a metales pesados ha incrementado en muchas partes del mundo. La toxicidad que representan estos metales es un problema significativo para la vida y el medio ambiente.

En las aguas contaminadas es común encontrar metales pesados como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel y zinc, los cuales representan un riesgo para la salud y el medio ambiente.

La exposición a estos metales es principalmente por ingesta e inhalación. Entre las fuentes más comunes de contaminación se encuentran la minería, erosión del suelo, descargas de efluentes industriales y urbanas e insecticidas aplicados a los cultivos (Jaishankar *et al.*, 2014). Residir en la cercanía de industrias relacionadas con los metales pesados, así como de lugares en donde no se ha dispuesto correctamente de sus residuos incrementa el riesgo a la exposición y los efectos adversos que esto conlleva (Martin y Griswold, 2009).

Los metales pesados representan un riesgo a la salud cuando éstos se unen a las proteínas y desplazan a los metales de sus sitios naturales de unión, lo cual causa el mal funcionamiento de la célula y finalmente su apoptosis por toxicidad. Se ha reportado que el deterioro oxidativo de las macromoléculas biológicas es principalmente debido a la unión de metales pesados con el ADN y otras proteínas nucleares (Jaishankar *et al.*, 2014).

2.3.3. Cromo y cromatos

El cromo es el elemento número siete en abundancia en la tierra y es sumamente empleado en la industria metalúrgica, en galvanoplastia, en producción de pinturas y pigmentos, en el curtido de pieles, producción de papel, fertilizantes, entre otras más.

El cromo puede encontrarse en distintos estados de oxidación en la naturaleza, las formas más comunes son Cr (III) y Cr (VI) ambos tóxicos para los animales, plantas y humanos. El Cr (III) se encuentra normalmente en forma de óxidos, hidróxidos y sulfatos en el suelo, éstos son insolubles en agua por lo que el Cr (III) y sus compuestos no son considerados contaminantes principales del agua. Debido a la gran concentración de oxígeno en el ambiente, el Cr (III) es oxidado a Cr (VI) el cual es sumamente soluble en agua encontrándose en forma de ácido crómico, cromatos y dicromatos, lo cual lo hace ser uno de los principales contaminantes del agua.

Con la implementación de la agricultura moderna existe una continua emisión de residuos de cromo al medio ambiente, resultando en contaminación del suelo y afectando la obtención y calidad de frutos y vegetales de consumo para los humanos. La presencia del cromo por encima del límite permisible es destructiva para las plantas provocando reducción en el crecimiento de las raíces, clorosis en las hojas, inhibición en la germinación de las semillas y disminución de la biomasa (Jaishankar *et al.*, 2014). La cantidad de metales absorbidos por la planta es dependiente de la acidez del suelo; mientras más ácido sea éste los metales serán más solubles lo cual aumentará la posibilidad de que la planta los absorba y acumule (Martin y Griswold, 2009).

La especie de cromo hexavalente existente en disolución acuosa dependerá principalmente de la acidez del medio y de la concentración de cromo. Como es posible observar en el diagrama de predominio de especies en la Figura 20, por encima de pH 6 la especie predominante es el ion cromato (CrO_4^{2-}), y por debajo de este valor la especie se protona parcialmente para formar el ion cromato ácido (HCrO_4^-), siempre y cuando el pCr ($-\log[\text{Cr}]$) sea mayor a 1.5, pues en caso contrario la especie predominante es el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

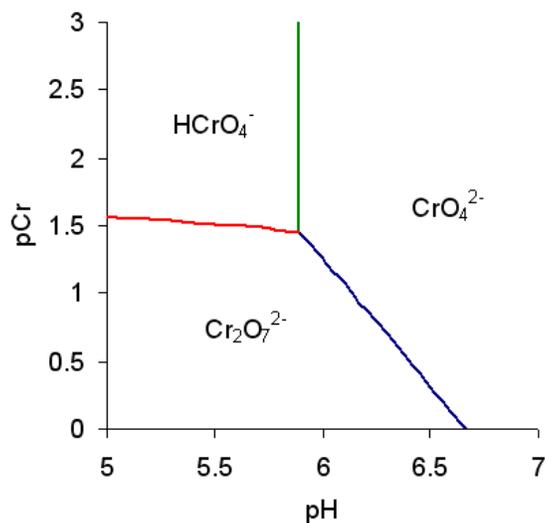


Figura 20. Diagrama de predominio de especies para el cromo. Fuente: www.upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3f/Predominance_diagram_Cr.png

2.3.3.1. Mecanismo de toxicidad del cromo

El Cr (III) es generalmente inofensivo debido a su débil permeabilidad en la membrana celular; por otro lado, el Cr (VI) penetra la membrana celular a través de canales para aniones isoestructurales e isoeléctricos como los de SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} y debido a ello es mucho más peligroso para los humanos.

El Cr (VI) es un oxidante fuerte y puede ser reducido para formar especies pentavalentes y tetravalentes. La estabilización de la especie pentavalente es llevada a cabo por un antioxidante llamado glutatión mediante un mecanismo de detoxificación conocido como reducción intracelular. Sin embargo, la reducción directa del Cr (VI) mediante tioles y ascorbato da a lugar a la formación de especies de oxígeno reactivas tales como ion superóxido, peróxido de hidrógeno y radical hidroxilo, las cuales ocasionan estrés oxidativo en la célula causando daño al ADN y proteínas.

Debido a sus propiedades mutagénicas el Cr (VI) es considerado como un carcinógeno del grupo 1 (carcinógeno en humanos) por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer lo cual indica que existe suficiente evidencia de sus efectos adversos en los humanos (Jaishankar *et al.*, 2014). El límite permisible que ha establecido la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) es de 0.1 ppm en agua para beber (Martin y Griswold, 2009).

2.4. Técnicas de caracterización

2.4.1. Espectrometría infrarroja con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)

En la Figura 21 se muestra el espectro electromagnético, donde es posible observar que la región perteneciente a la radiación infrarroja se extiende desde el color rojo del espectro visible hasta la región de microondas, es decir, longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm ($14000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ en número de onda). La región de mayor utilidad es llamada infrarrojo medio, que se encuentra entre 200 y 4000 cm^{-1} .

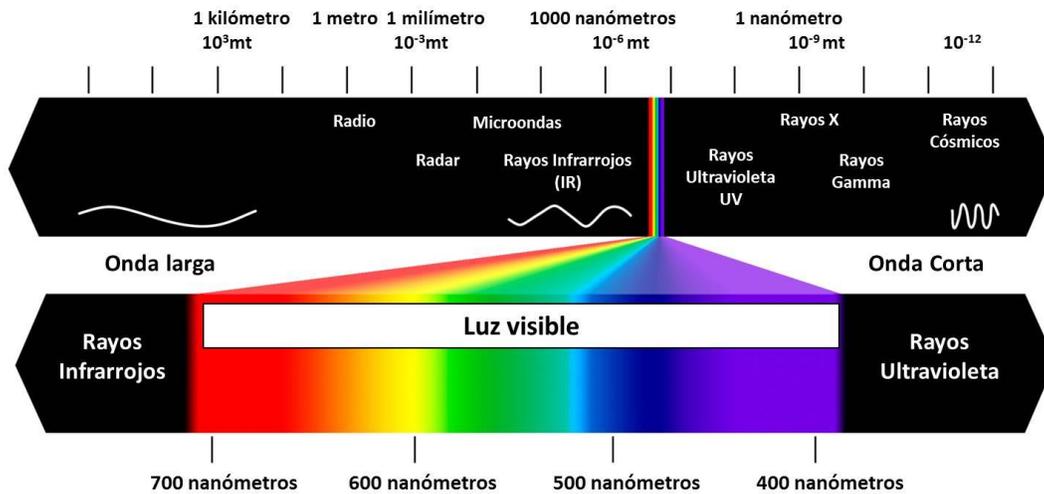


Figura 21. Representación del espectro electromagnético en donde puede ubicarse la radiación perteneciente al infrarrojo. Fuente: www.lagaferia.es/la-importancia-de-elegir-bien-las-lentes-para-tus-gafas/espectro-electromagnetico/

Cuando la radiación infrarroja incide en las moléculas porción de la radiación incidente es absorbida lo que genera cambios en los dipolos moleculares y da como resultado vibraciones de tensión y flexión en los átomos (Figura 22), dichas vibraciones son características de los grupos funcionales presentes así como del acomodo atómico.

El espectro infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de las bandas de absorción de radiación infrarroja de los grupos funcionales y las interacciones con los átomos vecinos en la molécula, lo cual hace que el espectro de cada compuesto sea diferente y permita la identificación de compuestos desconocidos cuando se compara con una base de datos (Willard, Merrit, Dean y Settle, 1981).

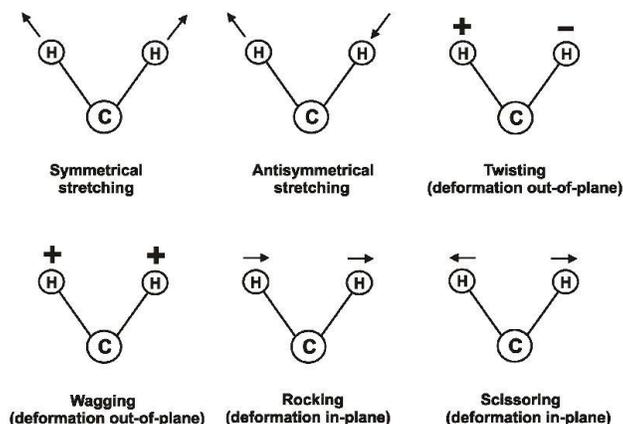


Figura 22. (Nawrocka y Lamorska 2013). Vibraciones de tensión y flexión. [Figura] Fuente: Nawrocka, A y Lamorska, J. (2013). *Determination of Food Quality by Using Spectroscopic Methods. Advances in Agrophysical Research*, Prof. Stanisław Grundas (Ed.), InTech.

El empleo de la espectroscopía infrarroja como técnica analítica presenta diversas ventajas; es posible analizar muestras en cualquier estado de agregación, es una técnica sencilla, rápida y presenta una alta sensibilidad. Sin embargo, como desventajas se presenta la incapacidad para detectar moléculas diatómicas homonucleares (O₂, N₂), átomos o iones monoatómicos y sus disoluciones acuosas (Faraldos y Goberna, 2012).

En la técnica de reflexión total atenuada o ATR (*Attenuated Total Reflectance*) el espectroscopio cuenta con un bloque trapezoidal (Figura 23) de material transparente al infrarrojo (AgCl, Ge, haluros de talio, diamante, silicio, etc.) en el cual se hace incidir un haz de radiación infrarroja de tal manera que se refleje por la parte interna de éste, por lo que al colocar una muestra sobre el prisma parte de la radiación penetrará un poco más allá de la superficie de la muestra (10⁻⁴ – 10⁻³ cm) y será absorbida, atenuando así la reflexión interna.

La penetración de la radiación en la muestra puede variarse con el ángulo de incidencia del haz, por lo que esta técnica es especialmente útil para hacer estudios sobre el cambio de composición de muestras sólidas o líquidas, mientras que la principal ventaja es que la muestra no necesita ser preparada antes del análisis.

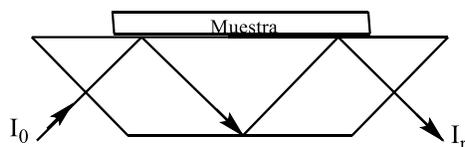


Figura 23. Esquema del funcionamiento del ATR.

2.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido o DSC es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que una sustancia libera o absorbe cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un intervalo de temperaturas. Debido a su gran sensibilidad y tiempo corto de análisis, esta técnica se ha convertido en un método importante en el campo de la ciencia de los materiales. El conocimiento de la estabilidad térmica de un material, además de la caracterización de sus transiciones, es de suma importancia en los materiales con potencial aplicación industrial. El objetivo de la técnica es el estudio de la influencia del calentamiento en la estructura y propiedades de un material.

En la práctica, la calorimetría diferencial de barrido consiste en dos cápsulas, generalmente de aluminio, una de ellas contiene la muestra a analizar mientras la otra está vacía y es llamada cápsula de referencia. Cada cápsula se coloca en un termopar y el sistema de control verifica si se producen diferencias de temperatura entre ellas. Si se detecta alguna diferencia en los termopares, como sucede en los procesos exotérmicos o endotérmicos, se corrigen para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. En la Figura 24 es posible observar una representación esquemática de un equipo común de DSC (Suriñach, Baro, Bordas, Clavaguera y Clavaguera-Mora, 1992).

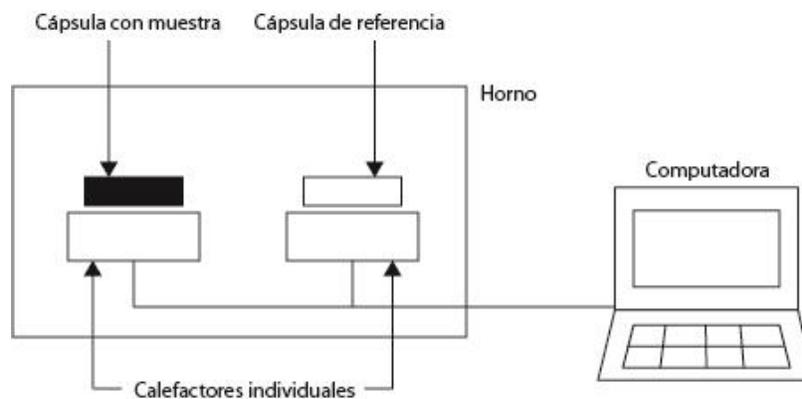


Figura 24. Esquema de un equipo de DSC y sus partes.

Puede decirse que es posible medir mediante DSC todas las reacciones o transformaciones donde un cambio de energía es producido. Entre las diferentes utilidades de la técnica destacan:

- Calor específico y propiedades en las que varía el calor específico como la temperatura de transición vítrea o la transición de Curie.
- Transiciones de fase.
- Polimorfismos.
- Determinación de puntos de fusión.
- Determinación de parte amorfa y cristalina.
- Cinéticas de reacción.
- Tiempo e inducción a la oxidación.
- Descomposición.

El DSC generalmente puede trabajar en un intervalo de temperaturas que abarca desde $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los polímeros son materiales que presentan todas sus transiciones térmicas en ese intervalo; por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales.

La Figura 25 representa un termograma (con el flujo de calor con transiciones exotérmicas hacia abajo en el eje de las ordenadas), el cual muestra las transiciones térmicas que tienen lugar en un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado previamente hasta una temperatura menor a su T_g , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento (Universidad Carlos III de Madrid, s.f.).

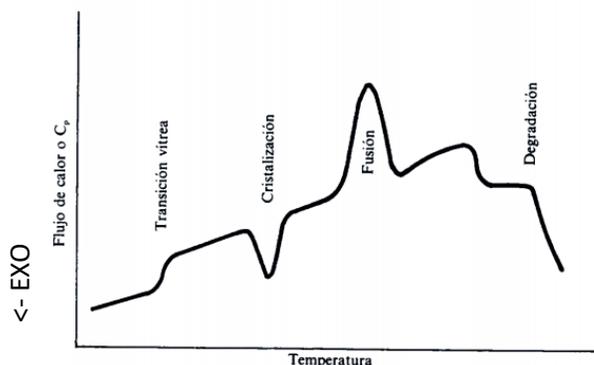


Figura 25. (Llorente y Horta, 1991). Transiciones térmicas en un termograma de un polímero semicristalino [Figura]
Fuente: Llorente, M. A. y Horta A. (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. España. Universidad Nacional de Educación a Distancia.

2.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en el registro de la masa de una muestra en función de la temperatura bajo una atmósfera controlada, dicho estudio se conoce como análisis dinámico.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Si en lugar de representar la masa, se representa la derivada de la masa respecto a la temperatura o el tiempo, el análisis es denominado termogravimetría diferencial. En la Figura 26 se representa un termograma y un termograma diferencial de un análisis dinámico.

