



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS DE DOCTORADO

**“EVALUACION DE LA DEGRADACIÓN DE UNA MEMBRANA DE
POLIPROPILENO MODIFICADA CON MONÓMEROS
NATURALES”**

POR:

OMAR ALBERTO HERNÁNDEZ AGUIRRE

TUTOR ACADÉMICO:
DRA. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA

TUTORES ADJUNTOS
DR. FERNANDO CORTES GUZMÁN
DR. JESUS TELÉSFORO MORALES JUÁREZ



TOLUCA, MÉXICO ABRIL DE 2015

RESUMEN

Las membranas poliméricas tienen una gran variedad de aplicaciones principalmente en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo debido a las características propias de algunos de los polímeros, las aplicaciones de este tipo de membranas se ven limitadas, además de que en cuanto termina su tiempo de vida útil como membrana favorece la generación de residuos plásticos los cuales debido a su estabilidad tienen un largo tiempo de degradación.

Es por ello que, es de suma importancia el brindarle a los polímeros que componen las membranas características que les permitan tener no solo aplicaciones como filtros, sino como soportes de nanopartículas, o filtros los cuales permitan la selectividad del contaminante a retener. Así mismo, debido a las tendencias hacia la sustentabilidad, se hace necesario la disminución de residuos sintéticos, sustituyéndolos por materiales amigables con el ambiente o modificándolos con materiales biodegradables.

Por lo tanto el presente trabajo de investigación muestra la modificación de una membrana polimérica de polipropileno utilizando monómeros naturales como celulosa, almidón, quitosano y aceite de soya; las cuales fueron caracterizadas con técnicas analíticas como BET, MEB-EDS, análisis elemental por combustión, ángulo de contacto y FTIR-ATR. Además se evaluaron las propiedades mecánicas como elasticidad y dureza, con el fin de verificar si existen mejoras estructurales en las membranas modificadas. Por último se aplicaron técnicas de degradación físicas, químicas y biológicas a cada una de las membranas modificadas con el fin de determinar el tipo de degradación adecuado para estos materiales.

Los resultados obtenidos muestran que la modificación del polipropileno es posible mediante la reacción de fotopolimerización por injerto, dando diferentes propiedades dependiendo de polímero injertado, favoreciendo además sus propiedades mecánicas y su hidrofiliidad.

En cuanto a la degradación, se encontró que el mejor método para llevar a cabo la degradación del polipropileno el método que arrojó los mejores resultados fue la degradación combinada por método físico y biológico ya que, al combinar los dos métodos de degradación se observaron tasas más altas de oxidación en el polipropileno; en comparación con los métodos únicos como el ultrasónico o el biológico.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos han tenido una gran importancia desde 1940 debido a que son utilizados en un sin número de procesos en todas las actividades de nuestra vida cotidiana. Este gran número de aplicaciones no solo se debe a sus altas capacidades mecánicas, térmicas, estabilidad y durabilidad sino también a su fácil y barato proceso de obtención. Debido a sus propiedades es que los polímeros sintéticos han sido utilizados en el área de la separación, tratamiento y purificación de efluentes; mediante el uso de membranas poliméricas.

Estos usos y aplicaciones tienen consecuencias que resultan en la formación de grandes cantidades de residuos, que contaminan de manera importante el medio ambiente [1]. Hoy en día, los plásticos no biodegradables se acumulan en el ambiente a un ritmo de 25 millones de toneladas por año; de los cuales, el polipropileno (PP) representa el 18.4 % del total de los en Estados, Canadá y México y se ha encontrado que más del 50% de los plásticos desechados son poliolefinas no degradables [2].

Es por ello, que en la actualidad se han realizado esfuerzos con el fin de aumentar la biodegradabilidad de estos polímeros mediante diferentes métodos como: la modificación la iniciación de su proceso de degradación mediante la generación de radicales libres en la superficie del polímero, la mezcla con polímeros biodegradables o pro-oxidantes, pre tratamientos con UV además del cultivo y crecimiento de microorganismos capaces de degradar el polímero.

De estos esfuerzos, la modificación de la superficie de los polímeros sintéticos con polímeros naturales es la que aparece como una alternativa promisoría, ya que, además de tener la posibilidad de incrementar la biodegradabilidad del polímero la variedad de sus aplicaciones pueden ampliar, debido al cambio en las propiedades fisicoquímicas de la superficie del polímero.

En específico las propiedades de la superficie de las membranas poliméricas juegan un factor determinante tanto en su funcionabilidad como en su aplicabilidad. Así pues, en las membranas poliméricas el primer objetivo para la modificación de su superficie es

incrementar las propiedades y con ello aumentar su número de aplicaciones [3], esto es debido principalmente a que de manera general, la mayoría de los materiales poliméricos que tienen excelentes propiedades físicas y químicas, a menudo no poseen las propiedades de la superficie que se requieren para aplicaciones específicas en las diferentes aplicaciones que tienen este tipo de membranas.

Por esta razón, la modificación de la superficie de membranas poliméricas ha sido de gran importancia en diversas aplicaciones industriales. Dando pie a cambios en las propiedades superficiales tales como: humectabilidad, biocompatibilidad, antiensuciamiento, rugosidad de la superficie, antiestáticas y antibacterianas e incluso conductividad permitiendo preservar al mismo tiempo las propiedades de estabilidad y mecánicas mismas del polímero base de la membrana. Así pues, se han propuesto diversos métodos de modificación de la superficie de membranas poliméricas como por ejemplo; recubrimiento, auto-ensamblaje, tratamiento químico, tratamiento de plasma y la foto-polimerización de injerto [4].

De los métodos de modificación la foto-polimerización por injerto se presenta como una alternativa tanto ecológica como económicamente viable debido principalmente a la facilidad de adquisición de las herramientas para poder llevar a cabo este proceso; además de que la principal ventaja técnica, es que la superficie de la membrana puede ser modificada o adaptada para adquirir propiedades distintivas a través de la elección de diferentes monómeros de injerto, mientras que las propiedades del sustrato se mantienen. También ésta asegura una introducción fácil y controlable de cadenas con una alta densidad y localización exacta sobre la superficie de la membrana [5]. En comparación con los métodos de modificación físicos tales como el revestimiento en los cuales la modificación no puede ser puntual sino de toda la superficie.

De los diferentes monómeros que se pueden injertar en las membranas poliméricas, los polisacáridos se presentan como una gran alternativa al ser polímeros de fuentes naturales, altamente hidrofílicos y altamente biocompatibles. Es por ello, que el uso de los polisacáridos puede ofrecer una gran variedad de ventajas como el incremento en la permeabilidad del material, la reducción de la absorción no específica de contaminantes, la disminución del ensuciamiento de la membrana además del mejoramiento de las propiedades mecánicas del material modificado.

Derivado de lo anterior, polímeros naturales como el almidón, la celulosa, el quitosano y el aceite de soya son una buena alternativa para la modificación de la superficie de las membranas poliméricas, ya que, además de ampliar su número de aplicaciones, permitirá la mejora de la hidrofiliidad del polímero [6, 7] que favorecerá que hongos y bacterias consuman el polímero a un ritmo más rápido utilizando los polímeros naturales como fuente de carbono para posteriormente atacar los carbonos dentro de la cadena de polímero (para este trabajo polipropileno PP) para obtener energía. Estos polímeros utilizados como aditivos atraen ciertos microorganismos que se encuentran en la naturaleza como los hongos ligninolíticos y muchas pruebas se han realizado con la mezcla de materiales sintéticos y de base biológica que son inherentemente biodegradables para mejorar la biodegradabilidad de los polímeros sintéticos que no son tan rápido para biodegradarse teniendo resultados favorables [8].

Es por ello que en el presente trabajo de investigación se plantea la modificación de la superficie de una membrana de polipropileno (PP), con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y con ello incrementar sus aplicaciones, además de incrementar su biodegradabilidad mediante un proceso amigable con el ambiente.

2. ANTECEDENTES

2.1 Polímeros

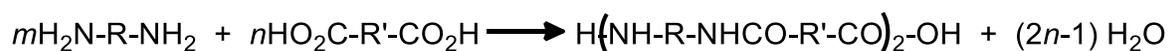
Los polímeros son macromoléculas construidas mediante la combinación de un gran número de moléculas mucho más pequeñas. Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímero son monómeros, y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan polimerizaciones. Puede haber cientos, miles, decenas de miles, o más moléculas de monómero unidas entre sí en una molécula de polímero [1].

2.1.1 Clasificación de los polímeros

Al día de hoy existe una gran confusión en relación con la clasificación de los polímeros, ya que, existen dos tipos de clasificaciones. Una clasificación se basa en la estructura del polímero y divide los polímeros en polímeros de condensación y de adición. La otra clasificación se basa en el mecanismo de polimerización y se divide en polimerizaciones de paso y de cadena.

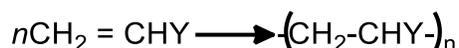
2.1.1.1 Estructura y composición de los polímeros

Los polímeros se clasificaron originalmente por Carothers [1929] en polímeros de condensación y de adición sobre la base de la diferencia de composición entre el polímero y el monómero(s) de la que se sintetiza. Polímeros de condensación son aquellos polímeros que se formaron a partir de monómeros polifuncionales por las diversas reacciones de condensación de la química orgánica con la eliminación de alguna molécula pequeña tal como agua. Un ejemplo de un polímero tal condensación es las poliamidas formadas a partir de diaminas y diácidos con la eliminación de agua de acuerdo con:



Donde R y R' son grupos alifáticos y aromáticos.

Polímeros de adición se clasificaron por Carothers como las formadas a partir monómeros sin la pérdida de una molécula pequeña. A diferencia de los polímeros de condensación, la unidad repetitiva de un polímero de adición tiene la misma composición que el monómero. Los principales polímeros de adición son las formadas por polimerización de monómeros que contienen el doble enlace carbono-carbono. Tales monómeros se conocen como *monómeros de vinilo* (El termino vinil, estrictamente hablando, se refiere a un CH₂=CH- unido a algún sustituyente, incluyendo monómeros tales como metacrilato de metilo, cloruro de vinilideno cloruro, y 2-buteno, así como cloruro de vinilo y estireno. El término sustituido etilenos se utilizarán también de manera intercambiable con los monómeros de vinilo, los monómeros de vinilo se pueden hacer reaccionar con ellos mismos para formar polímeros mediante la conversión de sus dobles enlaces en polímeros saturados, por ejemplo [1]:



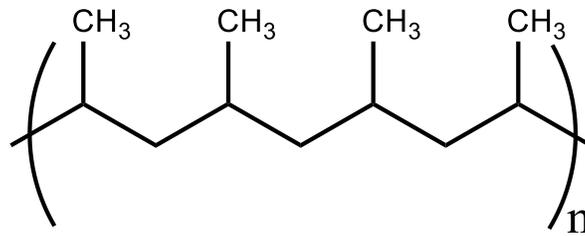
Donde Y puede ser cualquier sustituyente como hidrogeno, alquil, aril, nitrilo, ester, acido, cetona, éter y halógeno. Ejemplos de este tipo de polímeros son el polietileno y el polipropileno los cuales se conocen como poliolefinas [2].