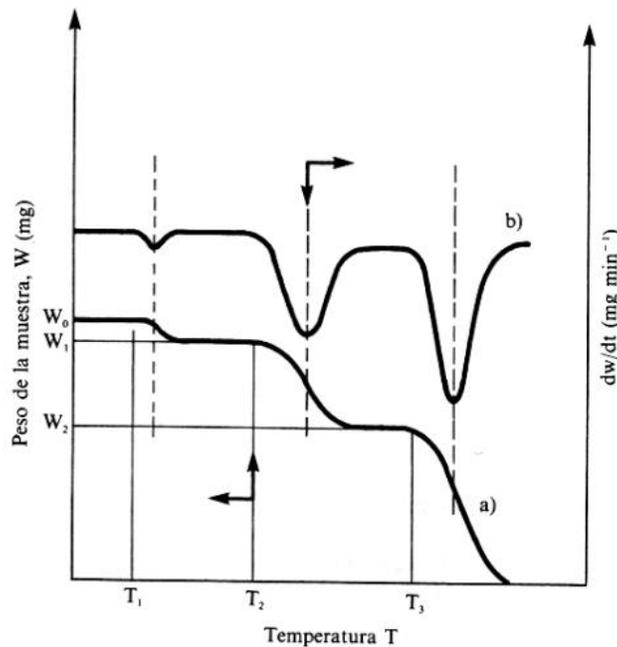


Figura 26. (Skoog et al., 2002). Termograma de análisis dinámico de una muestra. a) Termograma convencional; b) Termograma diferencial. [Figura] Fuente: Skoog, D. A., Holler, F. J. y Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental. España. McGraw-Hill.

Los equipos empleados comúnmente para TGA incluyen una balanza analítica con un intervalo de entre 5 y 20 mg, un horno con un intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva), y un procesador para el control del instrumento, así como la adquisición y visualización de datos.

La balanza debe estar aislada térmicamente del exterior y el horno debe estar refrigerado, además de que se emplea nitrógeno o argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En la Figura 27 se representa un equipo de TGA y sus partes más importantes (Universidad Carlos III de Madrid, s.f.).

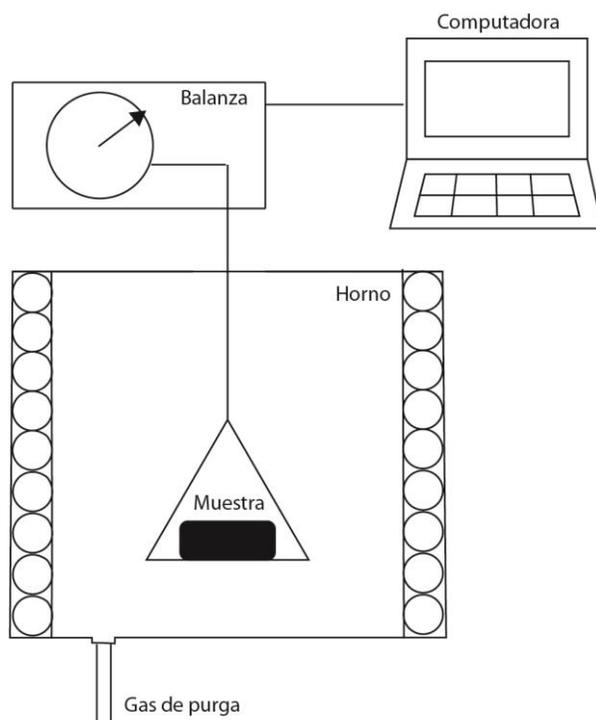


Figura 27. Representación de un equipo de TGA y sus partes.

Algunas de las aplicaciones de los métodos termogravimétricos son la obtención del rango de estabilidad térmica de los materiales, obtención de las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros, estimar la vida media de un compuesto y la resistencia a la humedad.

Una de las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos es el estudio de polímeros. Mediante el análisis de los termogramas es posible obtener información acerca del mecanismo de descomposición de los polímeros, ya que el modelo de descomposición es característico de cada tipo de polímero y esa información es importante al momento de identificar una muestra (Universidad de Córdoba, s. f.).

2.4.4. Ángulo de contacto

El ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido es conocido como ángulo de contacto (Sepúlveda y Zazueta, s.f.), el cual está determinado por la tensión superficial del líquido y la energía libre superficial del sustrato. Si el ángulo de contacto entre la superficie y la gota es mayor que 90° se trata de una superficie hidrofóbica. Esta condición implica que la mojabilidad, adhesividad y la energía superficial del sólido son bajas. En cambio, si la superficie es hidrofílica se observará un ángulo de contacto menor a 90° y tanto la mojabilidad, adhesividad, como la energía superficial del sólido, serán altas. En la Figura 28 se observa una superficie hidrofóbica y una hidrofílica así como sus propiedades.

Si la gota de agua no penetra en el sustrato la interacción puede ser caracterizada por un ángulo de contacto mientras la superficie sea homogénea. Cuando el líquido penetra o se expande en el sustrato la interacción puede ser caracterizada obteniendo el ángulo de contacto a diferentes tiempos, llamándose así ángulo de contacto dinámico (Universidad Nacional de la Plata, s. f.).

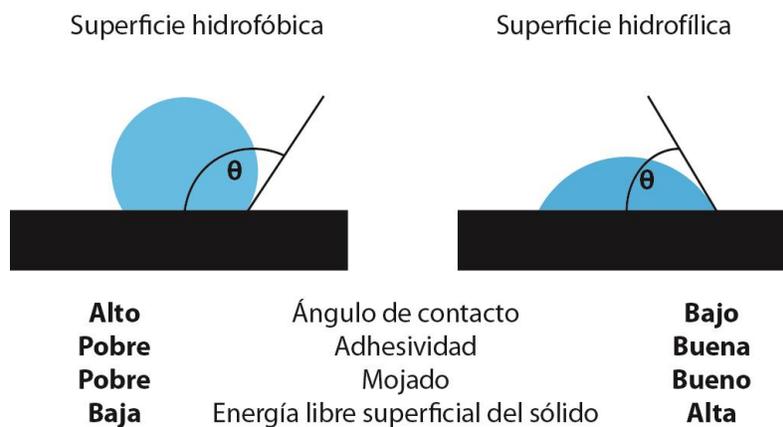


Figura 28. Propiedades que pueden inferirse con el ángulo de contacto de un material.

2.4.5. Espectrometría UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y los 800 nm (Perkampus, 1992), su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de las sustancias. En este tipo de espectroscopía una especie química absorbe la radiación y la energía adquirida causa la transición de un electrón de un estado basal a uno excitado. Las posibilidades de la técnica son la identificación cualitativa de los grupos funcionales presentes en las moléculas y la estimación cuantitativa de la concentración de una sustancia.

La representación gráfica de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia de la radiación es conocido como espectro. Generalmente los espectros de UV-Vis presentan una señal debida a cada transición electrónica del estado basal al estado excitado. Los átomos dan señales agudas, mientras que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra también energía suficiente para causar cambio en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el estado excitado, como sucede al utilizar radiación infrarroja. En éste caso, existe la presencia de un continuo o banda pues se originan líneas de absorción de diferentes intensidades que no se resuelven. A la longitud de onda a la cual se produce el máximo de absorbancia en una sustancia determinada se le conoce como longitud de onda de máxima absorbancia (λ_{\max}).

La espectrometría UV-Vis se emplea generalmente para la cuantificación de la concentración en disolución de especies químicas como compuestos orgánicos con alto grado de conjugación o iones metálicos de transición. En la mayoría de los casos se incluye un paso de reacción entre la especie y un compuesto que origine un derivado que absorba en el UV-Vis. La base del análisis cuantitativo está dada por la ley de Lambert-Beer, la cual establece la proporcionalidad directa entre la absorbancia de una disolución y la concentración de ésta:

$$A = \epsilon cl$$

Donde:

A: Absorbancia medida

ϵ : Coeficiente de absorción molar (característico de cada sustancia a cada longitud de onda).

c: Concentración de la sustancia absorbente (mol L^{-1})

l: Distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra (cm)

Un espectrofotómetro se compone generalmente de una fuente de luz (lámpara de tungsteno para las longitudes de onda en el rango del visible y lámpara de arco de deuterio para el ultravioleta), un soporte para la muestra, una red de difracción o monocromador que sirve para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector (Figura 29). Los espectrofotómetros pueden ser de haz simple o doble haz, en éstos últimos la luz se divide antes de llegar a la muestra, uno se usa como referencia y otro pasa a través de la muestra. Las muestras se colocan en celdas transparentes de cuarzo, vidrio o plástico (Litter, Armienta y Farías, 2009).

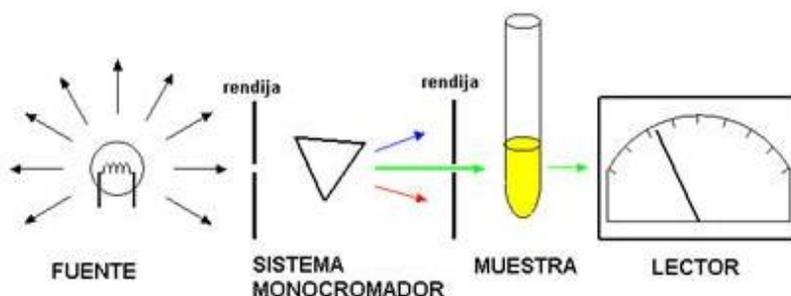


Figura 29. Partes básicas de un espectrofotómetro de absorción de un solo haz. (Sogorb y Vilanova, 2004).

3. Hipótesis

La adición de grupos funcionales a las películas de polipropileno mediante la síntesis del copolímero de injerto binario (PP-g-AAc)-DMAPMA empleando radiación gamma otorgará propiedades hidrofílicas a la matriz así como hinchamiento dependiente del pH, haciendo posible que pueda hincharse en contacto con el agua y de esta manera retener metales pesados.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Sintetizar un copolímero de injerto binario de ácido acrílico (AAc) y N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metacrilamida (DMAPMA) sobre películas de polipropileno (PP) mediante radiación gamma, con potencial aplicación en la retención de metales pesados.

4.2. Objetivos particulares

- Conocer la rapidez de la reacción de injerto del ácido acrílico en películas de polipropileno mediante preirradiación oxidativa empleando radiación gamma.
- Entender el efecto del porcentaje de ácido acrílico (PP-g-AAc), la dosis y la concentración de DMAPMA en la síntesis del copolímero de injerto (PP-g-AAc)-g-DMAPMA mediante método directo.
- Comparar las propiedades fisicoquímicas de los sistemas PP, PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA mediante la caracterización por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de ángulo de contacto.
- Determinar el porcentaje de hinchamiento y el tiempo de hinchamiento límite de los sistemas PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA.
- Conocer si los sistemas PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA responden ante variaciones de pH.
- Realizar pruebas preliminares sobre la capacidad de retención de metales pesados por el sistema (PP-g-AAc)-g-DMAPMA empleando como modelo el ión cromato.

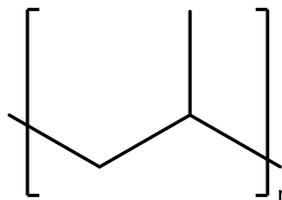
5. Metodología

5.1. Materiales, reactivos y equipos

Películas de polipropileno

Espesor: 50 μm

Tacticidad: Atáctico comercial



Se cortaron películas de 3 x 1 cm, se lavaron con agitación utilizando acetona por 30 minutos y posteriormente con etanol durante el mismo tiempo, se secaron durante 24 horas en una estufa de vacío a una presión de -75 kPa y una temperatura de 40 °C, finalmente se almacenaron en un frasco cerrado.

Ácido acrílico

Marca: Sigma-Aldrich

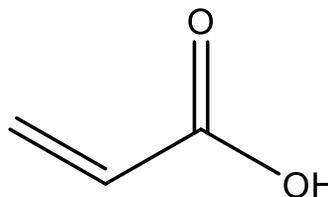
Aspecto: Líquido claro, incoloro

Peso molecular: 72.06 g/mol

Punto de fusión: 13 °C

Punto de ebullición: 139 °C

Densidad: 1.051 g/cm³



El reactivo se destiló a presión reducida con la finalidad de eliminar impurezas e inhibidor, posteriormente se almacena en el congelador para evitar su homopolimerización.

N-[3-(dimetilamino)propil]-2-metacrilamida (DMAPMA)

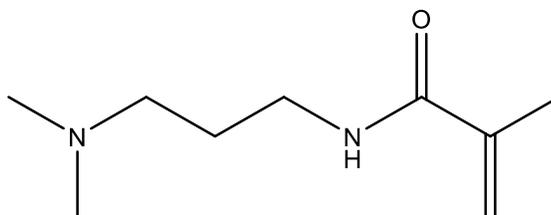
Marca: Sigma-Aldrich

Aspecto: Líquido viscoso, amarillo claro

Peso molecular: 72.06 g/mol

Punto de ebullición: 134 °C

Densidad: 0.94 g/cm³



El reactivo se destiló a presión reducida con la finalidad de eliminar impurezas e inhibidor, posteriormente se almacena en el congelador para evitar su homopolimerización.

Alcohol etílico

Marca: REPROQUIFIN

Especificación: Absoluto, reactivo analítico

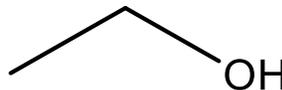
Aspecto: Líquido claro, incoloro

Peso molecular: 46.07 g/mol

Punto de fusión: -130 °C

Punto de ebullición: 78.3 °C

Densidad: 0.79 g/cm³



Ampolletas de vidrio borosilicato



Fotografía 1. Ampolletas recién elaboradas con película de polipropileno en su interior.



Fotografía 2. Ampolletas selladas, en el baño de temperatura.

Espectrofotómetro FTIR-ATR



Fotografía 3. Perkin Elmer Spectrum 100 con accesorio universal de muestro ATR punta de diamante.

DSC



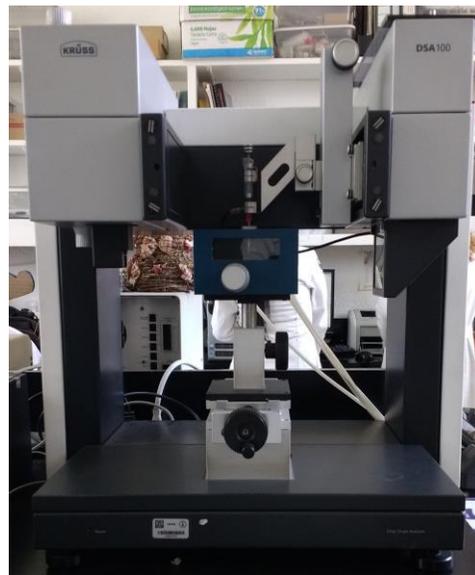
Fotografía 4. TA Instruments DSC 2010.

TGA



Fotografía 5. TA Instruments TGA Q50.

Equipo de análisis de ángulo de contacto



Fotografía 6. Krüss DSA 100.

Espectrofotómetro UV-Vis



Fotografía 7. Varian Cary 100 Scan.

Equipo de irradiación



Fotografía 8. Gammabeam 651PT perteneciente a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, el cual utiliza Cobalto 60 como fuente de radiación. Fuente: www.nucleares.unam.mx/instalaciones_irradiacion.php

5.2. Desarrollo experimental

5.2.1. Injerto de AAc sobre PP

5.2.1.1. Obtención de rapidez de injerto de AAc sobre PP

El injerto de ácido acrílico sobre polipropileno se lleva a cabo mediante preirradiación oxidativa, por lo cual las películas de polipropileno se pesan para conocer su masa inicial, se colocan en tubos de ensayo y se mandan al taller de soplado de vidrio donde se les adhiere mediante calor un tubo de vidrio delgado para formar la ampolleta.

Las ampolletas con película de polipropileno en su interior se mandan a la unidad de irradiación y seguridad radiológica en donde se irradian a una dosis de 10 kGy, lo cual se logra colocándola en una posición con una intensidad de 10.39 kGy/h.

Una vez irradiadas las ampolletas se les coloca 5 ml de disolución de ácido acrílico al 15 % v/v en agua, se desgasifican con argón por 15 minutos mientras se encuentran sumergidas en agua con hielo y sal, y finalmente se sellan.

Las ampolletas se ponen a reaccionar en baño de temperatura a 60 °C durante diferentes tiempos (10, 20, 30, 40, 50, 60 y 80 min) por duplicado, la Figura 30 muestra un esquema del proceso.

Finalizando el tiempo de reacción se retiran y abren inmediatamente, las películas se lavan empleando agua durante 24 horas y etanol por otras 24 horas (cambiando el disolvente cada tres horas) con agitación constante.

Finalmente, la película se coloca en una estufa a temperatura constante (60 °C) durante 24 h, se deja enfriar en el desecador y se pesa para conocer la diferencia de masa respecto a antes del injerto.