2.2 Polipropileno

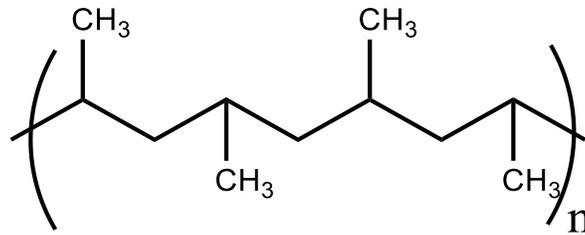
El polipropileno se produjo por primera vez por G. Natta, siguiendo el trabajo de K. Ziegler, por la polimerización de monómero de propileno en 1954. La macromolécula de PP contiene de 10.000 a 20.000 unidades monoméricas. La disposición estérica de los grupos metilo da la estereoquímica de la cadena de PP Figura 3.1 y Figura 3.2 [3, 4].



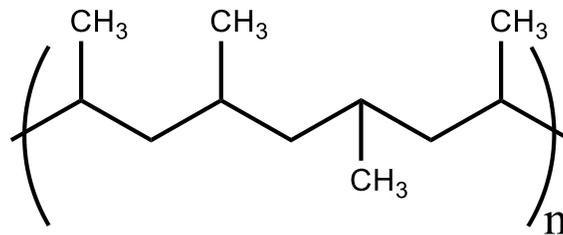
Figura 2.1 Monómero de propileno



Polipropileno isotáctico



Polipropileno sindiotáctico



Polipropileno atáctico

Figura 2.2 Formas estereo químicas del polipropileno (isotáctico, sindiotáctico y atáctico)

La cristalización de la cadena es un factor crítico que regula la morfología resultante. El grado de cristalinidad del PP homopolímero se rige principalmente por la tacticidad de la cadena. Como se reduce la tacticidad a lo largo de la cadena de polímero, disminuye la cristalinidad. En el caso extremo, la cristalinidad del PP atáctico es cero [2, 5].

El amplio uso de polipropileno isotáctico como un material sólido práctica es, sin duda debido a su alta cristalinidad. Se muestra el polimorfismo debido a la cristalización en una variedad de modificación de diferentes órdenes. Las estructuras cristalinas de polipropileno isotáctico se han estudiado ampliamente y pueden ser modificadas al ser influenciados por diversas condiciones de procesamiento de polímeros, tales como, temperatura de calentamiento para fundir, y la velocidad de enfriamiento de la masa fundida al estado sólido

[5, 6]. Un enfriamiento rápido da un producto transparente, resistente, ya que suprime la formación de cristales, mientras que el recocido o enfriamiento lento o el producto lleva a un producto quebradizo y brumoso. El aumento de la cristalinidad aumenta la dureza, módulo, resistencia a la abrasión, resistencia al desgaste, resistencia a la fluencia, propiedades de barrera, la contracción y la densidad. Baja cristalinidad ofrecen las ventajas de una buena procesabilidad y una mayor transparencia [3]. Es por ello que, derivado de la existencia de polipropileno de diferentes características éste tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria como en la vida cotidiana, entre las que se encuentran [5]:

Fibras

Actualmente el polipropileno se abre paso en esta área de manera importante en el mercado de las fibras y de las telas. Las ventajas ofrecidas por PP incluyen baja gravedad específica, lo que significa mayor granel por peso dado, fuerza, resistencia química y resistencia a las manchas debido a su hidrofobicidad.

Películas

Las películas de PP están por lo general tienen un espesor de película entre 1 y 4 milímetros. Una característica importante de la película es su suavidad y la falta de celofán. Las películas de PP son para producir bolsas, páginas para fotografías, protectores de hojas, la hoja no porosa externa en los pañales desechables.

Termoformados

Estos termoformados principalmente son para la producción de empaques rígidos. Sin embargo, el PP es un polímero semicristalino por lo cual, no es un material ideal para los procesos de transformación como el poliestireno (PS), que es un polímero amorfo.

Moldes inyectados

En el moldeo por inyección, el PP se ablanda y se transporta con un tornillo de una manera similar a la de extrusión, y el polímero es empujado a través de un sistema de canal en una cavidad o múltiples cavidades de un molde. El molde se enfría, y finalmente se separa del molde y las partes sólidas se expulsan. Este tipo de PP se utiliza principalmente para la fabricación de contenedores

Como se muestra, el PP es ampliamente utilizado y su proceso de fabricación determinara el tipo de aplicación que se le quiera dar. Es por ello, que industrias como la automotriz, la médica, la alimenticia entre muchas otras han estado ligadas a este polímero.

Aunado a lo anterior, hoy en día los polímeros han tenido una aplicación importante en la fabricación de membranas, debido principalmente a su facilidad de fabricación, su estabilidad en las condiciones que se presentan en los sistemas de tratamientos de aguas residuales.

2.3 Membranas poliméricas

Aunque hay una serie de membranas homogéneas producidas a partir de materiales inorgánicos, tales como vidrio o ciertos metales [7, 8], las estructuras técnicamente más importantes son de origen polimérico. Debido a que, la química de polímeros es muy competente en la adaptación de los polímeros a los objetivos específicos en términos de estabilidad mecánica, térmica y compatibilidad química. Por ejemplo, la transferencia de masa está determinada por la cristalinidad del polímero es por ello que ésta será mayor en los polímeros amorfos que en polímeros altamente cristalinos o reticulados [9]. Por lo tanto, la cristalización y la orientación se deben evitar tanto como sea posible cuando se desean altas permeabilidades y flujos de transmembrana. Sin embargo, las propiedades físicas y, en particular, la resistencia mecánica del polímero, así como su selectividad a continuación pueden verse afectados de manera adversa, y el producto final deberán representar un compromiso entre la fuerza necesaria, la selectividad y las tasas de transferencia de masa [10]. El objetivo principal es el de crear una barrera tan delgada como sea posible, consistente con la fuerza y la ausencia de poros y defectos [11]. Las dos configuraciones básicas de membrana son láminas planas y de fibra hueca. Las hojas planas se pueden preparar por colado de la solución, mediante la extrusión de una masa fundida de polímero o por soplado y moldeo por presión [12]. Las fibras huecas se preparan generalmente por extrusión con inyección central de gas [13]. Debido a su alta selectividad para diferentes componentes químicos, las membranas homogéneas se utilizan en diversas aplicaciones, que en general implican la separación de diferentes componentes de bajo peso molecular con dimensiones moleculares idénticas o casi idénticas. Las aplicaciones más importantes de las membranas

de polímeros homogéneos son en la separación de gases, la pervaporación y la ósmosis inversa. Para la separación de los gases de caucho de silicio debido a su relativamente alta permeabilidad es el material más utilizado [14]; para la ósmosis inversa, ésteres de celulosa y varias poliamidas son básicas ya que sirven como el polímero barrera [15].

Así pues, las membranas de separación se han utilizado en muchos campos tales como el tratamiento de aguas, los órganos artificiales, las pilas de combustible, y la filtración industrial. Para cada aplicación las condiciones del proceso son importantes, pero el rendimiento están claramente determinados por la membrana [16]. Los rendimientos de una membrana polimérica dependen principalmente de la *química del material, las estructuras y propiedades de la capa porosa, y las microestructuras y propiedades de la superficie de la capa superior*. Aunque un gran número de nuevos polímeros se han desarrollado a una escala de laboratorio, hasta ahora menos de 20 se han utilizado como materiales para membranas industrialmente establecidos. Ellos incluyen celulosa y sus derivados, poli(fluoruro de vinilideno), polisulfona, polipropileno, polietileno, poliacrilonitrilo, poliamida, y poliimida, etc. Estos polímeros tienen diferentes propiedades que hacen que las membranas sean adecuadas para ciertos procesos de separación. Por ejemplo, la celulosa es hidrófila mientras que el polipropileno es hidrófobo; por lo tanto, el primero es adecuado para la ultrafiltración de soluciones acuosas y el último puede ser utilizado en la destilación. De hecho, la mayoría de los polímeros usados para membranas son químicamente inertes, como el polipropileno [17].

Sin embargo y a pesar de sus aplicaciones y ventajas, las membranas de polímeros más utilizadas consisten en una estructura compuesta, donde una película muy delgada de polímero selectivo homogénea es apoyado por una estructura microporosa más gruesa que proporciona la resistencia mecánica.

2.4 Copolímeros de injerto

En el mundo actual, los polímeros constituyen una clase importante de materiales y son los sustitutos apropiados para los materiales convencionales. Sin embargo, en la mayoría de los polímeros sus aplicaciones se ven limitadas a sus propiedades iniciales. Es por ello, que

diferentes técnicas de modificación se han desarrollado para mejorar las propiedades de los materiales poliméricos. De ahí que la morfología superficial de polímeros se pueda desarrollar a través de la introducción de sitios reactivos (polímeros injertados) que favorezcan la incorporación de propiedades como la hidrofiliidad, hidrofobicidad y resistencia a ataque ácido-base, junto con una estabilidad térmica más alta [18].

Aunado a lo anterior los copolímeros desarrollados con polisacáridos han demostrado que, son rentables, biodegradables y amigables con el medio ambiente [18], además de incrementar

2.4.1 Modificación de la membrana de polipropileno

Las membranas poliméricas se han aplicado en muchos campos, determinando los límites de funcionamiento por la propia membrana siendo las propiedades de superficie de la membrana las que desempeñan un papel crucial por ejemplo: El ensuciamiento de la membrana inducida por adsorción de la materia sobre la superficie de la membrana o la deposición en los poros, es controlado principalmente por las propiedades de la superficie. Por ejemplo, una superficie de la membrana hidrófoba es capaz de causar la adsorción de proteínas u otros solutos debido a las interacciones hidrófobas, afectando el flujo y deteriorando la selectividad [19].

Un sistema de separación de membrana debe consistir en una membrana con un rendimiento estable y fiable. Por lo tanto, el primer objetivo de la ingeniería de superficie de la membrana de polímero es mejorar las propiedades de la superficie de la membrana mediante su modulación química y física para mejorar el rendimiento de la membrana [20].

Otro objetivo importante es lograr la funcionalización de la superficie de la membrana de polímero. Ya que, las tecnologías en desarrollo como la biocatálisis, adsorción y detección, por lo general requieren una membrana con una superficie funcionalidad. Lo que es más, sus actuaciones dependen principalmente de la funcionalidad de la superficie de la membrana. Por ejemplo, una superficie funcional inmovilizado con la enzima se puede aplicar en un bioreactor de membrana de enzima, así como en biosensores, en la que la retención de la actividad y la estabilidad del inmovilizado enzimas son esenciales. Se sabe que las

características de la superficie de la membrana pueden afectar notablemente la actividad enzimática y la estabilidad [17, 19]. Por lo tanto, basado en las estrategias para la modificación de la superficie, significa que las áreas de aplicación de membranas de polímero pueden ser enormemente extendidos.

Es por ello que, para ampliar aún más las aplicaciones de las membranas poliméricas existentes, la funcionalización de las membranas se ha convertido en un punto clave en la ciencia y la tecnología de membranas. Ya que, se puede mejorar el rendimiento de las membranas poliméricas existentes ya sea minimizando interacciones no deseadas (adsorción o adhesión) que reducen el rendimiento (ensuciamiento de la membrana) o mediante la introducción de interacciones adicionales (de afinidad, de respuesta o propiedades catalíticas) para funcionalidades totalmente nuevas [21].

Para lo cual, se han propuesto varios métodos de modificación de la superficie de la membrana, por ejemplo; el recubrimiento [22], auto-ensamblaje, tratamiento químico [23], tratamiento de plasma [24] y la polimerización por injerto [25].

2.4.1 Recubrimiento

El recubrimiento es un método de modificación física [26]. El principio y el funcionamiento de revestimiento es muy simple. Materiales hidrófilos o biocompatibles se depositan físicamente en la superficie de la membrana a través de uno (o más) de los siguientes mecanismos: (1) adsorción/adherencia: la capa funcional sólo se fabrica físicamente en el polímero de base; la fuerza de unión se puede incrementar a través de múltiples interacciones entre los grupos funcionales en la capa macromolecular y sobre la superficie sólida; (2) mediante la mezcla de interpenetración entre el material funcional y el polímero de base en una interfase; (3) interpenetración mecánica (entrelazamiento macroscópica) de una capa de material añadido y la estructura de poros de la membrana. Mediante el recubrimiento de estos materiales funcionales en la membrana, la propiedad de superficie de la membrana podría cambiar de hidrófobo o no biocompatible para hidrófilo y biocompatible. Sin embargo, este método no puede obtener una superficie estable, para los materiales absorbidos en la superficie de la membrana se escapan fácilmente [27].

2.4.2 Autoensamblaje

El autoensamblaje es un fenómeno muy común en la naturaleza. Muchas súper-estructuras moleculares y los sistemas complejos están formados por auto-ensamblaje. El autoensamblaje implica monocapas auto-ensambladas (SAMs) y capa-por-capas (LBL) de montaje, que es una nueva técnica para la ingeniería de superficie de la membrana. Los autoensamblados están ordenados conjuntos moleculares formados por la adsorción de un tensoactivo activo sobre una superficie sólida [28, 29]. Estas superficies se pueden producir con diferentes energías superficiales o tensiones superficiales, que son modelos para estudiar el principio de la interacción de la superficie.

2.4.3 Tratamiento químico

El tratamiento químico es uno de los métodos más utilizados para dotar a la superficie de la membrana de grupos funcionales formando una superficie estable. Esta modificación conserva las propiedades mecánicas de la membrana mientras que las propiedades interfaciales se cambian. Los tratamientos químicos incluyen la oxidación, adición, sustitución y la hidrólisis. Tratamiento oxidativo es el principal medio para las reacciones químicamente modificados, que generalmente implican la oxidación en seco o húmedo [30-32]. En el caso de oxidación en seco, a menudo se utiliza un agente de oxidación gaseosa, como el oxígeno, el ozono o dióxido de carbono. Grupos que contienen oxígeno tales como hidroxilo y carboxilo se introducen en la superficie de la membrana por tratamiento con llama o descarga en corona en estos gases. Estos grupos también pueden ser introducidos en una membrana por oxidación húmeda. Oxidación química húmeda implica el uso de ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, solo o en combinación con peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, permanganato, cromato o dicromato de potasio, nitratos de metales de transición, etc. Las otras reacciones también son muy útiles para introducir grupos funcionales a los materiales accesibles. Por ejemplo, el grupo nitrilo de poliacrilonitrilo (PAN) puede ser fácilmente hidrolizado por NaOH o amina, y se convierte en grupos carboxilo, amida o de acrilamida. La hidrofilia de las membranas a base de PAN se puede aumentar notablemente por este proceso. Estos tratamientos químicos obtienen una superficie

modificada relativamente estable, que se puede aplicar para modificar las propiedades físicas y químicas de la superficie de membranas poliméricas.

2.4.4 Tratamiento por plasma

Plasma, que puede ser considerado como el cuarto estado de la materia, se compone de especies atómicas, moleculares, iónicas, y radicales altamente excitados. El plasma es un ambiente químico altamente inusual y reactiva en la que se producen muchas reacciones de plasma de la superficie. Modificación de la superficie con plasma es una técnica de tratamiento de la superficie eficaz y económica para una membrana [33-36]. La ventaja de modificación de plasma es que las propiedades de superficie y biocompatibilidad pueden mejorarse selectivamente mientras que los atributos a granel de la membrana permanecen sin cambios. Este tratamiento incluye el tratamiento por pulverizado, ataque químico, la implantación y el spray [19].

2.4.4.1 Plasma por pulverizado

En el proceso de tratamiento de plasma por pulverización los gases inertes tales como el neón y argón se activan para formar el plasma y acelerados hacia el sustrato. Su energía se transfiere a los átomos de la superficie a través de colisiones elásticas e inelásticas con los materiales.

2.4.4.2 Implantación por plasma

La implantación puede introducir elementos sobre la superficie de la membrana sin limitaciones termodinámicas. Cuando membranas poliméricas están expuestas a plasma y si la densidad del plasma y el tiempo de tratamiento son correctas, muchos grupos funcionales se crearán cerca de la superficie y las cadenas del polímero reticulado se pueden formar. En un procedimiento típico de implantación de plasma, el hidrógeno es abstraído de la cadena de polímero para crear radicales en el punto medio de la cadena, los radicales del polímero

pueden recombinarse con radicales simples creados por el gas de plasma para formar grupos con oxígeno o nitrógeno.

Generalmente, la formación de grupos funcionales de oxígeno por implantación de iones puede convertir la superficie de la membrana de hidrófobo a hidrófilo, que mejora la fuerza de adhesión, biocompatibilidad, y otras propiedades [20].

2.4.4.3 Spray de plasma

En presión atmosférica los polvos de los materiales pulverizados se introducen en la zona de plasma de la antorcha de plasma. Debido a la alta temperatura y la velocidad de flujo del plasma, los polvos fundidos o parcialmente fundidos son acelerados hacia el sustrato a alta velocidad, formando un recubrimiento con una estructura de laminillas. Esta técnica puede tratar convenientemente las muestras con una geometría compleja y puede manejar una amplia gama de materiales. Se ha estimulado aplicaciones en el área de resistente a la corrosión, alta temperatura, y la ablación recubrimientos resistentes [20].

2.4.5 Polimerización por injerto

El injerto superficial es un método de modificación química. En la polimerización por injerto de la superficie, la modificación se consigue mediante la inmovilización de las cadenas macromoleculares en la superficie de la membrana a través de un enlace covalente [37]. La principal ventaja de esta técnica es que la superficie de la membrana puede ser modificada o adaptada para adquirir propiedades distintivas a través de la elección de los diferentes monómeros de injerto, mientras que se mantienen las propiedades del sustrato. También asegura una introducción fácil y controlable de cadenas atados con una alta densidad y localización exacta sobre la superficie de la membrana [25, 37]. En comparación con los métodos de modificación físicos tales como revestimiento, la unión covalente de cadenas de polímero sobre la superficie de la membrana evita la desorción y mantiene la estabilidad química a largo plazo de la superficie modificada.

Los métodos de injerto generalmente se pueden dividir en dos clases, ‘injerto-a’ e ‘injerto-de’ (Figura 3.3). En el caso del método de ‘injerto-a’, cadenas de polímeros preformados que

tienen grupos reactivos en las cadenas laterales o finales se acoplan covalentemente a la superficie de la membrana. El ‘injerto-de’ método utiliza especies activas existentes en las superficies de la membrana para iniciar la polimerización de monómeros a partir de la superficie hacia la fase en masa exterior. Esta técnica también pueden ser clasificada dependiendo de los métodos que son usados para poder llevar a cabo la generación de los grupos reactivos: químicos, radiación, fotoquímica, e inducida por plasma.

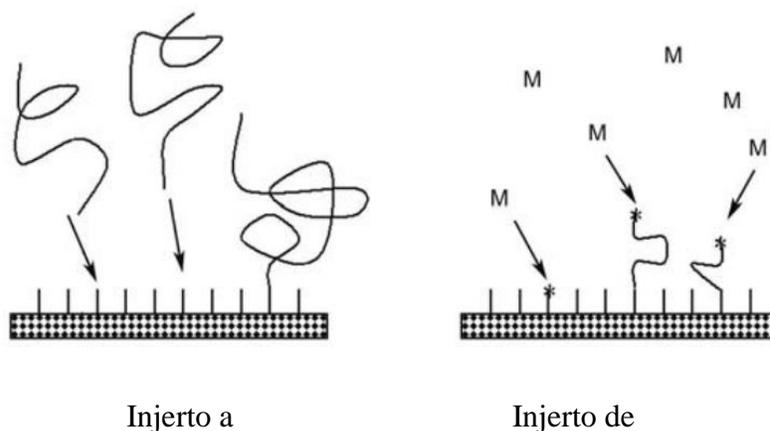


Figura 2.3 Funcionalización de polímeros mediante el ‘injerto a’ y el ‘injerto de’

2.4.5.1 Injerto por métodos químicos

El injerto químico puede proceder a lo largo de dos caminos principales, vía radicales libres e iónica. En el proceso químico, el papel de iniciador es muy importante ya que determina el camino del proceso de injerto. Aparte del mecanismo de radicales libres en general, el injerto en la polimerización radical de transferencia de masa fundida y átomo (ATRP) también son interesantes las técnicas para llevar a cabo el injerto.

Injerto de radicales libres típicamente es generado por una reacción redox con Mn^+/H_2O_2 y persulfatos. Por otro lado, las suspensiones de metal alcalino en un líquido base de Lewis, compuestos organometálicos, y naftalenuro de sodio son iniciadores útiles en un modo iónico. Además, en los últimos años los métodos de ‘Living polimerización’ se han desarrollado para proporcionar un gran potencial para reacciones de injerto. En estos casos, proporcionan polímeros vivos con pesos moleculares regulados y polidispersidades bajos, lo

que significa que una capa de polímero controlada y uniforme puede ser generada sobre la superficie de la membrana [20, 37].

2.4.5.2 Injerto iniciado con técnicas de radiación

La interacción de una membrana con irradiación puede provocar la fisión homolítica de cadenas de polímero y por lo tanto formar radicales libres en la superficie para injertar polímeros. El injerto por radiación procede de dos maneras principales: (1) preirradiación y (2) las técnicas de irradiación conjunta. En la técnica de pre-irradiación, la superficie de la membrana es irradiada primero y luego el sustrato que posee radicales se injerta con un monómero. Por otra parte, con la irradiación conjunta, la membrana y el monómero se irradian de forma simultánea, para formar radicales libres y se lleve a cabo la polimerización del injerto [37]. Dado que los monómeros no están expuestos a la radiación en la técnica de pre-irradiación, una ventaja evidente es que este método es relativamente libre de la formación de homopolímero, que se produce en el proceso de irradiación mutua. Sin embargo, debido a la irradiación directa sobre la superficie de la membrana, una desventaja es la escisión de las cadenas de polímero, que puede resultar en disminución de la resistencia mecánica [20, 38].

Muchos factores afectan los resultados del injerto por radiación, por ejemplo, las propiedades de la membrana y el monómero, concentración del monómero, la duración de la radiación, temperatura de reacción, el medio, etc. Además, si la radiación de alta energía pasa a través de la capa superior de la membrana, y pueden cambiar las propiedades físicas o químicas del sustrato.