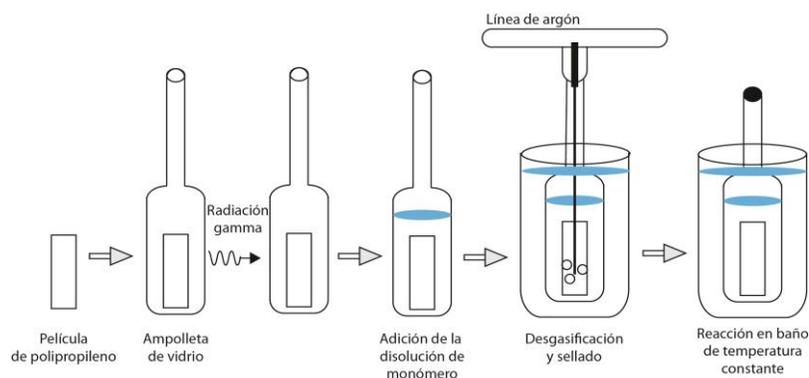


Figura 30. Esquema del proceso de injerto de AAc en PP por preirradiación oxidativa.

5.2.2. Injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc

5.2.2.1. Estudio del efecto del porcentaje de AAc y dosis en el injerto de DMAPMA

Conociendo la rapidez de injerto del ácido acrílico en polipropileno se eligen tres porcentajes de injerto de ácido acrílico (10, 40 y 80 % AAc), por lo cual se preparan muestras de PP-g-AAc que contengan injertos cercanos a dichos valores.

Una vez obtenidas las muestras, se procede a injertar DMAPMA en ellas. Para tal fin, se colocan las películas en ampollitas de vidrio, se les agrega 5 ml de DMAPMA al 25 % v/v en agua, se desgasifican, se sellan fundiendo el tubo de vidrio con la ayuda de un soplete y se mandan a irradiar a diferentes dosis (5, 10, 20, 30 y 40 kGy); en la Figura 31 es posible ver un esquema del proceso.

Al recibir las ampollitas, se separan las películas del homopolímero formado, se lavan, secan y pesan, como se ha descrito anteriormente.

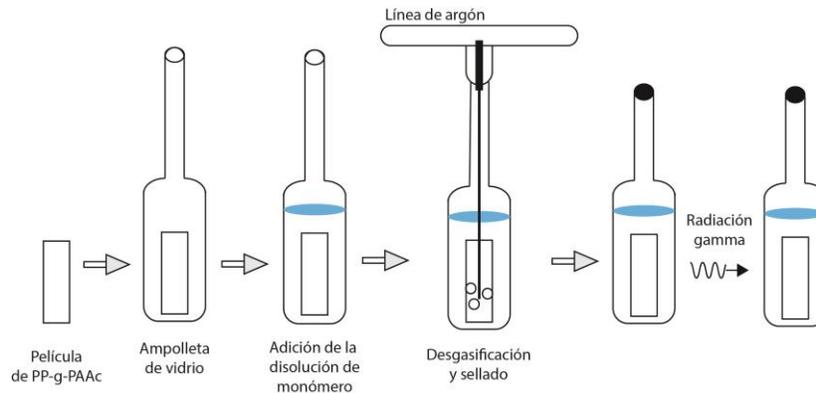


Figura 31. Esquema del proceso de injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc por método directo.

5.2.2.2. Estudio del efecto de la concentración de DMAPMA en el injerto de DMAPMA

Con las observaciones realizadas en el experimento anterior, se prosigue a preparar películas de polipropileno con injertos cercanos al 40 % de ácido acrílico mediante preirradiación oxidativa. Posteriormente se procede a emplear el método directo para injertar DMAPMA en ellas, para ello se les coloca 5 ml de disolución de DMAPMA a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40 y 50 % v/v en agua), se desgasifican, sellan y todas se irradian a una dosis de 15 kGy. Al recibirlas, se sigue el mismo proceso que todas las muestras: lavado, secado y pesado.

5.2.3. Caracterización de las muestras

5.2.3.1. FTIR-ATR

El análisis de las muestras se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100. Para ello, la muestra se colocó en la punta de diamante del equipo y se ejerció presión para obtener una buena definición del espectro; se realizaron 16 barridos en un intervalo de 4000 cm^{-1} hasta 650 cm^{-1} .

5.2.3.2. DSC

Se colocan alrededor de 5 mg de muestra en una capsula de aluminio, la cual se sella, y se analiza el flujo de calor en el equipo TA Instruments DSC 2010 con una rampa de calentamiento constante (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta 275 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera inerte (N_2).

5.2.3.3. TGA

En el análisis termogravimétrico se colocan aproximadamente 10 mg de muestra en la charola de platino del equipo TA Instruments TGA Q50 y se comienza el análisis empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 700 °C en atmósfera inerte (N₂).

5.2.3.4. Ángulo de contacto

Para obtener el ángulo de contacto, la muestra se coloca en un cubreobjetos y se adhiere a él por las orillas, logrando que la muestra quede lo más plana posible. Se introduce el portaobjetos con la muestra al equipo de análisis de ángulo de contacto Kruss DSA 100, se coloca agua destilada dentro de la jeringa del equipo y se deja caer una gota sobre la muestra, capturando inmediatamente el perfil de la gota con la cámara del equipo.

Sobre una misma muestra se realiza el análisis tres veces, teniendo suma precaución que la gota no sea colocada en una zona que ya se haya analizado anteriormente.

5.2.3.5. Tiempo de hinchamiento límite

Las películas secas son pesadas, posteriormente se sumergen en agua y se vuelven a pesar cada determinado tiempo, para pesarlas es necesario retirar el exceso de agua con papel secante. Este procedimiento se lleva a cabo hasta que el peso de las películas se mantiene constante, mediante este proceso es posible conocer el tiempo de hinchamiento límite de las muestras obtenidas, así como el porcentaje de hinchamiento máximo.

5.2.3.6. pH crítico

Las películas secas se pesan, se sumergen en disoluciones buffer desde pH 12 hasta pH 2 durante el tiempo de hinchamiento límite (20 minutos); pasado este tiempo se retiran del buffer, se les quita el exceso de éste y se pesan.

5.2.4. Evaluación de retención de cromatos en PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA

Se seleccionan películas del injerto binario (PP-g-AAc)-g-DMAPMA, con ácido acrílico PP-g-AAc y de polipropileno sin injertar para poder comparar y conocer qué efecto tienen el ácido acrílico y DMAPMA en la retención del ión cromato.

Las películas elegidas se evalúan colocándolas en una disolución acuosa de cromato de potasio, a pH=6 (natural) y pH=1.5 (ajustada con HCl); el pH ácido es elegido debido a los resultados del pH crítico.

5.2.4.1. Evaluación de retención a pH 6

Cada una de las muestras de PP, PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA se colocan en frascos ámbar con 10 ml de una disolución de cromato de potasio de concentración 0.053 mg/ml y se agitan mediante agitación magnética. Se evalúa el cambio de absorbancia durante 48 horas mediante el espectrofotómetro de absorción UV-VIS a una longitud de onda de 372 nm. Con los datos obtenidos y, con el empleo de una curva de calibración, se calculan los miligramos de cromato de potasio absorbidos por gramo de muestra. Las muestras se realizaron por triplicado y el promedio de las absorbancias de cada muestra se graficó con respecto al tiempo.

5.2.4.2. Evaluación de retención a pH 1.5

Cada una de las muestras de PP, PP-g-AAc y (PP-g-AAc)-g-DMAPMA, se colocan en frascos ámbar con 20 ml de una disolución de cromato de potasio de concentración 0.106 mg/ml a la cual se le agregó ácido clorhídrico al prepararse para poder obtener un pH de 1.5 (20 gotas en 200 ml), se agitan mediante agitación magnética y se evalúa el cambio de absorbancia durante 48 horas mediante el espectrofotómetro de absorción UV-VIS a una longitud de onda de 343 nm. Con los datos obtenidos y, con el empleo de una curva de calibración, se calculan los miligramos de cromato de potasio absorbidos por gramo de muestra. Las muestras se realizaron por triplicado y el promedio de las absorbancias de cada muestra se graficó con respecto al tiempo.

5.3. Resultados y análisis

5.3.1. Injerto de AAc sobre PP mediante preirradiación oxidativa

El ácido acrílico es un monómero sumamente reactivo y homopolimeriza fácilmente ante la presencia de radiación gamma, por lo cual se empleó el método de preirradiación oxidativa donde solamente las películas de polipropileno son mandadas a irradiar en presencia de aire para que el oxígeno pueda producir peróxidos e hidroperóxidos en las cadenas del polímero.

En la Figura 32 se puede observar la representación gráfica del proceso del injerto de ácido acrílico sobre polipropileno mediante preirradiación oxidativa, donde las esferas rojas representan a los peróxidos e hidroperóxidos y las esferas azules representan a las moléculas de monómero injertadas.

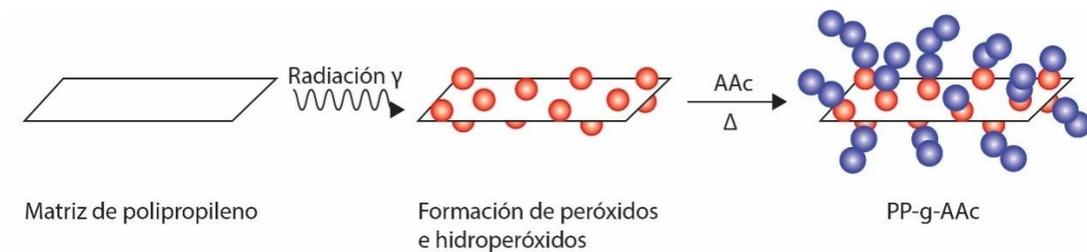
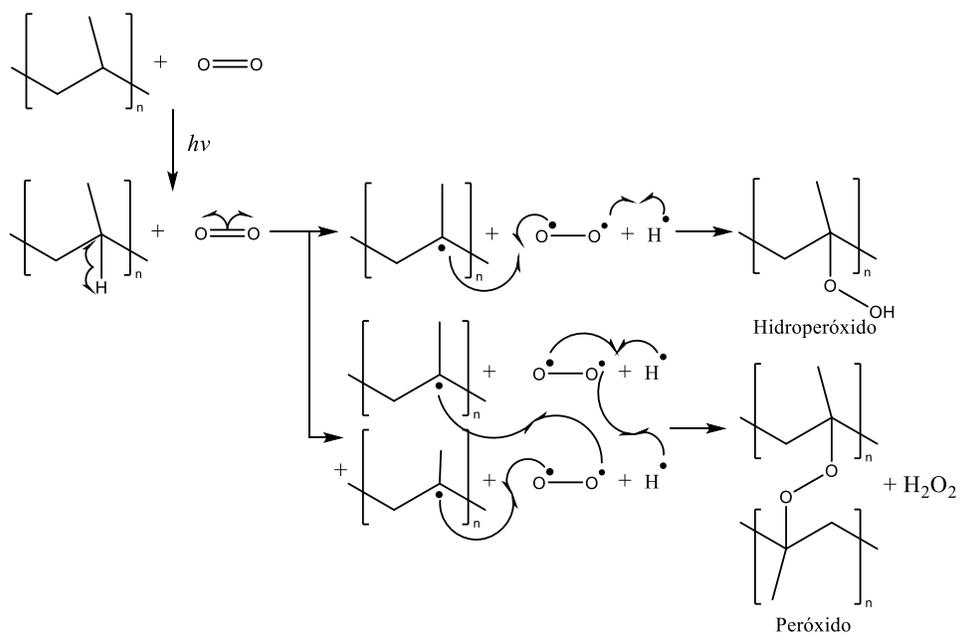
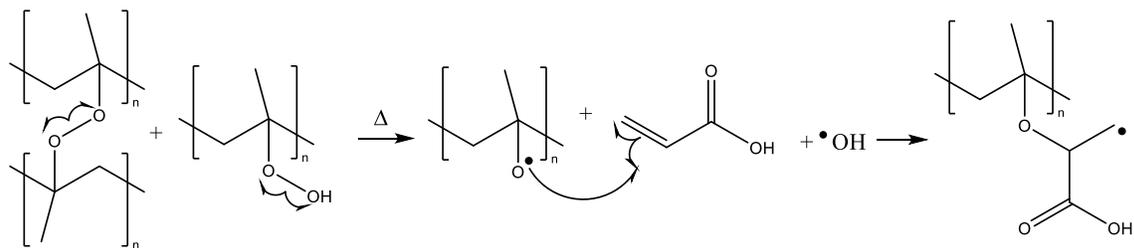


Figura 32. Representación gráfica del injerto de AAc sobre PP mediante preirradiación oxidativa.

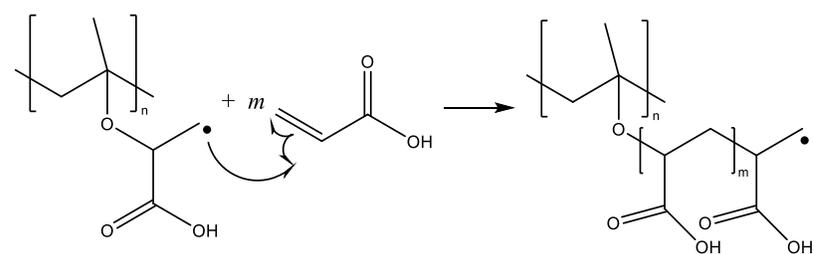
Formación de peróxidos e hidroperóxidos



Iniciación



Propagación



Terminación

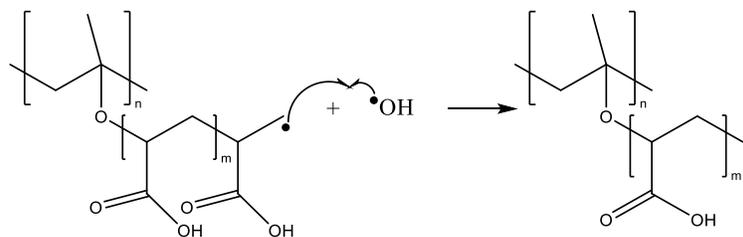


Figura 33. Mecanismo de reacción de injerto de AAc sobre PP mediante preirradiación oxidativa.

En la Figura 33 se muestra el mecanismo de reacción del injerto de ácido acrílico sobre polipropileno mediante preirradiación oxidativa, se pueden observar los pasos típicos de una reacción por radicales. La reacción comienza con la excitación ocasionada por los efectos de la radiación gamma sobre las cadenas del polipropileno y las moléculas de oxígeno, la cual desencadena la formación de radicales en las moléculas reaccionando así entre ellos para formar principalmente peróxidos e hidroperóxidos. En el mecanismo se muestra la formación de peróxido de hidrógeno como subproducto; sin embargo, es probable la formación de otros subproductos como hidrógeno molecular.

El proceso de desgasificación fue necesario para eliminar la mayor cantidad de oxígeno del aire que pudiera haber estado disuelto en la disolución de ácido acrílico, pues éste podría disminuir el rendimiento de injerto. Este proceso se realizó mientras las ampollas se encontraban sumergidas en mezcla frigorífica de hielo con sal para evitar la homopolimerización del monómero, ya que el ácido acrílico polimeriza fácilmente a temperatura ambiente.

Al colocar el monómero y las películas de polipropileno en el baño de temperatura a 60 °C los peróxidos e hidroperóxidos sufren una ruptura homolítica para formar radicales que reaccionan con las moléculas de monómero, iniciando el proceso de injerto.

El paso de propagación consiste en la reacción de la cadena activada con las moléculas de monómero mientras que el paso de terminación puede suceder de varias maneras tales como la combinación de cadenas activadas, desproporción o la reacción con subproductos.

En el proceso de lavado fue importante el empleo de disolventes que pudieran disolver el homopolímero formado y el monómero que hubiera quedado sin reaccionar.

El método empleado para obtener el porcentaje de injerto es gravimétrico y se empleó la siguiente ecuación.

$$I (\%) = \left(\frac{M_f - M_0}{M_0} \right) * 100$$

Donde:

I es el injerto en porcentaje

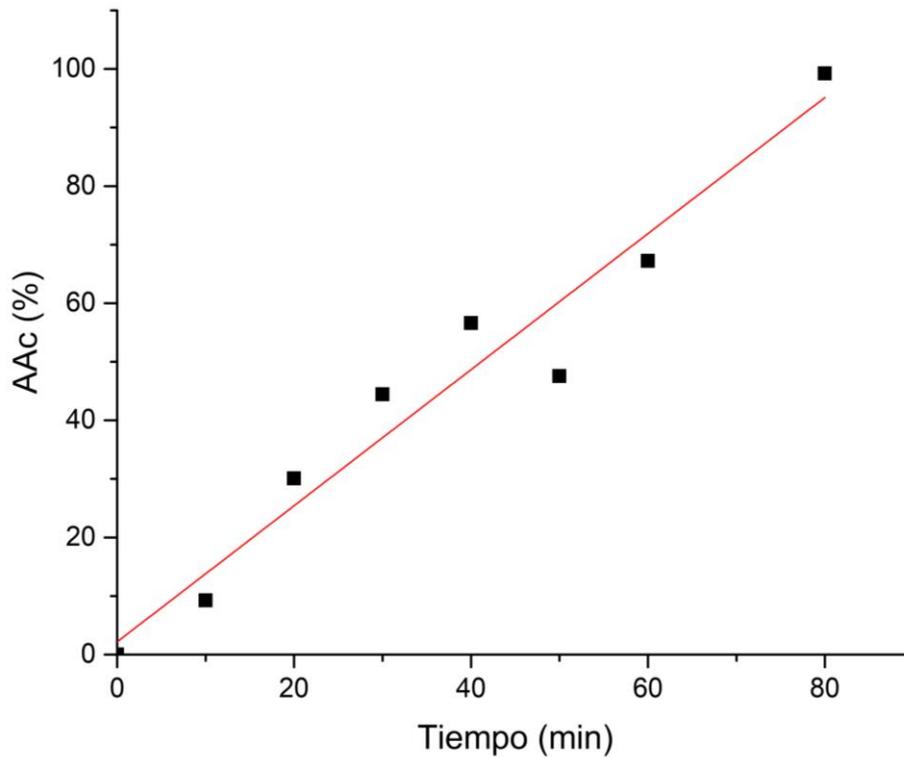
M₀ es la masa inicial de la matriz

M_f es la masa después de realizar el injerto

5.3.2. Rapidez de injerto de AAc sobre PP

Tabla 3. Promedio de las muestras por duplicado en el injerto de AAc en PP.

Tiempo (min)	AAc promedio (%)
0	0
10	9.24
20	30.09
30	44.44
40	56.61
50	47.54
60	67.21
80	99.24



Gráfica 1. Porcentaje de injerto de AAc (promedio) con respecto al tiempo. Dosis: 10 kGy, [AAc]: 15% v/v, Temperatura: 60 °C.

Como es posible observar en la Gráfica 1, el injerto mediante radiación gamma de ácido acrílico en polipropileno a las condiciones experimentales describió un comportamiento lineal. Es importante observar que pasados 80 minutos de reacción se obtuvo un injerto muy cercano al 100% respecto a la masa de la película de polipropileno, lo cual no es deseable debido a que el ácido acrílico solamente es requerido para hacer posible que el DMAPMA sea injertado, es por eso que se escogieron tres porcentajes de injerto de ácido acrílico (10, 40 y 80 % AAc) para estudiar el efecto del ácido acrílico en el injerto de DMAPMA.

5.4. Injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc mediante método directo

El disolvente empleado para realizar el injerto de DMAPMA fue agua pues el monómero es soluble en esta y puede hinchar las muestras de PP-g-AAc favoreciendo de esta manera el injerto de DMAPMA.

El injerto de DMAPMA se llevó a cabo mediante el método directo, por lo cual la formación de sitios activos ocurre tanto en el copolímero como en el monómero. En la Figura 34 se puede observar la representación del copolímero PP-g-AAc y la manera en la que el injerto de DMAPMA (esferas negras) se llevó a cabo sobre las cadenas de poli(ácido acrílico) (esferas azules).

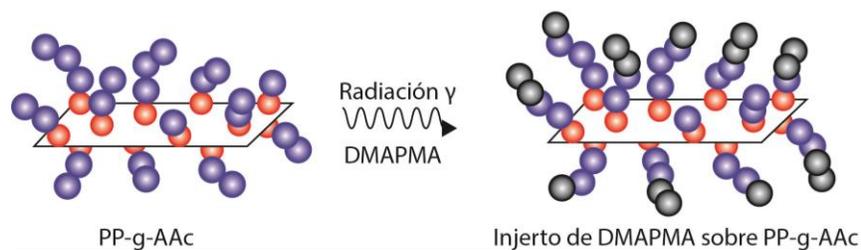
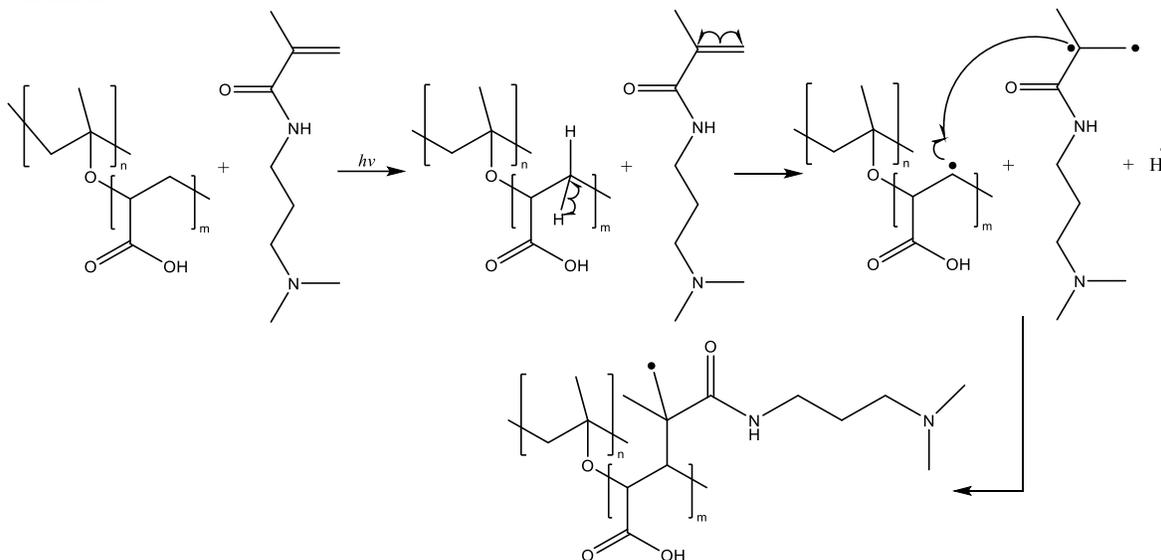
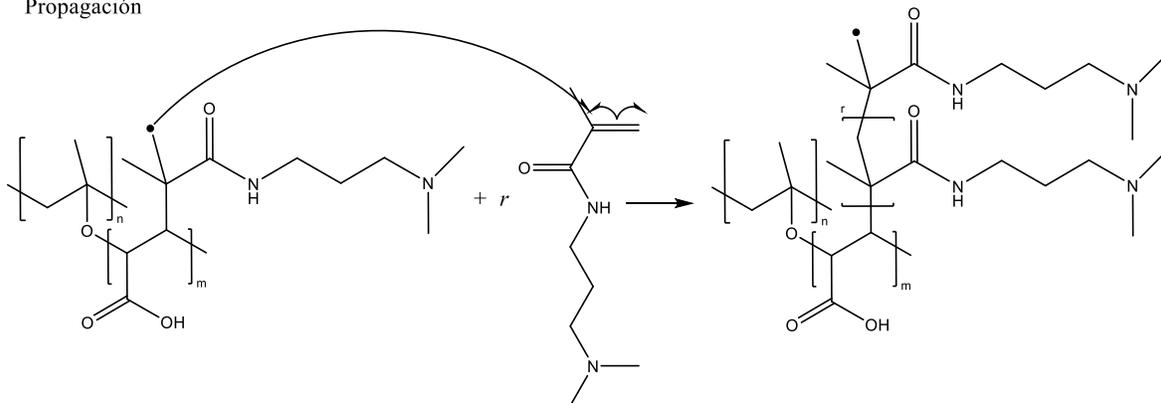


Figura 34. Representación gráfica del injerto de DMAPMA sobre (PP-g-AAc) mediante método directo.

Iniciación



Propagación



Terminación

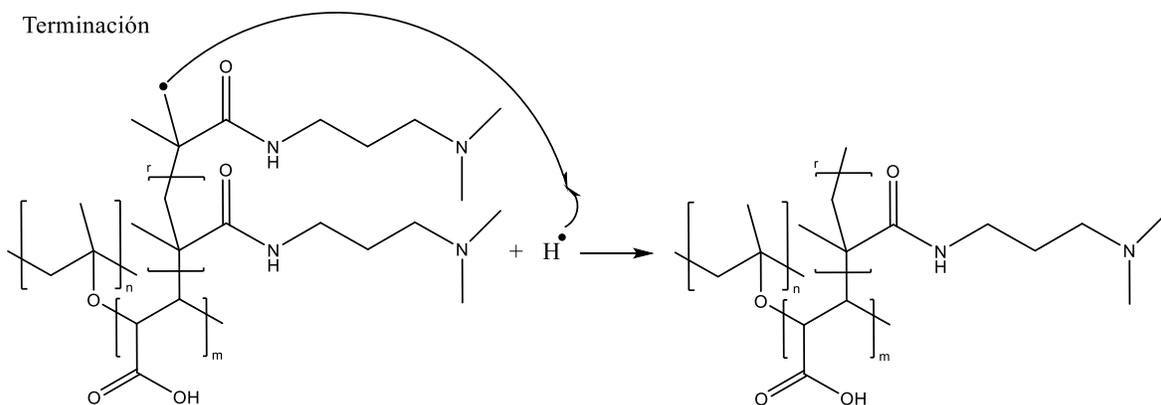


Figura 35. Mecanismo de reacción de injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc mediante método directo.

La reacción de injerto de DMAPMA sobre PP-g-AAc fue realizada mediante método directo, por lo cual el copolímero y el monómero fueron irradiados simultáneamente lo cual tuvo como desventaja el incremento de la formación de homopolímero. Es posible observar en la Figura 35 que la excitación del copolímero y el monómero da como resultado la formación de radicales en ambas moléculas. En el rompimiento homolítico del enlace pi del DMAPMA la reacción de injerto será favorable para el radical en posición α al carbonilo debido a la estabilización por efecto de resonancia.

5.4.1. Efecto del porcentaje de AAC y dosis en el injerto de DMAPMA

Tabla 4. Porcentaje de DMAPMA en muestras con porcentaje de AAC = 10 %

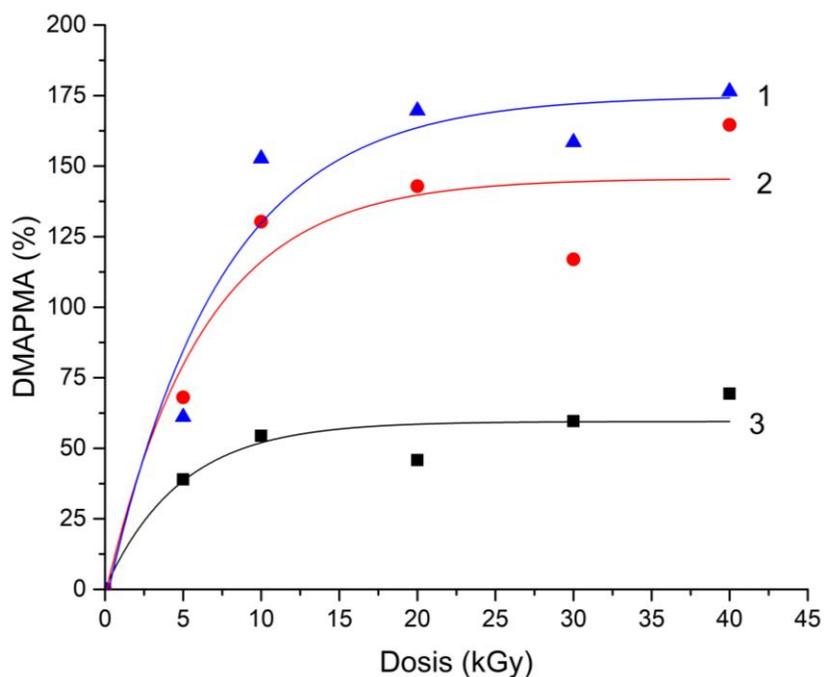
Muestra	Dosis (kGy)	% AAC	% DMAPMA
	0		0
(PP-g-AAc _{7%})-g-DMAPMA _{38.9%}	5	7	38.9
(PP-g-AAc _{11.6%})-g-DMAPMA _{54.4%}	10	11.6	54.4
(PP-g-AAc _{8.5%})-g-DMAPMA _{45.8%}	20	8.5	45.8
(PP-g-AAc _{11.3%})-g-DMAPMA _{59.6%}	30	11.3	59.6
(PP-g-AAc _{8.7%})-g-DMAPMA _{69.4%}	40	8.7	69.4

Tabla 5. Porcentaje de DMAPMA en muestras con porcentaje de AAC = 40 %

Muestra	Dosis (kGy)	% AAC	% DMAPMA
	0		0
(PP-g-AAc _{42.7%})-g-DMAPMA _{68%}	5	42.7	68
(PP-g-AAc _{40.9%})-g-DMAPMA _{130.3%}	10	40.9	130.3
(PP-g-AAc _{42.4%})-g-DMAPMA _{142.9%}	20	42.4	142.9
(PP-g-AAc _{38.2%})-g-DMAPMA _{117%}	30	38.2	117
(PP-g-AAc _{42.9%})-g-DMAPMA _{164.6%}	40	42.9	164.6

Tabla 6. Porcentaje de DMAPMA en muestras con porcentaje de AAC = 80 %

Muestra	Dosis (kGy)	% AAC	% DMAPMA
	0		0
(PP-g-AAc _{74%})-g-DMAPMA _{61%}	5	74	61
(PP-g-AAc _{79.8%})-g-DMAPMA _{152.7%}	10	79.8	152.7
(PP-g-AAc _{77.4%})-g-DMAPMA _{169.7%}	20	77.4	169.7
(PP-g-AAc _{79.6%})-g-DMAPMA _{158.5%}	30	79.6	158.5
(PP-g-AAc _{78.1%})-g-DMAPMA _{176.5%}	40	78.1	176.5



Gráfica 2. Porcentaje de DMAPMA injertado en función de la dosis. (1) 80 % AAc, (2) 40 % AAc y, (3) 10 % AAc. [DMAPMA]: 25 %

En la Gráfica 2 se muestran las curvas que describen el comportamiento del injerto de DMAPMA en películas de polipropileno con injertos de 10 % AAc (curva 3), 40 % AAc (curva 2) y AAc 80 % (curva 1). Como se puede observar, las películas que contaban con 10 % de injerto de AAc alcanzaron un límite de injerto de DMAPMA cercano al 50 %, las que tenían 40 % AAc llegaron a un límite de injerto cercano a 130 % y las películas con 80 % de AAc alcanzaron un límite del 175 %; es decir, entre las muestras con 40 % AAc y 80 % AAc no existió diferencia suficiente que justifique el injertar una mayor cantidad de AAc, por lo cual el porcentaje de AAc de 40% es suficiente para obtener injertos altos de DMAPMA.

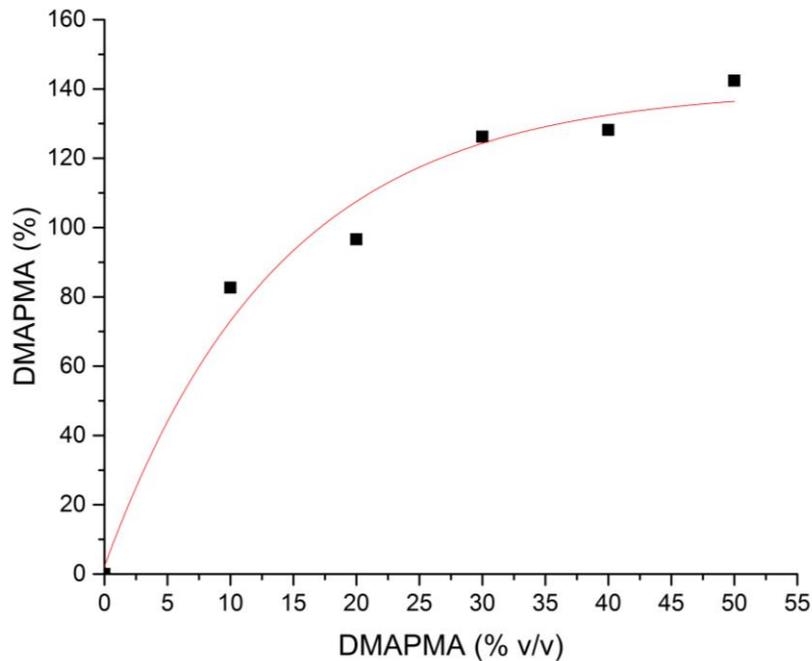
El DMAPMA no puede injertarse directamente sobre las cadenas de polipropileno, por lo tanto, es posible observar que el incremento del porcentaje de AAc en la matriz de polipropileno aumentó la capacidad de injerto del DMAPMA. Esto es debido a que el ácido acrílico aumenta la hidrofiliidad del sistema y, por lo tanto, ayuda a la difusión de la disolución del DMAPMA para poder llevar a cabo el injerto.