2.4.5.3 Injerto fotoquímico

Cuando los grupos en la superficie de la membrana absorben la luz van a estados excitados, lo que puede generar radicales reactivos e iniciar el proceso de injerto [39]. La característica sobresaliente de esta técnica es que se lleva a cabo en la superficie más externa de la membrana y no cambia las propiedades del polímero inicial. El proceso de injerto mediante

una técnica fotoquímica puede proceder de dos maneras: con o sin un sensibilizador, que puede promover la generación de radicales reactivos. El mecanismo 'sin fotoiniciadores' implica la generación de radicales libres en la cadena principal, que reaccionan con el monómero de radicales libres para formar un co-polímero injertado. Por otro lado, en el mecanismo de 'fotoiniciador', ayuda a la formación de radicales libres, mediante la abstracción de átomos de hidrógeno del polímero base, produciendo los sitios activos necesarios para el injerto (Figura 3.4) [38, 40-42].

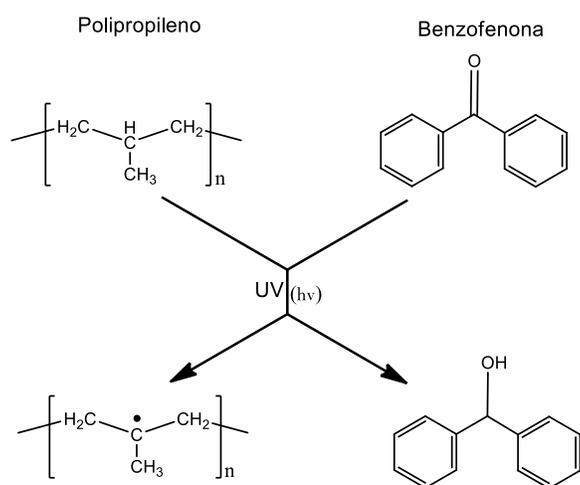


Figura 2.4 Abstracción de hidrógeno de la superficie del polipropileno con benzofenona como sensibilizador (iniciador fotoradicalario)

Polimerización por injerto inducida por UV es un método favorable para la modificación de la superficie de las membranas de polímero por varias razones [25, 43]. En primer lugar, los estados tripletes producidos de compuestos carbonílicos facilitan la abstracción del hidrógeno, por lo tanto la polimerización por injerto se puede iniciar sin la modificación previa. En segundo lugar, una alta concentración de especies activas se produce localmente en la interfaz entre la membrana y la solución de monómero. En tercer lugar, además de la simplicidad y la limpieza del procedimiento, el costo de la fuente de energía es menor en comparación con otro tipo de radiación, tal como radiación ionizante [38]. En cuarto lugar, la polimerización inducida por UV es adecuado para la integración con otras tecnologías, como la impresión por microcontacto y fotolitografía, para producir una superficie químicamente deseada en las regiones de dos dimensiones bien definidas. En quinto lugar, la longitud de onda de la irradiación UV se puede ajustar específicamente para iniciar la

reacción y, por tanto, las reacciones secundarias no deseadas se puede evitar o al menos se reduce en gran medida [44]. Por otra parte, la polimerización de injerto inducida por UV es versátil para diversos monómeros de vinilo con funcionalidad deseable. Cuando un cromóforo en una membrana de polímero absorbe la luz va a un estado excitado, que puede disociarse en radicales libres reactivos, por lo tanto, el proceso de injerto se inicia directamente en cadenas de polímero [37]. Si la absorción de luz no conduce a la formación de sitios de radicales libres a través de ruptura del enlace, este proceso puede ser promovida por la adición de fotoiniciadores o fotosensibilizadores.

2.4.6 Modificación de la superficie con polisacáridos naturales

Recientemente los sistemas de membrana han sido objeto de mayor consideración para aplicaciones biomédicas, tales como diálisis, plasmaforosis y la oxigenación de la sangre durante la cirugía cardíaca. Sin embargo, es bien sabido que el principal obstáculo para el uso extensivo de los procesos de membrana es el ensuciamiento. La deposición de proteínas en la superficie de la membrana puede causar inestabilidades en las características de transporte y comprometer el buen funcionamiento de la membrana [45]. Por otro lado, los procesos de membrana convencionales se basan exclusivamente en un mecanismo de tamizado que a menudo limita la aplicación de la tecnología de membrana [46]. Teniendo en cuenta las propiedades de reconocimiento anti-adsorción no específica y específicos de los azúcares, glicosilar una superficie de membrana con polisacáridos es una solución prometedora a estos problemas, además de incrementar la biocompatibilidad de la membrana y favorecer su biodegradación al tratarse de un copolímero con superficie hidrofílica [20].

2.4.6.1 Quitosano

El quitosano se obtiene por desacetilación de la quitina, que es abundante en la naturaleza. Es un polielectrolito lineal que lleva cargas positivas con una estructura molecular de (1,4) 2-amino-2-desoxi- β -D-glucano. Tiene grupos amino e hidroxilo que se pueden utilizar para la modificación adicional. Además, el quitosano ha sido identificado como un compuesto no tóxico, biodegradable, y material biocompatible [47, 48]. El quitosano se utiliza a menudo

como un modificador para mejorar la biocompatibilidad de la superficie de la membrana y en sí es también un buen material para la construcción de membranas.

Tan *et al.* (2002) informaron de la preparación de una membrana de nanofiltración de la membrana de PAN a través de la radiación ultravioleta utilizando quitosano como modificador. La membrana modificada mostró un aumento notable en su retención de sodio del 2,5% al 40,1%. Al mismo tiempo, la disminución en el agua tratada de la demanda química de oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) también se vio incrementada. Musale y Kumar (2000) utilizó quitosano reticulado sobre la superficie de la membrana PAN con glutaraldehído como el agente de reticulación y estudió el efecto de la reticulación en la capacidad de filtración de la membrana. Ellos encontraron que las membranas reticuladas en sus superficies fueron estables durante una operación de 10 h para la permeación de agua pura y que la estabilidad aumentó con el incremento de concentración del glutaraldehído. Huang et al. (2006) establecieron un método para la construcción de una membrana para nanofiltración de material compuesto por reticulación de cloruro de amonio con 2-hidroxipropiltrimetil quitosano (HACC) sobre la superficie de la membrana de ultrafiltración PAN en presencia de diisocianato como el reactivo de reticulación. La membrana tenía un corte de peso molecular de aproximadamente 560 Da y el flujo de agua pura fue 10,59 kg/(h·m²·MPa). Por otra parte, encontraron que el rechazo a diferentes soluciones de sal de esta membrana siguió el orden como: MgCl₂> CaCl₂> NaCl KCl => MgSO₄> Na₂SO₄> K₂SO₄.

2.4.6.2 Almidón

El almidón, un polímero de peso molecular alto compuesto de unidades repetitivas de 1,4- α -glucopiranosilo (unidad de anhidroglucosa [AGU]) es generalmente una mezcla de componentes ramificados, a saber, amilosa y amilopectina y lineal. El almidón se ha utilizado como un sustrato modelo para investigaciones de injerto principalmente debido a la facilidad con la que se someten a injerto de monómeros de vinilo en la misma. El interés que viene adelante en este campo de la química se manifiesta en el creciente número de publicaciones en los últimos 15 años que ponen de relieve las distintas propiedades sobresalientes de estos

copolímeros. Algunos de ellos son candidatos útiles que tienen importancia comercial como hidrogeles, floculantes, intercambiadores de iones, y así sucesivamente.

Fanta y Doane [2] publicaron una excelente revisión sobre copolímeros de injerto de almidón, principalmente en acrilonitrilo (ACN) y monómeros de vinilo solubles en agua. Opinión Chinnaswamy y de Hanna [3] en la extrusión de injerto de almidón en polímeros vinílicos esboza la razón de ser de la producción de resina termoplástica a base de almidón. Muchos comentarios [4.13] también están disponibles en las características y tendencias en el desarrollo de aplicaciones de los copolímeros de injerto de almidón que absorben agua.

2.4.6.3 Celulosa

La celulosa es considerada como el biopolímero más abundante y renovable en la naturaleza. Es una de las materias primas más prometedoras para la industria moderna, disponible en términos de costo y funcionalidad para la preparación de diversos materiales. La celulosa es un homopolímero de hidratos de carbono que consiste en unidades β -D-glucopiranosas unidas por enlaces 1,4 β -glucosídico vínculos [49, 50].

Las membranas a base de celulosa se producen principalmente de algodón. Eran las primeras membranas producidas para la diálisis y en su forma estándar tienen una baja permeabilidad a las moléculas de agua y se conocen comúnmente como membranas de bajo flujo. En los últimos años membranas de celulosa estándar se han modificado para hacer la molécula de la celulosa más grande y una eliminación más eficiente del agua; tales membranas se llaman modificadas con celulosa, celulosa sustituida o membranas semi-sintéticas y pueden más fácilmente ser fabricadas con un flujo más alto que las membranas de celulosa [51].

2.5 Degradación de polímeros

La degradación de los polímeros es definida como una combinación de cambios físicoquímicos que ocurren durante su procesamiento, almacenamiento y uso de material polimérico y resulta en la pérdida de alguna de las propiedades del material. Estos cambios son principalmente debidos a diversos procesos químicos en la cadena de la macromolecular. La degradación de los polímeros se lleva a través de una variedad de reacciones como generación de radicales en la cadena principal. La degradación puede ser térmica, termooxidativa, por luz o radiación inducida, quimodegradación en medios agresivos (ácidos, bases, ozono, etc.), mecánica, bioquímica y microbiológica, o inducida por láser y radiación espacial, flama, etc.

2.5.1 Degradación térmica

La degradación térmica es a que ocurre en presencia de energía térmica, que puede darse a través de dos mecanismos principales:

- *Depolimerización:* Esta es caracterizada por el rompimiento de la cadena principal del polímero formando una serie de intermediarios de estructuras similares a las del polímero pero de menor tamaño, siendo los productos finales monómeros del polímero.
- *Reacciones de sustitución:* En estas reacciones los sustituyentes atacan la cadena principal por lo cual, la estructura del polímero se ve modificada dando productos volátiles diferentes del monómero.

El polipropileno es muy susceptible a la degradación térmica, incluso a temperaturas normales y siempre debe estar protegida contra la degradación térmica. La degradación térmica provoca la escisión de cadena y la longitud de cadena reducida reduce el peso molecular. Esto puede cambiar considerablemente las propiedades mecánicas que conduce a la ductilidad muy reducida y la fragilización y posible falla en el servicio.

2.5.2 Métodos de degradación química

La degradación química se puede dar por dos diferentes tipos de reacciones principales: oxidativas y de hidrólisis.

Reacciones oxidativas: Consiste en el ataque del oxígeno activo sobre el polímero; en el fondo, es una reacción orgánica de oxidación-reducción. Como en la degradación térmica, el oxígeno origina radicales libres en el polímero, que pueden dar todo tipo de reacciones secundarias degradativas. En general, los polímeros diénicos o con carbonos terciarios son los menos resistentes al oxígeno radicalario debido a la reactividad de los carbonos arílicos y terciarios. Este tipo de degradación ha sido muy estudiada en poliolefinas y depende claramente de la concentración de O₂. En una primera etapa, el oxígeno se fija en los carbonos susceptibles que hay en la cadena, y se forma un peróxido que se descompone a acetona o aldehído.

Reacciones hidrolíticas: Al entrar en contacto el material con un medio acuoso, el agua penetra en la matriz polimérica y provoca hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables.

La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes laterales. Sin embargo, el concepto degradación de polímeros se asocia a una disminución del peso molecular, por lo que es necesario que la cadena principal se rompa por varios puntos.

2.5.3 Degradación por métodos físicos

Los métodos físicos aprovechan diferentes fuentes de energía como la radiación UV, radiación gama, microondas, ultrasonido, entre otras para acelerar o generar la descomposición de los polímeros. Estas técnicas se muestran como una buena alternativa para el tratamiento de residuos poliméricos ya que estos pueden reducir de manera importante la energía en comparación de métodos como los térmicos los cuales consumen una gran cantidad de energía.

2.5.3.1 Ultrasonido

En la degradación las ondas ultrasónicas no interactúan directamente con el polímero pero actúan con el solvente causando la generación, el crecimiento y la ruptura de microburbujas que resultan en fuerzas de rompimiento de alta energía que son suficientes para romper los enlaces del polímero [52-54].

Los efectos de diversos parámetros como pulso de ultrasonido y la intensidad, frecuencia, temperatura, presión de vapor, el volumen, solventes, gases disueltos, el peso molecular y la concentración de polímero en la degradación ultrasónica de polímeros han sido investigados. Por ejemplo; la tasa de degradación disminuye al aumentar la temperatura, y esto se atribuye a la menor viscosidad a temperaturas más altas. Se demostró que el colapso de cavitación en líquidos viscosos es más fuerte que el colapso en líquido menos viscoso.

Una de las características únicas de la degradación ultrasónica es el hecho de que, en contraste con todas las reacciones químicas y térmicas de descomposición, la despolimerización de ultrasonidos es un proceso no aleatorio que produce la fragmentación en el punto medio de la cadena. La existencia de cierta y la limitación de peso molecular, por debajo del cual la degradación ultrasónica no tiene lugar, tiene el efecto adicional en el que la distribución inicial de peso molecular es ancha y luego se estrecha durante la degradación [55-57].

2.6 Biodegradación de los polímeros

Los materiales poliméricos que son desechados en el ambiente están sometidos a procesos de degradación tanto física, química como biológica, debido a la presencia de factores como, aire, temperatura, luz (foto degradación), radiación de alta energía y los microorganismos (hongos y bacterias) [58, 59].

La velocidad de degradación física y química es mayor comparada con la biodegradación, ya que, ambas facilitan o permiten la degradación microbiológica, siendo esta última la que da como resultado la mineralización de los polímeros, que es el paso final de la biodegradación [58].

Así pues, la biodegradación de los polímeros sigue los siguientes pasos:

- El ataque del microorganismo a la superficie del polímero.

- El crecimiento del microorganismo utilizando la superficie del polímero como fuente de carbono.
- La degradación primaria del polímero
- Mineralización del polímero.

Cabe resaltar que los microorganismos pueden atacar la superficie, si la superficie es hidrofílica, por ello el polipropileno que solo tiene grupos CH₂ tiene una superficie hidrofóbica. Inicialmente la degradación química y física principalmente generan lideran la inserción de grupos hidrofílicos disminuyendo la energía de la superficie [20, 58, 59]. Es por ello, que diversos trabajos han buscado mediante diferentes medio físicos como los pretratamientos con: luz ultravioleta [60], calor[61], fuerzas mecánicas como el ultrasonido [62] con el fin de incrementar la producción de estos grupos hidrofílicos y acelerar la degradación de los polímeros sintéticos.

Así mismo, existen diversas estrategias para evaluar la degradabilidad de este tipo de polímeros entre los que se encuentran:

- La determinación de la biomasa (determinación experimental de la velocidad de crecimiento del microorganismo con el polímero como fuente de carbono).
- Determinación de la cantidad de oxígeno utilizada.
- Evaluación de la cantidad de dióxido de carbono.
- Determinación de productos de degradación usando analisis químicos.
- Cambios en la superficie (hidrofilicidad, color, etc).
- Cambios en las propiedades físicas o mecánicas.

2.6.1 Biodegradación del polipropileno

Diversos estudios han reportado la evaluación de la biodegradación del PP, utilizando una gran variedad de microorganismos, entre los que se encuentran los mostrados en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Reportes sobre la biodegradabilidad del polipropileno

Título del artículo	Polímero	Microorganismo	Condiciones	Caracterización	Conclusión
Isotactic Polypropylene biodegradation by microbial community [63]	Polipropileno isotáctico	Comunidad de microorganismos aeróbicos	Medio de cultivo que contiene lactato de sodio y glucosa	IR, NMR, GC-MS.	Los organismos y micelios se adaptaron al polipropileno y pueden degradarlo.

UV-Irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers [64]	Copolímero Etileno-propileno	Especies de hongos	Composteo y cultivos ambientales	FTIR, SEM, Viscosidad	La viscosidad decrece e incrementa los grupos hidroxilo y carbonilo en el infrarrojo.
Biodegradation of γ -sterilised biomedical polyolefins [65]	Polipropileno isotáctico	Especies de hongos	Composteo y cultivos ambientales	FTIR, SEM, Viscosidad	La viscosidad decrece y se observa un increment en la ruptura de la cadena.

Otros estudios además de evaluar la degradabilidad del polipropileno, han evaluado el impacto que tiene sobre su degradabilidad el mezclar el polipropileno con algunos polímeros naturales, como lo muestra la tabla 2.2

Tabla 2.2 Reportes sobre la biodegradabilidad de copolímeros de polipropileno

Título del artículo	Polímero	Microorganismo	Condiciones	Caracterización	Conclusión
Calorimetric & thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch based materials aged in soil [66]	Polipropileno /Almidón	Microorganismos del suelo	Prueba directa en suelo	DSC y TGA.	La biodegradación no afecta la estabilidad térmica, sin embargo la fotoxidación decrece la estabilidad térmica de la muestra.
Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene /cellulose compositions [67]	Polipropileno /celulosa	Microorganismos del suelo	Composteo en suelo	FTIR, SEM, pruebas de tracción	Cambio significativos en la superficie y en las propiedades mecánicas.
Mechanical behavior of biodegradable polyolefins [68]	HDPE/PP	Microorganismos del suelo	Prueba directa en suelo	DMM, Viscoelasticidad y DSC	Se da un cambio significativo en el comportamiento mecánico
Structure & properties of degradable polyolefin-starch blends [69]	Polyolefin-starch	<i>Phanerochaete Chrysosporium</i>	Cultivo líquido y prueba en suelo	Tensión DMTA, GPC, Viscosidad intrínseca, FTIR y microscopía óptica	Incrementa la susceptibilidad de la poliolefina a la biodegradación
Enzymatic degradation of PCL/PP plastics containing polycaprolactone [70]	PCL/PP	<i>Rhizopus arrhizus lipase</i>	Condiciones enzimáticas	SEM y espectrometría	El PCL mantiene su degradabilidad a pesar del contenido de PP
Thermal degradation of polypropylene /starch with enhanced biodegradation [71]	Materiales de polipropileno / almidón	Microorganismos del suelo	Prueba directa en suelo	TGA, FTIR	Se observa una mayor biodegradabilidad de los materiales con mayor cantidad de almidón
Characterization by thermal analysis of HDPE/PP blends with enhanced biodegradation [72]	Mezcla de HDPE/PP con aditivos biodegradables	Microorganismos del suelo	Prueba directa en suelo	TG, DSC y espectroscopía mecánica dinámica	Los aditivos afectan de manera importante la biodegradabilidad de los polímeros.

De acuerdo con lo reportado, los polímeros pretratados degradan más fácilmente que los polímeros sin tratamiento, modificación o mezcla. Los polímeros, degradan más fácilmente con mezclados con polisacaridos como el almidón o la celulosa. La hidrofiliidad de la superficie y la adición de surfactantes muestran un rol importante en la formación de la

biopelícula, que es prerequisite para su degradación. La degradación se observa en la disminución en el peso molecular, fuerza de tensión y viscosidad, la formación de nuevos grupos funcionales como carbonilos, hidroxilo. Es por ello que, basados en lo anterior se puede concluir que para incrementar la biodegradabilidad de los polímeros plásticos como el polipropileno es necesario someter a estos a procesos como:

1. Modificar el polímero para darle utilidad microbiológica mediante:
 - La adición de polímeros naturales o prooxidantes al PP; modificar el polímero mediante proteínas hidrolizadas y el pretratamiento del polímero.
2. Modificar las condiciones del microorganismo para mejorar su metabolismo:
 - Modificando la composición del medio de cultivo; modificar genéticamente el microorganismo.
3. Sobre expresar y purificar las enzimas que son responsables de la degradación, cabe destacar que los puntos 2 y 3 requieren del entendimiento del mecanismo de degradación en los polímeros.

Es por ello, que en el presente trabajo se realizó la modificación de una membrana de polipropileno con polímeros naturales con el fin de evaluar su degradabilidad con medios físicos, químicos y microbiológicos.

.

.

3. Hipótesis

Las propiedades mecánicas y la degradación de la membrana de polipropileno mejoraran al realizarse su modificación con monómeros naturales (aceite de soya, almidón, celulosa y quitosano).

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Modificar una membrana de polipropileno con monómeros naturales para poder llevar a cabo su degradación mediante hongos ligninolíticos.

4.2 Objetivos específicos

- Modificar una membrana de polipropileno con 4 monómeros naturales como almidón, celulosa, quitosano y aceite de soya.
- Llevar a cabo la caracterización de cada una de las membranas modificadas a través de las técnicas de BET, MEB, UV-Vis de reflectancia difusa y TF-IR-ATR, Difracción de rayos “x” y termogravimetría.
- Evaluar sus características mecánicas, así como sus propiedades fisicoquímicas en comparación con la membrana no modificada.
- Evaluar la degradación de las membranas modificadas con los 4 monómeros naturales por los hongos ligninolíticos

5. Descripción metodológica

En esta sección se mostraran los diferentes estudios y análisis que se llevaron a cabo durante la realización de este proyecto. En primer lugar se describe la parte teórica de las técnicas con las cuales fueron caracterizadas las membranas tanto modificadas como sin modificar.

Posteriormente se observara la descripción metodológica de la modificación, caracterización y evaluación de la degradabilidad de la membrana por diferentes métodos.

5.1 Técnicas de caracterización de la superficie de la membrana

Ya que las propiedades de la superficie de las membranas son muy importantes para su aplicación práctica, es de suma importancia hacer una caracterización adecuada de las mismas. Es bien conocido que los aspectos que controlan las características y aplicabilidad de la superficie de la membrana pueden incluir, la composición química, la morfología y topografía, humectabilidad y la biocompatibilidad.

Es por ello, que para conocer todas estas características en el presente apartado se hace una revisión de técnicas analíticas como; espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-ATR), Difracción de rayos “x”, microscopia electrónica de barrido (MEB), acoplado a espectroscopia dispersiva de rayos “x” (EDS), análisis elemental por combustión, medición de ángulo de contacto, hinchamiento, microscopia de fuerza atómica (AFM) y pruebas mecánicas de tracción.