El hecho de que a partir de una dosis de 15 kGy el injerto de DMAPMA ya no incremente es por el aumento de la viscosidad del sistema debido a la formación de homopolímero, el cual evitó la difusión del monómero hacia la matriz.

5.4.2. Efecto de la concentración de DMAPMA en el injerto de DMAPMA

Tabla 7. Porcentaje de DMAPMA respecto a la concentración de DMAPMA empleada (Dosis= 15 kGy, Porcentaje AAC: 30%)

Dosis (kGy)	DMAPMA (% v/v)	Muestra	% AAC	% DMAPMA
15	10	(PP-g-AAC _{30.4%})-g-DMAPMA _{82.7%}	30.4	82.7
	20	(PP-g-AAC _{36.4%})-g-DMAPMA _{96.6%}	36.4	96.6
	30	(PP-g-AAC _{29.8%})-g-DMAPMA _{126.2%}	29.8	126.2
	40	(PP-g-AAC _{33.7%})-g-DMAPMA _{128.2%}	33.7	128.2
	50	(PP-g-AAC _{29.9%})-g-DMAPMA _{142.4%}	29.9	142.4



Gráfica 3. Porcentaje de injerto de DMAPMA en función de la concentración de la disolución de DMAPMA. Dosis: 15 kGy, Porcentaje de AAC: 35%.

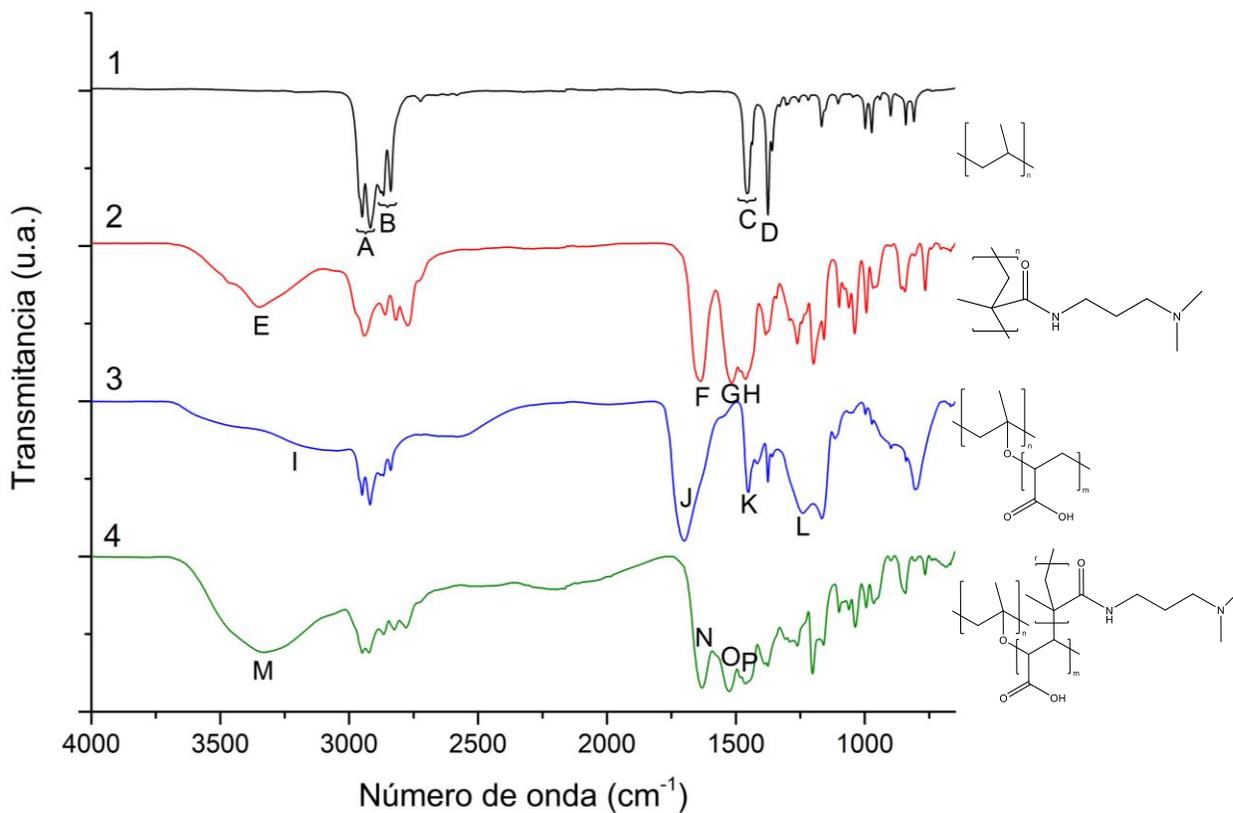
En este experimento se observó cómo variaba el porcentaje de injerto de DMAPMA al variar la concentración de la disolución de DMAPMA inicial manteniendo fija la dosis (15 kGy) y el porcentaje de AAC (40 %) injertado en la matriz de polipropileno. Debido a que en el momento de la experimentación no se contaba con muestras con 40 % de AAC injertado, se emplearon las películas con el injerto más cercano a dicho porcentaje (35 %).

Se encontró que el comportamiento es descrito por una curva exponencial (Gráfica 3), donde a partir de una concentración de disolución de DMAPMA del 30 % v/v, el porcentaje de injerto

obtenido ya no aumenta significativamente, esto es debido a que una mayor concentración de monómero incrementa la formación de homopolímero y así mismo la viscosidad del sistema, lo cual impide que los macrorradicales lleguen a la película y se injerten.

5.5. Caracterización de las muestras

5.5.1. FTIR-ATR



Gráfica 4. Espectros de infrarrojo de (1) PP (2) PP-g-AAc25% (3) (PP-g-AAc8.7%)-g-DMAPMA69.4% y (4) (PP-g-AAc42.7%)-g-DMAPMA69.8%, así como sus estructuras (derecha).

En la Gráfica 4 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras analizadas. El espectro 1 corresponde a la película de polipropileno virgen donde es posible observar las señales propias de un compuesto alifático.

- A. Vibraciones de tensión de C-H de metilenos simétrica en 2949 y asimétrica en 2915 cm^{-1}
- B. Vibraciones de tensión de C-H de metilos simétrica en 2869 y asimétrica en 2835 cm^{-1}
- C. Vibración de flexión de tijera de C-H metilos y metilenos traslapados en torno a 1450 cm^{-1}
- D. Vibración de flexión de tijera de C-H de metilos en 1357 cm^{-1}

El espectro 2 corresponde a la muestra poli(DMAPMA)

- E. Vibración de tensión N-H en 3120 – 3635 cm^{-1}
- F. Vibración de tensión C=O (Banda I amida) en 1639 cm^{-1}
- G. Vibración de flexión N-H (Banda II amida) en 1514 cm^{-1}
- H. Vibración de tensión C-N en 1464 cm^{-1}

En el espectro del poli(DMAPMA) es posible observar las señales características de una amida, las cuales servirán para poder confirmar si es que el injerto de DMAPMA se ha llevado a cabo en las muestras de PP-g-AAc.

El espectro 3 corresponde a la muestra PP-g-AAc_{25%}

- I. Vibración de tensión de O-H, banda bastante amplia entre 2341 -3655 cm^{-1}
- J. Vibración de tensión C=O en 1696 cm^{-1}
- K. Vibración de flexión de tijera C-O-H en 1454 cm^{-1}
- L. Vibración de tensión C-O en 1239 cm^{-1}

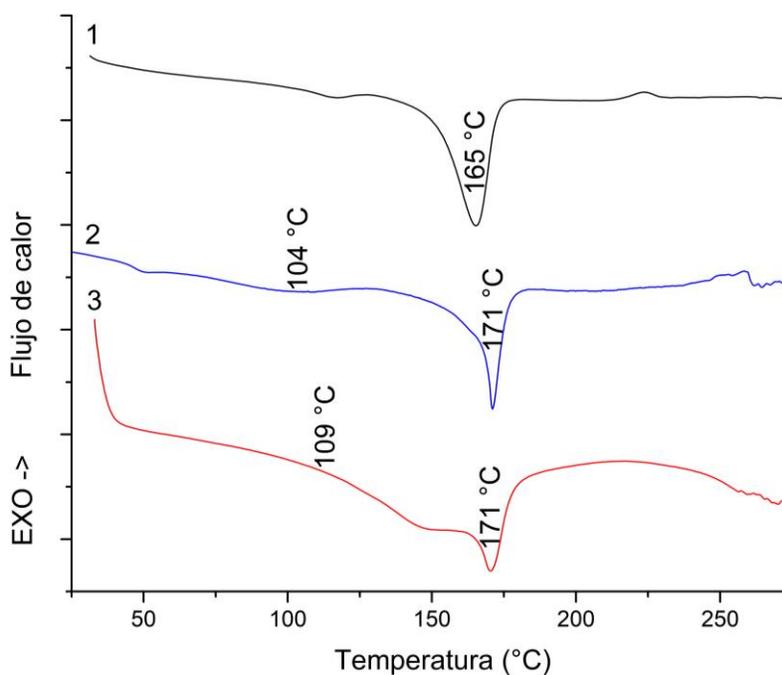
En dicho espectro es posible ver las señales A y B presentes en el espectro 1, esto es debido a que el poli(ácido acrílico) también cuenta con metilenos en su estructura y al estar en un porcentaje de 25 % aún es posible observar la banda de metilos del polipropileno.

El espectro 4 corresponde a la muestra (PP-g-AAc_{8.74%})-g-DMAPMA_{69.35%}

- M. Vibración de tensión N-H en 2990 – 3675 cm^{-1}
- N. Vibración de tensión C=O (Banda I amida) en 1632 cm^{-1}
- O. Vibración de flexión N-H (Banda II amida) en 1525 cm^{-1}
- P. Vibración de tensión C-N en 1461 cm^{-1}

En el espectro 4 de la Gráfica 4 es posible ver bandas muy parecidas a las señales A y B del espectro 1; sin embargo, estas corresponden a las señales de metilos y metilenos empalmadas tanto de la matriz como de los injertos, además, es posible observar las bandas características de una amida lo que indica que se llevó a cabo el injerto de DMAPMA en las muestras de PP-g-AAC. Las señales del ácido acrílico ya no aparecen debido a que sus cadenas fueron cubiertas por las cadenas de DMAPMA.

5.5.2. DSC



Gráfica 5. Termogramas de DSC de las diferentes muestras: (1) PP (2) PP-g-AAC_{57.7%} y (3) (PP-g-AAC_{31.1%})-g-DMAPMA_{142.9%}

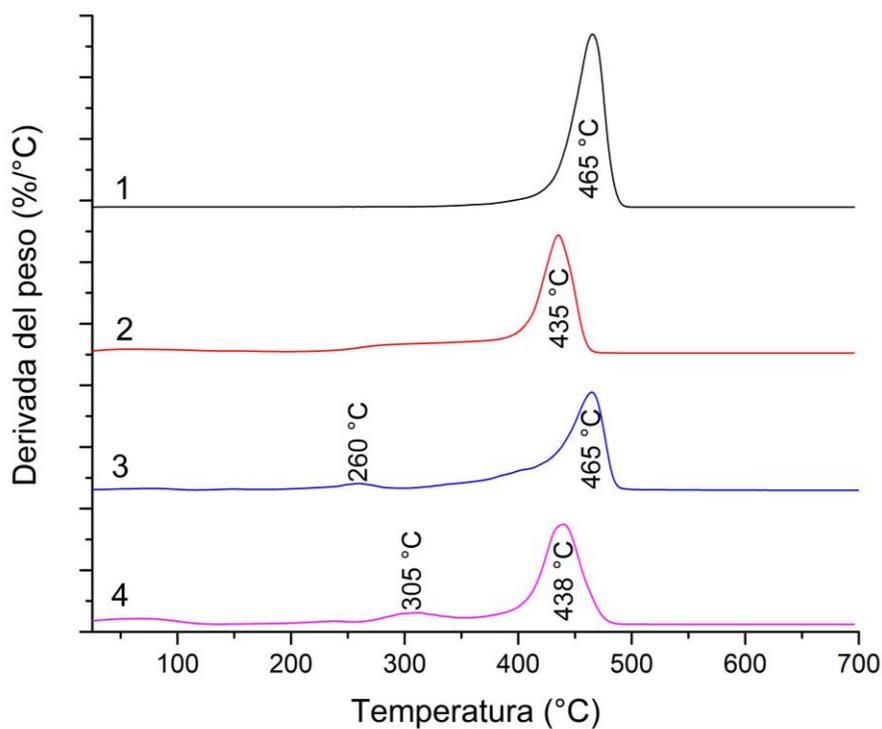
El termograma 1 de la Gráfica 5 pertenece a la película de polipropileno en la que es posible observar sólo una transición endotérmica a 165 °C correspondiente a la temperatura de fusión (T_m), la literatura sitúa la T_m del polipropileno isotáctico comercial entre 160 y 166 °C (Maier y Calafut, 2008). El polipropileno empleado es un termoplástico semicristalino, por lo cual debería mostrar una transición térmica correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g) a -20 °C (Ghosh, 2006), la cual no es observable en el termograma debido a que el calentamiento se inició desde la temperatura ambiente.

El termograma 2 corresponde a la muestra PP-g-AAC_{57.7%}, en la cual es aún observable la T_m del polipropileno y es posible observar un pequeño cambio de pendiente en 104 °C que pertenece a la T_g del ácido acrílico injertado; este valor coincide con la T_g del poli(ácido acrílico) reportada en la literatura a 106 °C (Sigma-Aldrich, s. f.).

El termograma 3 es de la muestra (PP-g-AAC_{31.1%})-g-DMAPMA_{142.9%}, en ella es posible observar una T_g en 109 °C, Das, Ghosh y Ray (2011) reportan la T_g del DMAPMA en 110 °C, por lo cual es posible que tanto la T_g del ácido acrílico y la del DMAPMA se encuentren solapadas.

5.5.3. TGA

El análisis termogravimétrico diferencial mostró las siguientes señales:



Gráfica 6. Análisis diferencial de TGA de (1) PP (2) PDMAPMA (3) PP-g-AAC_{36.6%} y (4) (PP-g-AAC_{31.1%})-g-DMAPMA_{142.9%}

El termograma 1 de la Gráfica 6 corresponde al polipropileno en el cual se observa que la descomposición se llevó a cabo en una sólo etapa donde las cadenas hidrocarbonadas se rompieron; la temperatura a la que ocurrió este proceso es de 465 °C.

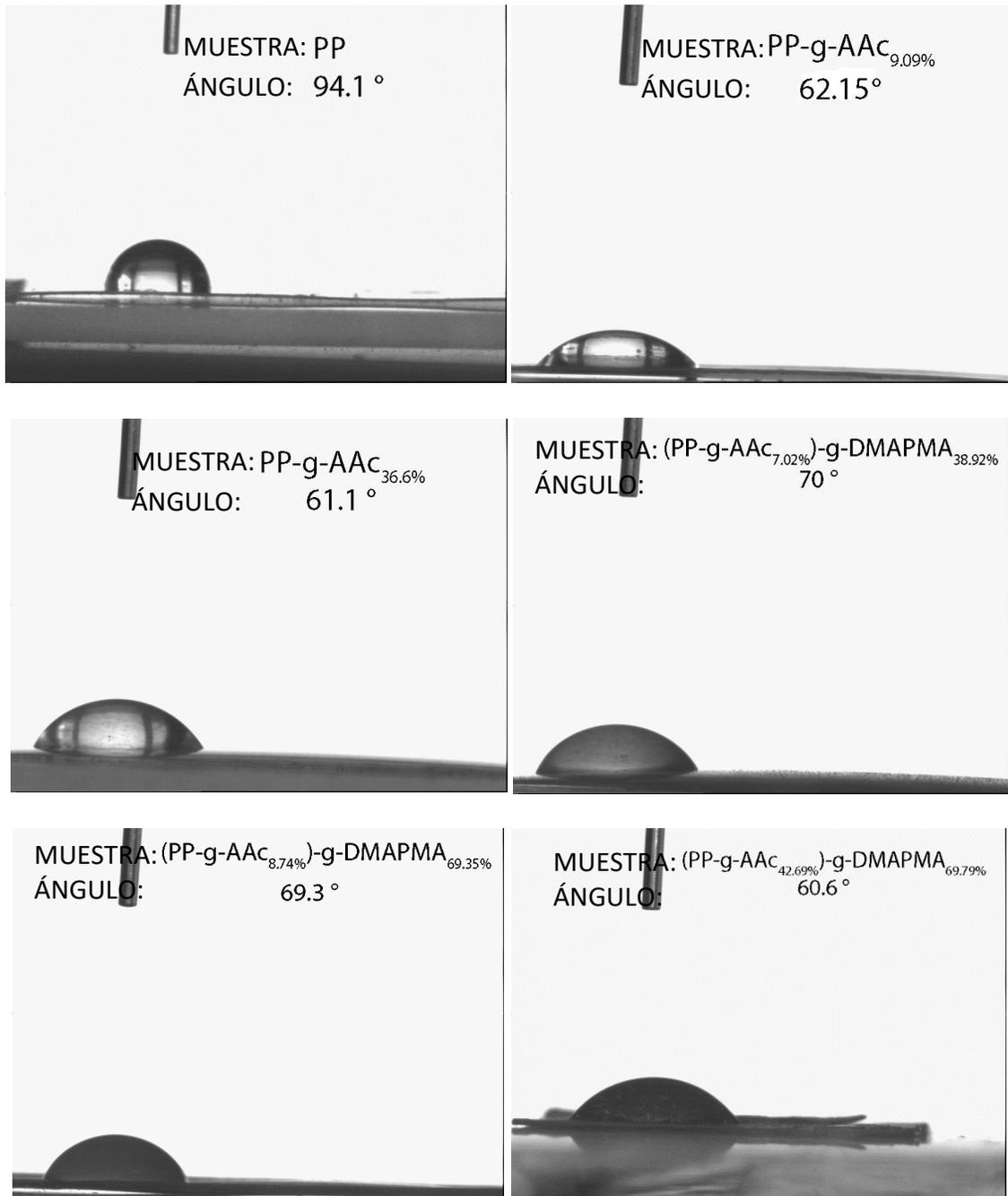
En el termograma 2 se muestra el patrón de descomposición de una muestra de poli(DMAPMA) en la cual nuevamente se muestra una descomposición en un sólo paso, esto indica que la escisión de sus cadenas se produjo a 435 °C.