5.1.1 Composición química

En la mayoría de los casos, el análisis de la composición química de la superficie de las membranas es necesario. Por ejemplo, cuando se quiere conocer los diferentes cambios químicos de la superficie antes y después de los procesos de modificación. Así como, conocer si en realidad la modificación se debió a un cambio químico o únicamente a un cambio físico en la superficie de la membrana. Dentro de las diversas técnicas analíticas para realizar el análisis de la composición química de la superficie de la membrana encontramos al FTIR-ATR, EDS, análisis elemental por combustión.

5.1.1.1 Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier

Espectroscopia de FTIR se basa en la interacción de la radiación infrarrojos (IR) con un material, en el que se analizan las vibraciones moleculares. Imagínese átomos como masas unidas por enlaces con propiedades únicas. Algunos átomos tienen una gran masa, y otros tienen una pequeña masa; algunos enlaces están rígidos, y otros se deforman con facilidad. Cuando las moléculas están expuestas a rayos infrarrojos (IR), la radiación es absorbida en las frecuencias que coinciden con los modos fundamentales de vibración de las moléculas, con la restricción adicional de que se produce la absorción sólo para esas vibraciones que inducen dipolos oscilantes perpendiculares a la superficie. FTIR muestran espectros de picos correspondientes a las frecuencias en las que se absorbe la radiación. Dado que los grupos de átomos tienen modos fundamentales únicos de vibración, los picos en un espectro FTIR representan enlaces químicos específicos y grupos funcionales químicos; cada espectro es una "huella dactilar" para ese material [73, 74].

5.1.1.2 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos “x” (EDS)

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos “X” (EDS) es una técnica de microanálisis químico, que se aplica a menudo en combinación con un microscopio electrónico de barrido (MEB). Como sabemos, cuando un haz de electrones de alta energía se centra en una muestra, los electrones son absorbidos o dispersados por la muestra, y los electrones secundarios, electrones Auger, rayos “X” y electrones retrodispersados característicos son emitidos por la muestra durante el bombardeo (Figura 5.1). Para un SEM, las imágenes se construyen a partir de los electrones secundarios emitidos; mientras que la técnica EDS utiliza los rayos X característicos.

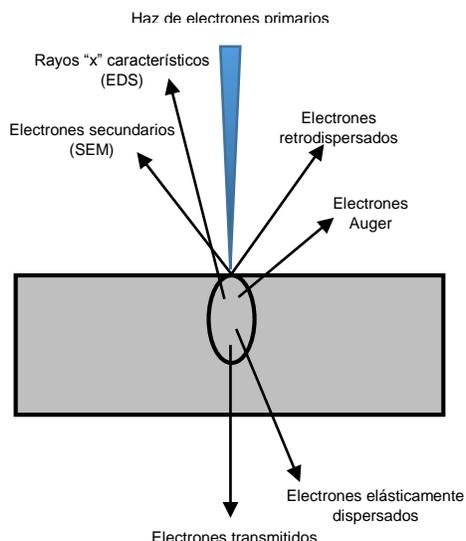


Figura 5.1 Interacciones del haz de electrones y muestra generando una gran variedad de señales

En el espectro EDS la intensidad de los rayos “x” es usualmente graficado contra la energía. Estos espectros se componen de varios picos en forma de Gaussiana característico de los elementos presentes. La mayoría de los elementos químicos pueden ser identificados por EDS. El único límite es si el tipo particular de ventana del detector registra de rayos X blandos de los elementos [75].

5.1.1.3 Análisis elemental por combustión

El análisis elemental es probablemente el método más fundamental e inequívoca de la determinación de la composición de muchos polímeros. Cuando el polímero es un copolímero de dos componentes que difieren apreciablemente en proporciones de carbono-hidrógeno, los análisis de carbono y de hidrógeno por combustión pueden ser usados para determinar las cantidades relativas de los dos componentes. Es quizás el único método que es completamente libre de posibles efectos estructurales [76].

5.1.2 Morfología de la superficie de las membranas

Para materiales poliméricos el término morfología se puede definir como la forma y la organización de una escala de tamaño por encima de la disposición atómica pero menor que el tamaño y la forma de la muestra. Para las membranas del primer aspecto importante de la morfología y la microestructura es el tamaño, la forma, la cantidad de poros (si son visibles), que desempeñan papeles importantes en el rendimiento de la membrana.

Para estudiar la morfología de la superficie y la microestructura de una membrana de polímero, diversas técnicas de caracterización están disponibles, tales como difracción de rayos X, dispersión de neutrones y la tecnología de microscopía. De todas estas tecnologías, microscopía ofrece los métodos más convenientes y de gran alcance.

5.1.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El MEB es la técnica más utilizada en la caracterización de la superficie de las membranas. Esta técnica está basada en la interacción de un haz de electrones con la muestra para poder obtener las diferentes imágenes. Estas interacciones pueden incluir: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones transmitidos y rayos “x” característicos.

Cada sistema MEB contiene un cañón de electrones para suministrar el haz de electrones, una serie de lentes condensadoras para manipular la trayectoria del haz de electrones, algunas bobinas de exploración para el control de la exploración, una cámara de muestra para mantener la muestra, y un conjunto de detectores para recoger la señal (ver Figura 5.2). El haz de electrones se genera y se acelera por la pistola de electrones como un haz divergente, reconverge y enfocada por lentes condensadoras, y finalmente se convierte en un barrido del haz a través de la muestra. Cada tipo de partícula y onda electromagnética puede ser una señal de potencial disponible para formar la imagen.

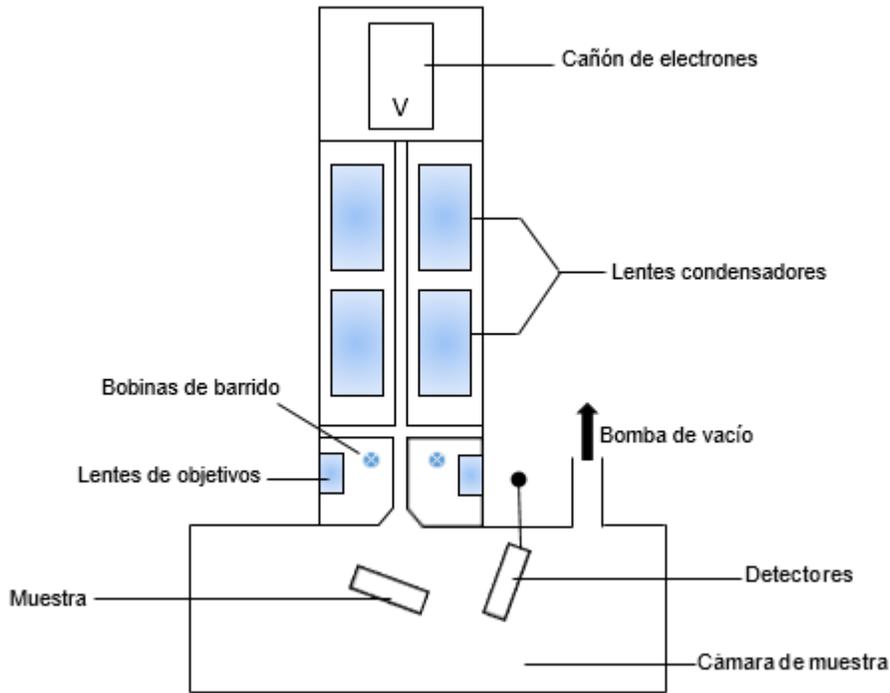


Figura 5.2 Configuración básica del microscopio electrónico de barrido

5.1.2.2 Difracción de rayos “x”

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Es conveniente recordar dos hechos:

- a) El haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanares.
- b) El ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre 2θ . Este se denomina ángulo de difracción y es éste el que habitualmente se mide experimentalmente.

La dispersión de los rayos “x” por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es por tanto proporcional al número de e^- que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por $2 e^-$ origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los e^- en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ . También cabe señalar que para un ángulo θ dado la intensidad neta disminuye al disminuir λ ya que la diferencia de fase XY origina un mayor grado de cancelación para una λ más pequeña, de ahí que los factores de dispersión se tabulen frente a $(\text{Sen } \theta / \lambda)$.

La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas.

5.1.3 Humectabilidad de la superficie de la membrana

La difusión de líquidos sobre superficies sólidas es una ocurrencia diaria rutina. El estudio de la humectabilidad de superficies de polímeros es de gran importancia debido las aplicaciones de polímeros para diversos usos industriales y, por ejemplo, en la elección de recubrimiento. La humectabilidad de una superficie de la membrana es también claramente importante. Por un lado, diversos procesos de membrana requieren membrana materiales con diferentes grados de humectabilidad.

5.1.3.1 Ángulo de contacto

El parámetro básico para la humectación de líquido de una superficie sólida es el ángulo de contacto como se define en Figura 5.3 para una gota sésil. Está formado por una tangente al líquido en el aire/líquido/sólido línea aérea de contacto y una línea a través de la base del

líquido caer donde entra en contacto el sólido. Medidas del ángulo de contacto se pueden utilizar para evaluar los cambios en las características de humectación de una superficie para indicar cambios en humectabilidad de la superficie. La información que se obtiene en gran medida depende de la interpretación del ángulo de contacto en términos de la ecuación de Young:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Donde: γ_L , es la tensión interfacial líquido-vapor; γ_S , tensión interfacial sólido-vapor; γ_{SL} , tensión interfacial sólido líquido y θ medición del ángulo con respecto a la superficie.

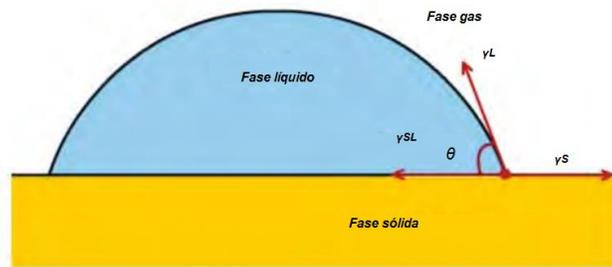


Figura 5.3 Perfil de la gota mostrando tensiones superficiales que actúan en las tres líneas de fase de contacto

Varios supuestos están involucrados en la definición de la ecuación de Young, que incluyen el hecho de que la capilaridad y la gravedad pueden ser ignoradas y que la superficie sólida es nivelada y plana. Es obvio que algunos materiales reales cumplen todos estos requisitos plenamente y de forma simultánea. No obstante, las mediciones del ángulo de contacto se pueden utilizar para obtener información significativa de la superficie. La energía superficial es la combinación de dispersión (no polar) y la energía polar [77].

Se han propuesto diferentes tipos de ángulos de contacto y pueden ser divididos en el ángulo de contacto estático y el ángulo de contacto dinámico. En el caso de una determinación

estática el ángulo de contacto de una gota con una interfaz inmóvil sólido/líquido/ gas se determina microscópicamente (gota).

Muchos factores pueden influir en el ángulo de contacto en una superficie de la membrana, que incluyen la heterogeneidad de la superficie, rugosidad de la superficie, el volumen de líquido reducido, tiempo de medición, medición de temperatura, contaminación de la superficie y otros [77].