En el termograma 3 correspondiente a la muestra PP-g-AAc_{36.6%}, es posible notar que ahora existen dos etapas de descomposición: la primera correspondiente a la descarboxilación del poli(ácido acrílico) a 260 °C y la segunda a la ruptura de las cadenas hidrocarbonadas del polipropileno el cual se degradó a 465 °C.

En el termograma 4 correspondiente a la muestra (PP-g-AAc_{31.1%})-g-DMAPMA_{142.9%}, se observan dos descomposiciones; una en 305 °C correspondiente al poli(ácido acrílico) y otra en 438 °C debida a la ruptura de las cadenas de DMAPMA y de las cadenas hidrocarbonadas de la matriz de polipropileno. Como es posible observar, la temperatura de descarboxilación se recorrió a una temperatura más alta y la temperatura de descomposición de la parte hidrocarbonada se recorrió a una temperatura más baja, esto probablemente se deba a las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de las moléculas injertadas.

Es posible observar que la primera descomposición del copolímero de injerto binario (305 °C) es ligeramente mayor en comparación al injerto de PP-g-AAc (260 °C), pues la composición del copolímero de injerto binario es mayoritariamente DMAPMA y éste tiene una temperatura de descomposición mayor en comparación a la temperatura de descarboxilación del ácido acrílico, de esta manera puede afirmarse que el copolímero de injerto binario tiene una mayor temperatura de servicio.

5.5.4. Ángulo de contacto



Fotografía 9. Resultados de las pruebas de ángulo de contacto donde se muestra el nombre de la película, así como el ángulo de contacto obtenido.

El objetivo de realizar el análisis de ángulo de contacto es conocer si la superficie en estudio es hidrofóbica (un mayor ángulo de contacto) o hidrofílica (un menor ángulo) y conocer en qué medida la modificación de la matriz polimérica cambió la hidrofiliidad del sistema.

Se parte del hecho de que el polipropileno al estar constituido por cadenas muy grandes de hidrocarburo carece de interacciones con el agua, pues no hay grupos polares ni posibilidad de formación de puentes de hidrógeno, lo cual se comprueba al obtener un ángulo de contacto de 94.1° , observable en la Fotografía 9.

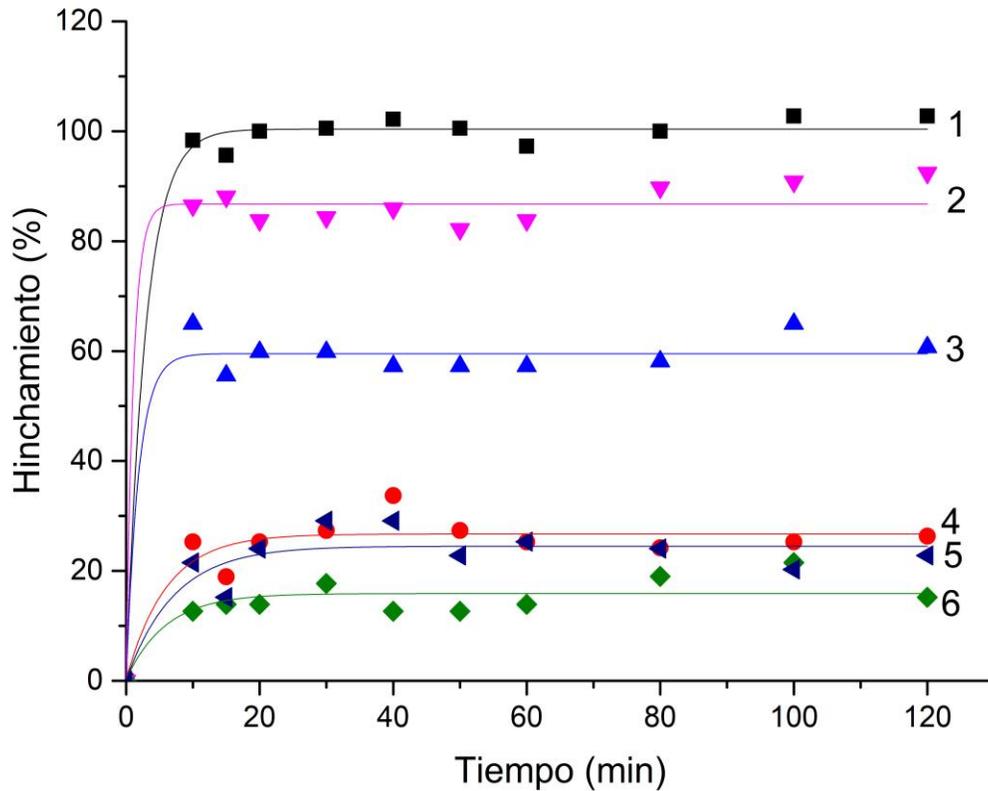
Al modificar la matriz mediante el injerto de ácido acrílico en un 9% se obtuvo un menor ángulo (62.15°) debido a que ahora el copolímero ya contiene grupos polares y la capacidad de generar puentes de hidrógeno; es posible observar que al analizar una muestra con mayor injerto de ácido acrílico (36.6%) el ángulo disminuyó un poco más, llegando al valor de 61.1° lo que indica un incremento en su hidrofiliidad.

En la muestra (PP-g-AAc_{7%})-g-DMAPMA_{38.9%} se observó un ángulo de contacto ligeramente mayor (70°) que en las muestras con el injerto de AAC; en la muestra (PP-g-AAc_{8.7%})-g-DMAPMA_{69.4%} disminuyó un poco éste valor (69.3°) y en la muestra (PP-g-AAc_{42.7%})-g-DMAPMA_{69.8%} se llegó al valor mínimo, de 60.6° , esto es debido a que el poli(ácido acrílico) es más hidrofílico que el PDMAPMA y ya que éste último se encontraba en la superficie, la disminución del ángulo de contacto no fue tan grande en comparación con las muestras que solamente contenían AAC, aun así, la hidrofiliidad tanto del injerto simple como del injerto binario es mucho mayor que el de la matriz de polipropileno.

5.5.5. Tiempo de hinchamiento límite

Tabla 8. Porcentaje de hinchamiento de las muestras respecto al tiempo (pH neutro).

Tiempo (min)	Hinchamiento (%)					
	PP-g-AAc _{9%}	PP-g-AAc _{36.6%}	(PP-g-AAc _{7%})-g-DMAPMA _{38.9%}	(PP-g-AAc _{8.7%})-g-DMAPMA _{69.4%}	(PP-g-AAc _{42.7%})-g-DMAPMA _{69.8%}	(PP-g-AAc _{33.7%})-g-DMAPMA _{128.2%}
0	0	0	0	0	0	0
10	12.66	21.52	25.26	64.96	86.49	98.35
15	13.92	15.19	18.95	55.56	88.11	95.60
20	13.92	24.05	25.26	59.83	83.78	100.00
30	17.72	29.11	27.37	59.83	84.32	100.55
40	12.66	29.11	33.68	57.26	85.95	102.20
50	12.66	22.78	27.37	57.26	82.16	100.55
60	13.92	25.32	25.26	57.26	83.78	97.25
80	18.99	24.05	24.21	58.12	89.73	100.00
100	21.52	20.25	25.26	64.96	90.81	102.75
120	15.19	22.78	26.32	60.68	92.43	102.75



Gráfica 7. Porcentaje de hinchamiento de las muestras respecto al tiempo.

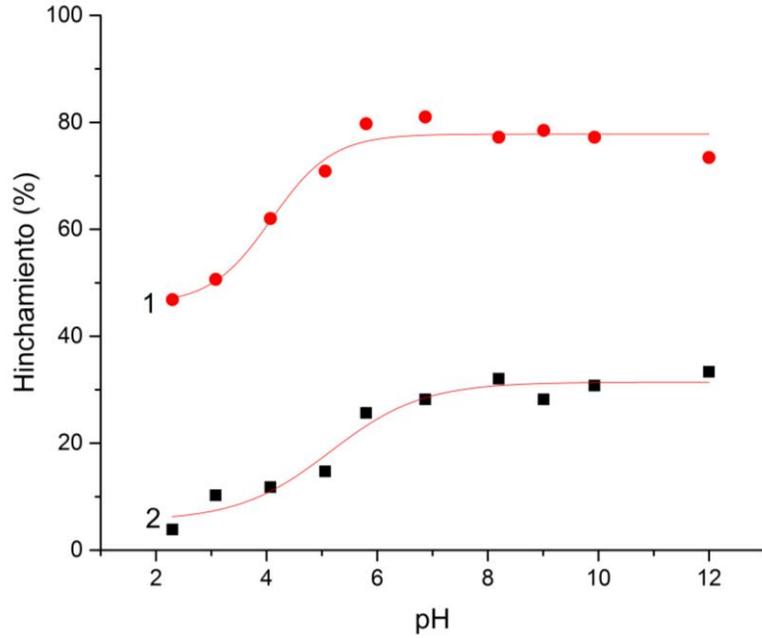
En cuanto al hinchamiento máximo, las muestras que sólo contienen ácido acrílico son las que menos agua absorbieron, como se observa en la Gráfica 7; la muestra PP-g-AAc_{36.6%} (curva 5) tuvo un hinchamiento máximo del 23 % mientras que la muestra PP-g-AAc_{9%} (curva 6) contó con un hinchamiento máximo de sólo el 17 %, estos resultados son consistentes con los obtenidos en las pruebas de ángulo de contacto, dónde se observó un incremento de la hidrofiliidad cuando se incrementaba el porcentaje de ácido acrílico en la muestra.

Cuando se analizaron los injertos binarios, se pudo observar un mayor hinchamiento respecto a los que únicamente contenían AAC; en la muestra (PP-g-AAc_{7%})-g-DMAPMA_{38.9%} (curva 4) el valor de hinchamiento incrementó a un 27 % y conforme aumentó el porcentaje de AAC y DMAPMA, el hinchamiento también lo hizo. La muestra (PP-g-AAc_{8.7%})-g-DMAPMA_{69.4%} (curva 3) tuvo un hinchamiento límite de 60 %, la muestra (PP-g-AAc_{42.7%})-g-DMAPMA_{69.8%} (curva 2) hinchó hasta un 86 % y la muestra (PP-g-AAc_{33.7%})-g-DMAPMA_{128.2%} (curva 1) llegó hasta un valor del 100 %. En todas las muestras el tiempo de hinchamiento límite fue de 20 minutos.

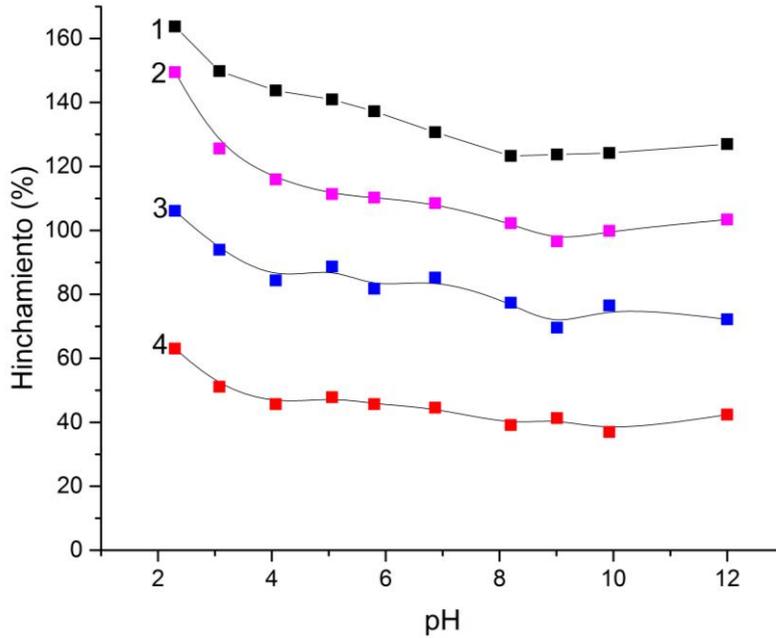
5.5.6. pH crítico

Tabla 9. Porcentaje de hinchamiento de las muestras a diferentes pH (tiempo de hinchamiento: 30 min).

pH	PP-g-AAc _{9%}	PP-g-AAc _{36.6%}	(PP-g-AAc _{7%})-g-DMAPMA _{38.9%}	(PP-g-AAc _{8.7%})-g-DMAPMA _{69.4%}	(PP-g-AAc _{42.69%})-g-DMAPMA _{69.79%}	(PP-g-AAc _{33.7%})-g-DMAPMA _{128.2%}
	Hinchamiento (%)					
12	33.33	67.95	42.39	72.17	113.64	123.20
9.93	30.77	73.08	36.96	76.52	115.91	115.47
9.01	28.21	87.18	41.30	69.57	96.59	112.71
8.2	32.05	82.05	39.13	77.39	102.27	114.92
6.87	28.21	78.21	44.57	85.22	108.52	125.97
5.8	25.64	70.51	45.65	81.74	110.23	135.91
5.06	14.71	64.10	47.83	88.70	111.36	129.83
4.07	11.76	52.56	45.65	84.35	115.91	133.15
3.08	10.26	38.46	51.09	93.91	125.57	135.36
2.3	3.85	42.31	63.04	106.09	149.43	162.98



Gráfica 8. Porcentaje de hinchamiento de PP-g-AAc en función del pH (1) PP-g-AAc_{36.6%} (2) PP-g-AAc_{9%}



Gráfica 9. Porcentaje de hinchamiento a diferentes pH (1) (PP-g-AAc_{33.7%}-g-DMAPMA_{128.2%}) (2) (PP-g-AAc_{42.7%}-g-DMAPMA_{69.8%}) (3) (PP-g-AAc_{8.7%}-g-DMAPMA_{69.4%}) (4) (PP-g-AAc_{7%}-g-DMAPMA_{38.9%})

En la Gráfica 8 se muestra el hinchamiento de las muestras que sólo tienen ácido acrílico injertado, donde (1) corresponde a la muestra PP-g-AAc_{36.6%} y (2) corresponde a PP-g-AAc_{9%}, en ellas se puede observar un ligero cambio en el hinchamiento entre pH 4 y 6, el cual es descrito por una curva sigmoide y su derivada corresponde al pH crítico, siendo 4.9 para las dos muestras, lo cual es consistente con el valor de pK_a (4.26) del ácido acrílico (Riddick, Bunger y Sakano, 1985).

Cuando las películas se encuentran en pH básico, los grupos ácidos del AAc se encuentran desprotonados (carga negativa), por lo que las cadenas se expanden debido a la repulsión que experimentan, permitiendo de esta manera que las moléculas de agua penetren entre ellas y exista hinchamiento. Cuando el pH es ácido los grupos ácidos se encuentran protonados por lo que existe contracción y disminución en el porcentaje de hinchamiento.