5.1.3.2 Hinchamiento

El fenómeno de hinchamiento se asocia con la hidratación de los materiales, Sin embargo, no todos los materiales se hinchan cuando se hidratan. Las diferencias en las características de hinchamiento de diferentes materiales pueden estar relacionadas con su composición química, al tipo y grado de sustituciones en su estructura, así como a la cantidad y la naturaleza de sus grupos funcionales.

Las moléculas de agua pueden estar orientadas en la superficie como resultado de las propiedades eléctricas del líquido y la superficie. El agua también puede ser adsorbida debido a efectos osmóticos. El primer proceso se asocia con la liberación de una cantidad apreciable de calor y se denomina por ellos simplemente "hidratación". El tipo osmótica de hidratación no tiene lugar con la liberación de calor cuantificable.

Es por ello que, el equilibrio de la absorción de agua se lleva a cabo sumergiendo los materiales en agua desionizada a diferentes periodos de tiempo, el exceso de agua en la superficie se remueve con papel filtro, se pesa y se determina el porcentaje de hinchamiento con la siguiente fórmula:

$$Swelling = \frac{(W_s - W_i)}{W_i} \times 100$$

Dónde: W_s peso de la membrana hinchada y W_i peso inicial de la membrana seca.

5.1.4 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa de temperatura puede ser mantener a temperatura constante (isotérmico), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotérmico), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂.

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción; mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. [78].

5.1.4.1 Escaneo diferencial calorimétrico acoplado a la termogravimetría (DSC)

TG-DSC simultáneos son las técnicas de uso más extendido dentro de las técnicas simultáneas debido a su naturaleza complementaria. La TG permite estudiar procesos que llevan asociada una variación en el peso de la muestra mientras que DSC es más versátil y puede detectar cualquier proceso en el que se produce un cambio de energía. Por otra parte la TG proporciona resultados que son intrínsecamente cuantitativos mientras que el DSC requiere una calibración cuidadosa para poder obtener datos cuantitativos. Por último, los resultados obtenidos por DSC son mucho más dependientes de las condiciones experimentales que la TG. La línea base del equipo va a reflejar cambios en la capacidad calorífica de la muestra y se va a ver influida por cambios en la disposición de la muestra en el crisol (por fusión, burbujeo o sinterización por ejemplo) [78].

5.2 Modificación de la membrana de polipropileno (MPP)

5.2.1 Evaluación de los iniciadores fotoradicalarios

Como primer punto en esta investigación se evaluaron distintos fotoiniciadores de radicales libres, para encontrar el adecuado para llevar a cabo la modificación de la MPP.

Para lo cual, se preparó divinilbenceno (DVB) al 1 % en solución de diclorometano, además de una solución de dimetilacetamida (DMAA) al 1% y soluciones de quitosano al 1% en ácido acético al 2 %.

Así mismo, se llevó a cabo la preparación de soluciones de ácido acrílico en relaciones volumen de ácido acrílico-volumen de agua de 1:1, 1:2 y 1:4 además de benzofenona en concentraciones de 0.2 M, 0.1 M y 0.05 M.

Para su modificación las MPP se cortaron en cuadros 1 x 1 cm; fueron impregnadas con los distintos iniciadores fotoradicalarios como se muestra en la tabla 1 y quitosano. Posteriormente, las membranas ya impregnadas fueron colocadas entre dos placas de vidrio y se sometieron a rodillos de presión con el fin de eliminar las burbujas de aire que pudieran quedar en la superficie de la MPP, por último, se colocaron en una cámara de fotopolimerización y se sometieron a 12 h de irradiación a una longitud de onda de 300 nm, para garantizar la modificación de la MPP.

Tabla 5.1. Evaluación de distintos fotoiniciadores radicalarios

Iniciador radicalario
Sin fotoiniciador
DVB
DVB + DMAA
Benzofenona
Benzofenona + Ácido Acrílico

Al finalizar el periodo de irradiación, las membranas ya modificadas fueron lavadas en acetona con el fin de remover el polímero natural que no se injerto, las membranas injertadas se secaron a vacío hasta peso constante. Por último, el grado de injerto se calculó a partir de

la ecuación: $\% Dg = (W1-W0) / (W0) \times 100$, donde W0 y W1 son la masa de la membrana sin modificar y la membrana injertado, respectivamente.

Al finalizar tanto la modificación como el lavado de las membranas, estas fueron caracterizadas por FT-IR ATR.

5.2.2 Evaluación del tiempo de fotopolimerización

Para la evaluación de los tiempos de irradiación las MPP fueron preparadas de acuerdo con lo establecido en el punto 2.1.1, estableciéndose tiempos de irradiación de 1, 2, 3, 4, 8 y 12 horas. Por último, el grado de injerto se calculó a partir de la ecuación: $\% Dg = (W1-W0) / (W0) \times 100$, donde W0 y W1 son la masa de la membrana sin modificar y la membrana injertado, respectivamente.

5.2.3 Evaluación de la concentración de polímero natural

La evaluación de la concentración se llevó a cabo mediante la preparación de soluciones en concentraciones de 0.25 %, 0.5 %, 1.0 % y 2.0 % de almidón de papa en agua desionizada, celulosa en ácido fosfórico concentrado y quitosano en una solución de ácido acético al 2 %.

Las membranas se modificaron de acuerdo con lo establecido en el punto 2.1.1, sin embargo, estas membranas modificadas fueron lavadas mediante Soxhlet con acetona como disolvente durante un periodo de tiempo de 24 h con el fin de remover el polímero que no se injertó en la superficie de la membrana, posteriormente, se secaron hasta peso constante se obtuvo el % de injerto y se caracterizaron por FT-IR ATR y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

5.3 Caracterización de las membranas modificadas

Las membranas modificadas se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas, con el fin de conocer la composición química, la morfología, la cristalinidad, las propiedades térmicas, propiedades mecánicas y la humectabilidad de la membrana tanto antes como después de la modificación.

5.3.1 Espectrofotometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Se analizaron las MPP antes y después de modificadas, para determinar los grupos funcionales presentes y determinar si existió un cambio químico en la superficie de las MPP. Esta prueba se llevó a cabo usando un espectrofotómetro de la marca Bruker modelo TENSOR27 con un ATR como accesorio de la marca Bruker modelo Platino.

Posterior a este análisis, se evaluaron los grupos funcionales injertados sobre la superficie de la MPP, comparando con las muestras analizadas antes de la modificación.

5.3.1.2 Análisis elemental por combustión

Las muestras de las membranas modificadas se llevaron a combustión en un equipo de Elementar de la marca VarioMICRO, para ello se pesaron entre 1-5 mg de muestra de membrana. Posterior a la combustión fueron contabilizados los porcentajes de los gases producidos por la membrana.

5.3.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En el caso de las membranas poliméricas, la morfología juega un papel muy importante, debido principalmente a que permite determinar tanto la estructura, el tamaño como la cantidad y tamaño de poros que son los factores determinantes en su desempeño [77].

La morfología de la superficie de las MPP se llevó a cabo mediante el análisis de las muestras por MEB en un equipo JEOL modelo JSM-6510LV. La preparación de las muestras consistió en un secado a peso constante, para posteriormente recubrir su superficie con oro en un equipo Sputtering

con el fin de evitar daño en la muestra además de incrementar su conductividad y obtener imágenes con una mayor claridad.

Las muestras ya recubiertas fueron observadas mediante la técnica de electrones secundarios con un aumento de 10 000 x, se observaron muestras antes y después de la modificación.

5.3.1.4 Cristalinidad mediante difracción de rayos “x” (DRx)

La difracción de rayos-X constituye uno de los métodos más ampliamente utilizado en el estudio y resolución de estructuras cristalinas de polímeros. En el caso de este trabajo de investigación se ha utilizado para evaluar, cualitativamente, el grado de cristalinidad de las muestras y con ello determinar las diferencias entre la cristalinidad de las muestras antes y después de la modificación.

Para ello, los patrones de difracción fueron obtenidos usando un equipo de las marca Bruker D8 Advance, Cu- α a 1.5404 \AA en 2θ $5\text{--}60^\circ$ a una intensidad de 30 kV y 20 mA, las MPP fueron analizadas en un sistema a temperatura ambiente.

5.3.1.5 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TG y DSC)

El estudio de las propiedades térmicas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG) en un equipo analizador térmico de la marca Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter.

El análisis se llevó a cabo en un rango de temperatura de 20 a $560 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento lineal de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo una atmosfera de nitrógeno con flujo de $20 \text{ mL}/\text{min}$, en crisoles de aluminio de 6 mm de diámetro.

Previo al análisis de cada muestra, se corrió el blanco respectivo con el crisol vacío. Posteriormente, en una microbalanza Mettler Toledo modelo XP6 se pesó entre 1 y 2 mg de muestra, se aseguró que la muestra estuviera en contacto con el fondo del crisol, con el fin de evitar variaciones indeseables en los resultados. Las condiciones de análisis de las muestras fueron las mismas que para los blancos respectivos, permitiendo con esto la

corrección de los resultados por el blanco. Por último, la curva de TGA fue construida a partir del algoritmo de Savitzky-Golay.

5.3.1.6 Propiedades mecánicas (pruebas de tracción)

Para estas pruebas de tracción las MPP fueron cortadas en forma de probetas de un tamaño de 4 x 1 cm de forma homogénea, ya que, de lo contrario la medición de las pruebas de tracción pudiera presentar variabilidad, debido a la dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al área.

Las propiedades mecánicas, incluyendo resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura se ensayaron a temperatura ambiente. El equipo analizador dinámico mecánico de la marca TA Instruments modelo Q800 se encuentra equipado con software que se programó con una rampa de tensión de 3 N/min con un máximo de 18 N. En este sistema los diferentes parámetros mecánicos se calcularon directamente mediante el software.

5.3.1.7 Pruebas de humectabilidad

Los estudios de humectabilidad de la superficie de los polímeros son de gran importancia porque de estas dependen la mayoría de las aplicaciones de los polímeros. Principalmente, en las membranas es de suma importancia ya que muchos de los procesos en los cuales son utilizadas requieren de diferentes grados de humectabilidad de la superficie de la membrana [77].

Las pruebas de humectabilidad consistieron en la realización de pruebas de hinchamiento y de ángulo de contacto, ambas pruebas fueron realizadas con agua desionizada.

Para la determinación del equilibrio de agua absorbida (prueba de hinchamiento) las membranas se cortaron en dimensiones de 1 x 1 cm, posteriormente las MPP se pesaron y se sumergieron en agua desionizada por periodos de tiempo determinado. El exceso de agua en la superficie de cada una de las MPP fue retirado con papel filtro, para por último registrar el peso de cada una de las MPP tanto modificadas como sin modificar.

La medición del ángulo de contacto de la superficie de los materiales poliméricos indica sus cambios en la hidrofiliidad o humectabilidad.

La medición del ángulo de contacto se llevó a cabo colocando una gota de agua desionizada 10 μL en la superficie de la membrana, se tomó la medición del punto tangente de la gota con referencia a la superficie de la MPP como se muestra en la figura 2.1.