En la Gráfica 9 se muestran los injertos binarios, donde (1) es (PP-g-AAc_{33.7%})-g-DMAPMA_{128.2%}, (2) corresponde a (PP-g-AAc_{42.7%})-g-DMAPMA_{69.8%}, (3) es (PP-g-AAc_{8.7%})-g-DMAPMA_{69.4%} y (4) es (PP-g-AAc_{7%})-g-DMAPMA_{38.9%}. En dichas muestras es complicado determinar una dependencia del hinchamiento con respecto al pH, pues el sistema contiene tanto grupos ácidos como básicos; sin embargo, en todas las muestras donde existe una mayor proporción del grupo amino, éste es el que domina el comportamiento del sistema con respecto al pH.

A pesar de que a pH bajos el poli(ácido acrílico) se encuentra protonado (cadenas colapsadas), el grupo amino del PDMAPMA se encuentra en forma de catión provocando que dicho grupo sea más polar y exista repulsión entre sus cadenas dando como resultado que las moléculas de agua a su alrededor puedan penetrar, es decir, el injerto de DMAPMA mejora el hinchamiento del material a pH's ácidos.

5.5.7. Retención de cromatos

La retención de cromato de potasio se llevó a cabo en dos diferentes pH, debido a que el injerto binario tiene un alto porcentaje de hinchamiento a pH ácido, por lo cual es necesaria la preparación de disoluciones de cromato de potasio a ambos pH. Cruywagen, Heyns y Rohwer (1997) reportaron que la disolución de cromato de potasio sufre un desplazamiento hipocrómico (disminución de la absorbancia) y un desplazamiento hipsocrómico (desplazamiento del espectro a longitudes de onda menores) al disminuir el pH (Figura 36), por lo cual fue necesario elaborar una curva de calibración para cada pH analizado (6 y 1.5) además de aumentar la concentración y volumen al doble en la disolución a pH 1.5.

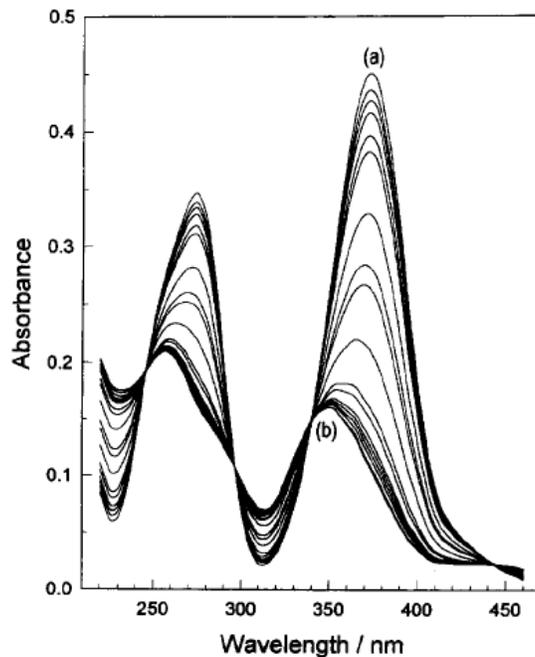


Figura 36. (Cruywagen, Heyns y Rohwer, 1997). Cambio en el espectro de absorción con el cambio de pH desde 7 (a) hasta 2.5 (b) de una disolución 0.1 mM de cromo (VI) medida en una celda de 1 cm de paso óptico. [Figura] Fuente: Cruywagen, J. J., Heyns, J. B. B. y Rohwer, E. A. (1997). New spectrophotometric evidence for the existence of HCrO_4^- . *Polyhedron*, 17 (10), 1741-1746.

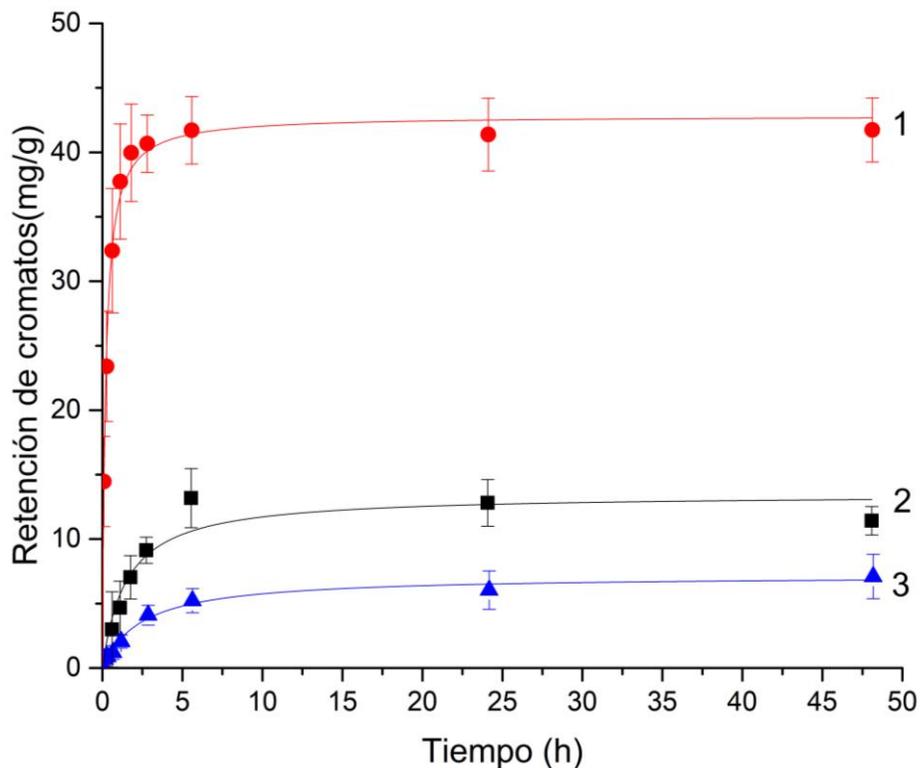
5.5.7.1. Retención a pH 6

Tabla 10. Absorbancias obtenidas para la retención de cromatos en disolución a pH 6 en una longitud de onda de 372 nm

	PP 1	masa	0.0062	PP 2	masa	0.0054	PP 3	masa	0.0056	
t (h)	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	prom mg/g
0.6	1.1520	0.039	6.364	1.2260	0.007	1.365	1.2270	0.007	1.239	2.989
1.1	1.1420	0.044	7.063	1.1990	0.019	3.533	1.1990	0.019	3.407	4.667
1.8	1.1150	0.055	8.951	1.1640	0.034	6.343	1.1680	0.033	5.807	7.033
2.8	1.0960	0.064	10.280	1.1340	0.047	8.751	1.1350	0.047	8.361	9.131
5.6	1.0690	0.075	12.168	1.0990	0.062	11.562	1.0390	0.088	15.794	13.174
24.1	1.0890	0.067	10.769	1.0760	0.072	13.408	1.0590	0.080	14.245	12.808
48.1	1.0940	0.065	10.419	1.0860	0.068	12.605	1.0980	0.063	11.226	11.417

	PP-g-AAc 1	masa	0.0078	PP-g-AAc 2	masa	0.0071	PP-g-AAc 3	masa	0.0076	
t (h)	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	prom mg/g
0.1	1.0540	0.082	10.505	0.9620	0.122	17.159	0.9670	0.120	15.745	14.470
0.3	0.9090	0.145	18.565	0.8060	0.189	26.685	0.8060	0.189	24.930	23.393
0.6	0.7530	0.212	27.236	0.6400	0.261	36.822	0.6640	0.251	33.030	32.363
1.1	0.6410	0.261	33.462	0.5490	0.301	42.379	0.5880	0.284	37.366	37.735
1.8	0.5900	0.283	36.297	0.5250	0.311	43.844	0.5460	0.302	39.762	39.968
2.8	0.5530	0.299	38.353	0.5420	0.304	42.806	0.5270	0.310	40.846	40.668
5.6	0.5370	0.306	39.242	0.5150	0.316	44.455	0.5170	0.315	41.416	41.705
24.1	0.5520	0.300	38.409	0.5220	0.313	44.027	0.5120	0.317	41.701	41.379
48.1	0.5420	0.304	38.965	0.5260	0.311	43.783	0.4990	0.323	42.443	41.730

	(PP-g-AAc)- DMAPMA 1	masa	0.0179	(PP-g-AAc)- DMAPMA 2	masa	0.0179	(PP-g-AAc)- DMAPMA 3	masa	0.0197	
t (h)	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	abs	masa retenida	masa ret/masa de mue	prom mg/g
0.1	1.2290	0.006	0.339	1.1880	0.024	1.332	1.2230	0.009	0.440	0.704
0.3	1.2200	0.010	0.557	1.1790	0.028	1.550	1.2200	0.010	0.506	0.871
0.7	1.2080	0.015	0.848	1.1680	0.033	1.817	1.2000	0.019	0.946	1.204
1.2	1.1730	0.030	1.695	1.1340	0.047	2.640	1.1600	0.036	1.827	2.054
2.9	1.0910	0.066	3.682	1.0370	0.089	4.990	1.0780	0.072	3.631	4.101
5.6	1.0450	0.086	4.796	0.9830	0.113	6.297	1.0350	0.090	4.578	5.224
24.2	1.0130	0.100	5.571	0.9250	0.138	7.702	1.0230	0.095	4.842	6.038
48.2	0.9640	0.121	6.758	0.8730	0.160	8.962	0.9900	0.110	5.568	7.096



Gráfica 10. Cantidad de cromato de potasio retenido por cada gramo de muestra a diferentes tiempos en pH 6. (1) PP-g-AAC_{35.6%} (2) PP (3) (PP-g-AAC_{40.6%})-g-DMAPMA_{130.2%}.

Es posible observar en la Gráfica 10 que la muestra que contiene únicamente AAC (curva 1) es la que retuvo mayor cantidad de cromatos, no obstante, a pH 6 las cadenas de poli(ácido acrílico) en la muestra se encuentran desprotonadas, y por lo tanto cargadas negativamente, lo cual hace imposible que los iones cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) sean retenidos por interacciones electrostáticas pues su carga es también negativa, no obstante, existe un equilibrio entre la especie cromato y cromato ácido (HCr_2O_4^-) y es éste último el que interacciona mediante puentes de hidrógeno con las cadenas de poli(ácido acrílico) siendo así posible la retención del cromo (VI).

A pH 6 la muestra de injerto binario se encuentra desprotonada en las cadenas de ácido acrílico y protonada en las cadenas de la acrilamida, por lo tanto, las cargas van a interactuar entre ellas anulando así algún efecto que pudieran tener para retener los cromatos en disolución (curva 3).

La muestra de polipropileno sin injerto alguno, mostrada en la curva 2, pareciera mostrar una mayor retención de cromatos en comparación con el injerto binario; sin embargo, esto se debe a que la masa de la muestra es casi un tercio en comparación con ésta última, por lo cual una mínima disminución de la absorbancia podría interpretarse como un gran valor de masa retenida/gramo de muestra, es decir, se debe a pequeños errores experimentales que tienen un gran impacto en los cálculos debido a la masa de la muestra de PP (aprox. 0.005-0.006 g)

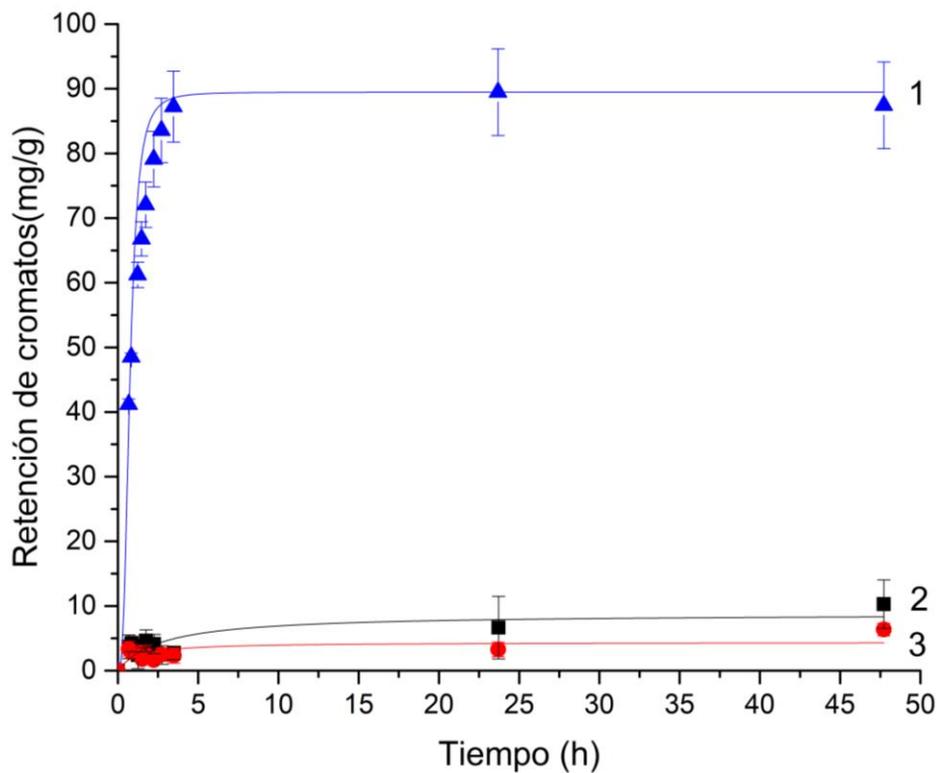
5.5.7.2. Retención a pH 1.5

Tabla 11. Absorbancias obtenidas para la retención de cromatos en disolución a pH 1.5 en una longitud de onda de 343 nm.

t (h)	PP 1	masa	0.0052	PP 2	masa	0.0058	PP 3	masa	0.0056	Promedio mg/g
	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	
0.7	0.8476	0.022	4.287	0.8527	0.010	1.641	0.8450	0.029	5.144	3.691
0.9	0.8458	0.027	5.154	0.8463	0.026	4.405	0.8502	0.016	2.818	4.126
1.3	0.8478	0.022	4.191	0.8499	0.017	2.850	0.8562	0.001	0.134	2.392
1.5	0.8485	0.020	3.854	0.8473	0.023	3.973	0.8486	0.020	3.534	3.787
1.8	0.8438	0.032	6.118	0.8451	0.029	4.924	0.8503	0.016	2.773	4.605
2.3	0.8480	0.021	4.095	0.8435	0.033	5.615	0.8507	0.015	2.594	4.101
2.8	0.8530	0.009	1.686	0.8471	0.024	4.060	0.8531	0.009	1.521	2.422
3.5	0.8492	0.018	3.517	0.8492	0.018	3.153	0.8530	0.009	1.566	2.745
23.7	0.8312	0.063	12.188	0.8490	0.019	3.239	0.8464	0.025	4.518	6.648
47.7	0.8276	0.072	13.922	0.8322	0.061	10.495	0.8421	0.036	6.441	10.286

t (h)	PP-g-AAc 1	masa	0.0067	PP-g-AAc 2	masa	0.007	PP-g-AAc 3	masa	0.0076	Promedio mg/g
	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	
0.7	0.8509	0.014	2.094	0.8446	0.030	4.258	0.8450	0.029	3.790	3.381
0.9	0.8498	0.017	2.505	0.8502	0.016	2.254	0.8445	0.030	3.955	2.905
1.2	0.8486	0.020	2.954	0.8494	0.018	2.541	0.8469	0.024	3.164	2.886
1.5	0.8516	0.012	1.832	0.8509	0.014	2.004	0.8519	0.012	1.516	1.784
1.7	0.8536	0.007	1.084	0.8495	0.018	2.505	0.8446	0.030	3.922	2.504
2.2	0.8502	0.016	2.355	0.8528	0.009	1.324	0.8526	0.010	1.285	1.655
2.7	0.8531	0.009	1.271	0.8478	0.022	3.113	0.8472	0.023	3.065	2.483
3.5	0.8539	0.007	0.972	0.8481	0.021	3.006	0.8473	0.023	3.032	2.337
23.7	0.8489	0.019	2.841	0.8437	0.032	4.581	0.8491	0.019	2.439	3.287
47.7	0.8422	0.036	5.346	0.8361	0.051	7.300	0.8370	0.049	6.427	6.358

t (h)	(PP-g-AAC)-g-DMAPMA 1			(PP-g-AAC)-g-DMAPMA 2			(PP-g-AAC)-g-DMAPMA 3			Promedio mg/g
	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	abs	masa retenida	masa ret/masa de muestra	
0.7	0.5514	0.764	41.090	0.4889	0.921	42.047	0.5465	0.777	40.445	41.194
0.8	0.4916	0.914	49.143	0.4329	1.061	48.452	0.4889	0.921	47.960	48.519
1.2	0.3852	1.181	63.473	0.3324	1.313	59.948	0.3950	1.156	60.211	61.211
1.5	0.3387	1.297	69.735	0.2915	1.415	64.626	0.3509	1.267	65.964	66.775
1.7	0.2930	1.412	75.890	0.2532	1.511	69.007	0.3102	1.368	71.274	72.057
2.2	0.2372	1.551	83.405	0.2025	1.638	74.806	0.2501	1.519	79.116	79.109
2.7	0.2019	1.640	88.159	0.1723	1.714	78.261	0.2106	1.618	84.269	83.563
3.5	0.1767	1.703	91.553	0.1478	1.775	81.063	0.1734	1.711	89.122	87.246
23.7	0.1616	1.741	93.587	0.1419	1.790	81.738	0.1431	1.787	93.076	89.467
47.7	0.1786	1.698	91.297	0.1597	1.745	79.702	0.1565	1.753	91.327	87.442



Gráfica 11. Cantidad de cromato de potasio retenido por cada gramo de muestra a diferentes tiempos en pH 1.5. (1) PP-g-AAC_{35.6%} (2) PP (3) (PP-g-AAC_{40.6%})-g-DMAPMA_{130.2%}.

En un pH ácido (1.5) las cadenas de la acrilamida se encuentran protonadas debido a que existe repulsión entre las cadenas, esto se reflejó en un mayor porcentaje de hinchamiento lo cual quedó demostrado en las pruebas de hinchamiento. Además, en este valor de pH la especie de Cr(VI) que predomina es el cromato ácido (HCr_2O_4^-) dando como resultado que en menos de 5 horas la muestra de injerto binario haya retenido cerca de 90 mg de cromato de potasio por cada gramo de muestra (curva 1 de la Gráfica 11) debido a interacciones electrostáticas.

Las pruebas de hinchamiento a pH variable igual demostraron que las cadenas de ácido acrílico en las muestras con injerto simple se encuentran contraídas a pH ácido, lo cual impide la retención de cromatos (curva 2).

De nueva cuenta la muestra de polipropileno sin injerto alguno, mostrada en la curva 3, pareciera mostrar una mayor retención de cromatos en comparación con el injerto simple; sin embargo, nuevamente se debe al bajo peso de la muestra, el cual podría interpretarse erróneamente como se explicó anteriormente.

6. Conclusiones

- La síntesis del copolímero de injerto simple PP-g-AAc mediante preirradiación oxidativa sigue un comportamiento lineal en el rango de tiempo de reacción estudiado (10-80 min); a 80 min se obtiene un injerto de AAc cercano al 100%.
- Es posible obtener el copolímero de injerto binario (PP-g-AAc)-g-DMAPMA mediante el injerto de DMAPMA en el sistema PP-g-AAc empleando el método directo. Existe un límite de dosis (15 kGy) y de concentración de la disolución de DMAPMA (30 % v/v) que se puede emplear; un incremento de estos valores sólo genera una mayor cantidad de homopolímero.
- El copolímero de injerto binario presenta un incremento en la temperatura de servicio respecto al injerto simple.
- La inclusión de grupos funcionales polares a la matriz de polipropileno mediante la síntesis del copolímero de injerto binario permite que exista hinchamiento al contacto con el agua, lo que representa una mejora sustancial en la hidrofiliidad respecto a la matriz de polipropileno sin modificar.
- Los sistemas PP-g-AAc presentan pH crítico a pH 4.9, mientras los sistemas (PP-g-AAc)-g-DMAPMA presentan un incremento en el porcentaje de hinchamiento a pH ácido sin mostrar un pH crítico definido.
- La retención de iones de Cr (VI) por el copolímero de injerto binario es favorecida sustancialmente a pH ácido (1.5), llegando a una retención máxima de 90 mg/g en 5 horas.

7. Trabajo futuro

En el presente trabajo se sintetizó un copolímero de injerto de (PP-g-AAc)-g-DMAPMA el cual a pH bajo (1.5) puede retener iones de Cr (VI) en solución acuosa, al tratarse de un polímero inteligente es de esperarse que a pH básico se puedan liberar dichos iones para lo cual sería necesario continuar con la línea de investigación y llevar a cabo estudios de reversibilidad y ciclo de vida para determinar si es posible la liberación de los iones y conocer cuántas veces podrían ser empleadas las películas antes de perder completamente sus propiedades de retención.

El mecanismo por el cual el copolímero de injerto binario sintetizado adsorbe al cromato ácido (HCrO_4^-) es electrostático, por lo cual es posible que a pH bajo pueda retener cualquier anión, sin embargo, tienen que realizarse estudios posteriores para confirmar dicho comportamiento y de igual manera mejorar sus propiedades y encontrar otras aplicaciones.

8. Bibliografía

- Agarwai, S. K. (2009). *Heavy metal pollution*. India, Nueva Delhi. A. P. H. Publishing corporation.
- Aguilar, M. R. y San Román, J. (2014). *Introduction to smart polymers and their applications*. España. Woodhead Publishing.
- Aguilar, M. R., Elvira, C., Gallardo, A., Vázquez, B. y San Román, J. (2007). Smart polymers and their application as biomaterials. *Topics in Tissue Engineering*, 6, 27.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. Gran Bretaña. Blackie academic and professional.
- Amashta, I. K., Trabanca, O. K. y Trabanca D. K. (2010). *Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*. Bilbao. Universidad del País Vasco.
- American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks. (1999). *The foundation of polymer science by Hermann Staudinger (1881-1965)*. [Folleto]
- American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. (1993). *The bakelizer*. [Folleto]
- Balwani, A. (2016). What are semi-synthetic polymers? Quora. Recuperado el 05 de marzo de 2017 de www.quora.com/What-are-semi-synthetic-polymers
- Barrera-Díaz, C., Ramírez, E., Burillo, S. G., Roa, G. y Bilyeu, B. (2011). Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2011), 432-439.
- Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., Ray, P. (2009). *Polymer grafting and crosslinking*. Nueva Jersey, E.U.A. John Wiley and Sons Inc.
- Bhunja, H., Mandal, D. K., Bajpai, P. K., Kushwaha, J. P., Chaudhari, C. V., Dubey, K. A. y Varshney, L. (2017). Optimization of acrylic acid grafting onto polypropylene using response Surface methodology and its biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*, 132(2017), 71-81.
- Biron, M. (2007). *Thermoplastics and thermoplastics composites: Thecnical information for plastic users*. Oxford. Reino Unido. Elsevier.
- Bodansky, D. (2004). *Nuclear energy: Principles, practices and prospects*. E. U. A. Springer.

- Bucio, E., Burillo, G. y Ramírez-Fuentes, Y. (2007). Radiation-induced grafting of N-isopropylacrylamide and acrylic acid onto polypropylene films by two step method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 265(2007)*, 183-186.
- Carey, F. A. (2006). *Química orgánica*. México, D. F. McGraw-Hill
- Carr, K. (2017). Difference Between Linear & Branched Polymers. Sciencing. Recuperado el 05 de marzo de www.sciencing.com/difference-between-linear-branched-polymers-8521652.html
- Carraher, C. E. (2007). *Introduction to polymer chemistry*. E.U.A., Florida. CRC Press Taylor and Francis Group.
- Chanda, M. (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. E.U.A. CRC Press Taylor and Francis Group.
- Chen, J., Nho, Y., Kwon, O. y Hoffman, A. (1999). Grafting copolymerization of acrylamides onto preirradiated PP films. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(1999), 87-92.
- Contreras-García, A., Ramírez-Jiménez, A. y Bucio, E. (2013). *Grafting polymerization induced by gamma-rays*. Nueva York. NOVA Science Publishers, Inc.
- Cruywagen, J. J., Heyns, J. B. B. y Rohwer, E. A. (1997). New espectrophotometric evidence for the existence of HCrO^4 . *Polyhedron*, 17(10), 1741-1746.
- Dai, S., Ravi, P. and Tam, K. C. (2008). pH-Responsive polymers: Synthesis, properties and applications. *Soft Matter.*, 4 , 435–449.
- Das, A., Ghosh, S. y Ray, A. K. (2011). Unveiling the self-assembly behavior of copolymers of AAC and DMAPMA in situ to form smart hydrogels displaying nanogels-within-macrogel hierarchical morphology. *Polymer* 52(2011), 3800-3810.
- Davies Molding. (2017). The thermoset difference: Thermoset vs. Thermoplastic. Recuperado el 02 de marzo de 2017 de www.daviesmolding.com
- Drobny, J. G. (2013). *Ionizing radiation and polymers: Principles, technology and applications*. E. U. A. Elsevier.

- Faraldos, M. y Goberna, C. (2012). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. España. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Nueva York, E. U. A. Cornell University Press.
- Georgia State University. (2016). Desarrollo de la expresión de decaimiento. Hyperphysics. Recuperado el 12 de marzo de 2017 de www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Nuclear/halfli2.html
- Ghosh, P. (2006). *Thermal transitions in polymers*. Polymer Study Centre, recuperado el 10 de febrero de 2017 de www.nsdlniscair.res.in/jspui/bitstream/123456789/407/2/Thermal%20transition.pdf
- Groover, M. P. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna*. México, D. F. McGraw Hill.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B. y Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effect of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7 (2), 60-72.
- Jonah, C. D. y Rao, B. S. M. (2001). *Radiation chemistry: Present status and future trends*. Amsterdam, Países Bajos. Elsevier.
- Jones, R. G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E. S., Hess, M., Kitayama, T. y Metanomski, W. V. (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature. IUPAC Recommendations 2008*. RSCPublishing. Cambridge, UK.
- Karam, P. A. y Stein, B. P. (2009). *Radioactivity*. E. U. A. Chelsea House Publishers.
- Kwon, O. H., Nho, Y. C. y Chen, J. (2002). Surface Modification of Polypropylene Film by RadiationInduced Grafting and Its Blood Compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(7), 1726-1736.
- La gafería. (s.f.). Espectro electromagnético. Recuperado el 27 de septiembre de 2017 de www.lagaferia.es/la-importancia-de-elegir-bien-las-lentes-para-tus-gafas/espectro-electromagnetico/
- Leonard Gelfand Center (2017). Natural vs Synthetic polymers. Pittsburg, E.U.A. Carnegie Mellon University. Recuperado el 05 de marzo de 2017 de <http://www.cmu.edu/gelfand/k12-teachers/polymers/natural-synthetic-polymers>

- Litter, M. I., Armienta, M. A. y Farías, S. S. (Ed.). (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina. CYTED.
- Llorente, M. A. y Horta A. (1991). *Técnicas de caracterización de polímeros*. España. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Luna-Straffon, M. A. y Bucio, E. (2013). *Synthesis and characterization of smart polymer obtained by γ -ray Gamma Rays: Technology, Applications and Health Implications*. Nueva York. NOVA Science Publishers, Inc.
- Maier, C. y Calafut, T. (2008). *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. Elsevier Science.
- Mark, H. F. (2007). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise*. E. U. A. John Wiley and Sons.
- Martin, S. y Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Environmental science and technology briefs for citizens* (15), 1-6.
- McMurry, J. (2008). *Química orgánica*. México. D.F. Cengage Learning.
- Mirion technologies. (s.f). Types of ionizing radiation. Recuperado el 14 de marzo de 2017 de <https://www.mirion.com/introduction-to-radiation-safety/types-of-ionizing-radiation/>
- Misra, G. S. (1993). *Introductory polymer chemistry*. New Delhi, India. New Age International.
- Modor plastics (2017). Thermosets vs. Thermoplastics. Recuperado el 02 de marzo de 20017 de www.modorplastics.com/thermoset-vs-thermoplastics
- Na, K., Lee, K. H. and Bae, Y. H. (2004). pH-sensitivity and pH-dependent interior structural change of self-assembled hydrogel nanoparticles of pullulan acetate/ oligo-sulfonamide conjugate. *Journal of Controlled Release.*, 97, 513–525.
- Nasef, M. M. y Güven, O. (2012). Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions. *Progress in polymer science*, 37, 1597-1656.
- Navarrete, M. y Cabrera, L. (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. México, D. F. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Nawrocka, A y Lamorska, J. (2013). Determination of Food Quality by Using Spectroscopic Methods. *Advances in Agrophysical Research*, Prof. Stanisław Grundas (Ed.), InTech.
- NDT Resource Center. (s.f.). Energy, Activity, Intensity and Exposure. Recuperado el 14 de marzo de 2017 de <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/RadiationSafety/theory/activity.htm>
- Nicholson, J. W. (2006). *The chemistry of polymers*. Cambridge, U.K. RSC Publishing.
- Olantunji, O. (2016). *Natural Polymers: Industry Techniques and Applications*. Suiza. Springer.
- Perkampus, H.H. (1992). *UV-VIS spectroscopy and its applications*. Alemania. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Pillay. P., Seedat, A., Choonara, Y. E., du Toit, L. C., Kumar, P. y Nesendo, V. M. (2013). A Review of Polymeric Refabrication Techniques to Modify Polymer Properties for Biomedical and Drug Delivery Applications. *AAPS PharmSciTech.*, 14 (2), 692-711.
- Poly(acrylic acid). Sigma-Aldrich. Recuperado el 9 de febrero de 2017 de: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667?lang=es®ion=MX
- Purdue University. (2017). Linear, branched and cross-linked polymers. Indiana, E.U.A. Recuperado el 05 de marzo de 2017 de www.chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/1polymer/terms.html
- RecycledPlastic.com. (s.f.). Thermoplastics vs thermosetting. Recuperado el 29 de agosto de 2017 de <http://www.recycledplastic.com/resource/plastic/thermoplastics-vs-thermosetting-plastics/attachment/thermoplastics-vs-thermosetting/index.html>
- Reference. (2017). What is a synthetic polymer? Recuperado el 05 de marzo de 2017 de www.goo.gl/OyVKKv
- Reyes-Ortega, F. (2014). *pH-responsive polymers: properties, synthesis and applications*. España. Woodhead Publishing.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B. y Sakano, T. K. (1985). *Techniques of Chemistry*. E. U. A. Nueva York. John Wiley and Sons.

- Salvador-Guerra, E. y Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Nueva Jersey, E.U.A. John Wiley and Sons Inc.
- Sepúlveda, E. S. y Zazueta, F. (s.f.). Tensión superficial. University of Florida. Recuperado el 23 de marzo de 2017 de www.fsz.ifas.ufl.edu/surfacetensionandcapillarity/html/angulos.htm
- Seymour, R. B., Carraher, C. E. (2002). *Introducción a la química de los polímeros*. España. Editorial Reverté.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. y Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. España. McGraw-Hill.
- Sogorb, M. A. y Vilanova, E. (2004). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. Ediciones Díaz de Santos S.A.
- Soto, D., Urdaneta, K., León, O., Muñoz-Bonilla, A. y Fernández-García, M. (2016). Itaconic acid grafted starch hydrogels as metal remover: Capacity, selectivity and adsorption kinetics. *J. Polym. Environ.*, 24, 343.
- Sperling, L. H. y Metanomski, W. V. (1999). Nota de nomenclatura macromolecular No. 16. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, Prepr. (80), Página trasera.
- Suriñach, S., Baro, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N. y Clavaguera-Mora, M. T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 31(1), 11-17.
- TutorVista. (s.f.) Nuclear stability graph. Recuperado el 21 de septiembre de 2017 de www.physics.tutorvista.com/modern-physics/nuclear-stability.html
- Universidad Carlos III de Madrid. (s.f.). Métodos de análisis térmico. Recuperado el 28 de marzo de 2017 de www.ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf
- Universidad Carlos III de Madrid. (s.f.). Prácticas análisis térmico por DSC. Recuperado el 28 de marzo de 2017 de www.ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf
- Universidad de Córdoba. (s. f.). Análisis térmico: TG y DTA. Recuperado el 28 de marzo de 2017 de <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>

- Universidad Nacional de la Plata. (s. f.). Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos. Recuperado el 27 de marzo de 2017 de www.goo.gl/jgdwdl
- Wiles, D. R. (2009). *Radioactivity: What it is and what it does*. Canada. Presses internationales Polytechnique.
- Willard, H. H., Merrit, L. L., Dean, J. A. y Settle, F. A. (1981). *Instrumental methods of analysis*. Nueva York, E. U. A. D. Van Nostrand Company.
- Wnek, G. E. (2014). Branched polymer. Access Science. Nueva York. E.U.A
- Woods, R. J. y Pikaev, A. K. (1994). *Applied radiation chemistry: Radiation processing*. E. U. A. John Wiley and Sons.
- Yu, H., Fang, Y., Chen, L. y Chen, S. (2008). Investigation of redox initiators for free radical frontal polymerization. *Polymer International.*, 58(8), 851-857.