5.4 Degradación de la membrana de polipropileno

Ya establecidos los parámetros ideales para la modificación de las MPP y caracterizadas cada una de las MPP se llevó a cabo la degradación de estas por métodos físico-químicos y biológicos.

5.4.1 Degradación de la membrana de polipropileno por método físico-químico

La prueba de degradación ultrasónica fue llevada a cabo en tubo de ensayo con dimensiones de 15 x 200 usando 5 ml de soluciones al 10% de HCl e NaOH (para analizar el impacto del pH en el proceso de degradación) y agua desionizada. La prueba de degradación se realizó en un baño ultrasónico mecánico Branson modelo 1510, con una frecuencia de 42 khz y una temperatura de 30 °C. Después de 24 h de tratamiento las MPP fueron removidas del baño, se secaron hasta peso constante y se caracterizaron por las mismas técnicas que las membranas antes del tratamiento por ultrasonido con excepción de las pruebas de humectabilidad.

5.4.2 Degradación de la membrana de polipropileno por método biológico

La evaluación de la biodegradabilidad de las MPP se realizó con un hongo ligninolítico (*Phanerochaete chrysosporium*); para una mayor facilidad de manejo y debido a que este tipo de especies se han presentado como una excelente alternativa para el tratamiento de una gran variedad de contaminantes recalcitrantes, lo anterior fue planeado en tres etapas que fueron:

- La preparación y acondicionamiento del hongo
- Prueba de degradación de la MPP en medio sólido
- Prueba de degradación de la MPP en medio líquido

Preparación del hongo *Phanerochaete chrysosporium*

El hongo se acondicionó mediante su siembra en medio PDA para asegurar su crecimiento; para este acondicionamiento se inoculo aproximadamente 1cm² de micelio por caja Petri y se llevó a incubación durante un periodo de 7 días a una temperatura de 28 °C en completa oscuridad.

Prueba de biodegradación en medio sólido.

La prueba de biodegradación se realizó en cajas Petri con agar extracto de malta al 3 %, con el fin de garantizar la producción de enzimas por parte del hongo *Phanerochaete chrysosporium*. En cada caja se colocó un trozo de membrana de polipropileno modificada con aceite de soya epoxidado acrilatado (MPPAESO) previamente pesado y esterilizado posteriormente se inoculó con aproximadamente 1 cm² de micelio crecido en PDA de cada una de las cepas. Las cajas se incubaron a 28°C durante 90 días, haciendo observaciones cada 30 días. Al final del periodo de incubación las membranas fueron lavadas con una solución de agua desionizada para posteriormente ser sometidas a un lavado soxleth con alcohol etílico como solvente durante un periodo de tiempo de 24hrs, con el fin de garantizar la eliminación del micelio que pudiera quedar adherido a la MPPAESO degradada (MPPAESOD), por último se secó en alto vacío durante un periodo de tiempo de 1 h o hasta llegar a peso constante. La prueba se realizó con un blanco el cual consto de una muestra de MPP inoculada con el hongo.

Prueba de biodegradación en medio líquido.

La MPP modificada y no modificadas se cortó en secciones de 1 x 5 cm y se colocó en tubos de ensayo de dimensiones de 15 x 150. El medio de cultivo fue medio Kirk el cual se preparó a partir de la siguiente composición:

Tabla VI.2 Composición de medio líquido Kirk

Componente	Concentración (Peso/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.75 g
Glucosa	20 g
NaH ₂ PO ₄	1.0 g
MgSO ₄ .7 H ₂ O	0.5 g
ZnSO ₄	10 µg
CuSO ₄	20 µg
CaCl ₂	100 µg
FeSO ₄	100 µg
MgSO ₄	10 µg

Ya preparado el medio Kirk, se colocaron 5 mL de medio de cultivo en los tubos que ya contenían las MPP, posteriormente se esterilizaron los tubos con el fin de garantizar la no contaminación por posibles impurezas contenidas en la superficie de las MPP. Posteriormente, los tubos ya estériles fueron inoculados con 1 mL de pre inculo preparado 24 h antes de la inoculación.

Las MPP ya inoculadas fueron incubadas en un baño de agitación con una temperatura de 32 °C, a 100 RPM en completa oscuridad, durante un periodo de tiempo de 2 meses. Al finalizar este periodo de incubación las MPP se caracterizaron solo por FTIR-ATR.

Así mismo, se llevó a cabo la variación de composición de la fuente de nitrógeno con el fin de evaluar su impacto en la degradación por parte del hongo a las MPP. La variación en las composiciones se llevó a cabo en 0.5, 1, 2 y 4 veces la concentración sobre la base del medio Kirk para la fuente de nitrógeno.

5.4.3 Degradación de la membrana de polipropileno por método ultrasónico-biológico

Por último, se llevó a cabo la degradación de las MPP mediante el método combinado entre el método ultrasónico y el método biológico. La preparación de las muestras para este análisis se realizó de acuerdo a lo establecido en el punto 2.3.1, garantizando en todo momento la no contaminación de las membranas inoculadas.

Posterior a la inoculación, las muestras se dejaron en incubación en un baño de agitación para su acondicionamiento a una temperatura de 32 °C durante un periodo de 7 días. Al finalizar este periodo las muestras se colocaron en un baño ultrasónico y fueron sonicadas con una frecuencia máxima de 42 kHz en periodos de 2 h diarias, esto para evitar la muerte del hongo, además de garantizar la estabilidad de la temperatura en un rango de entre 28-35 °C temperatura en la cual el hongo *Phanerochaete chrysosporium*, encuentra las mejores condiciones para la producción de sus enzimas.

Posterior a 24 h de sonicación, las muestras se esterilizaron mediante un lavado con Soxhlet utilizando Etanol como disolvente durante un periodo de 24 h, al finalizar el lavado las MPP ya degradadas se secaron hasta peso constante. Las MPP a peso constante fueron caracterizadas por las mismas técnicas analíticas con las que caracterizaron las membranas modificadas.

6. RESULTADOS

La sección de resultados constara de dos parte; la primera parte describirá los resultados generales obtenidos durante la realización de la investigación que no fueron publicados en los artículos, y la segunda parte constara de los artículos enviados para su publicación artículo “Evaluación de la degradación de polipropileno mediante tratamiento biológico-ultrasónico” aceptado en la Revista Mexicana de Ingeniería Química, así como el artículo "Synthesis and characterization of three new membranes modified with polysaccharides by UV radiation induced grafting copolymerization" enviado al Journal of Carbohydrate Polymers.

6.1 Modificación de la membrana de polipropileno

En concreto, la metodología de modificación de las membranas de PP se reportó en el artículo Synthesis and characterization of three new membranes modified with polysaccharides by UV radiation induced grafting copolymerization, sin embargo para tener esta metodología se llevaron a cabo diversos análisis de los cuales los resultados se muestran a continuación.

6.1.1 Evaluación de los iniciadores fotoradicalarios

Las membranas modificadas utilizando como fotoiniciador radicalario al DVB presentaron características tanto físicas como mecánicas muy pobres, además de quedar una capa quebradiza sobre la superficie de la membrana polimérica.

En cuanto al infrarrojo se observa la presencia de las bandas perteneciente a los polímero injertados sobre la superficie de la membrana, sin embargo, las bandas pertenecientes al polipropileno ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$, 1435 y 1365 cm^{-1}) desaparecen, indicando la formación de una capa externa sobre la superficie de la membrana de polipropileno (Figura 6.1).

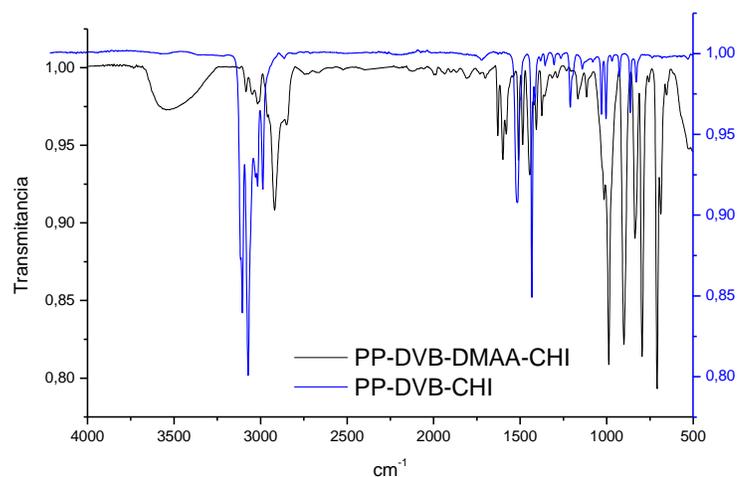


Figura 6.1 Infrarrojos de prueba con divinil benceno (DVB) y divinil benceno con dimetilacetamida (DVB-DMAA)

Posterior a las pruebas con divinil benceno se llevó a cabo una prueba con benzofenona como fotoiniciador radicalario además de realizarse una prueba con benzofenona y ácido acrílico obteniendo los espectros infrarrojos mostrados en la figura 6.2.

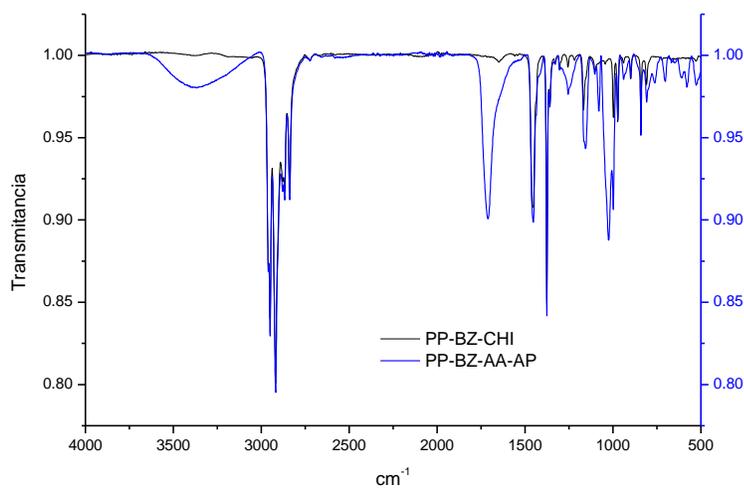


Figura 6.2 Espectros infrarrojos de modificación con benzofenona (BZ) y benzofenona-ácido acrílico (BZ-AA)

6.1.2 Evaluación del tiempo de fotopolimerización

La determinación del tiempo ideal de fotopolimerización con benzofenona y ácido acrílico, se llevó a cabo evaluando el grado de injerto para cada uno de los tiempos de irradiación establecidos en la metodología, para cada polímero y concentración evaluada de los polímeros.

Tabla 6.1 Porcentaje de injerto con respecto a la concentración de polímeros y tiempo de fotopolimerización para almidón de papa

Concentración \ Tiempo (h)	0.25	0.5	1.0	2.0
1	15	21	78	105
2	142	205	182	177
3	225	200	314	388
4	240	261	366	370
8	242	260	348	367
12	236	256	362	345

Tabla 6.2 Porcentaje de injerto con respecto a la concentración de polímeros y tiempo de fotopolimerización para celulosa

Concentración \ Tiempo (h)	0.25	0.5	1.0	2.0
1	26	63	37.5	26
2	44	61	66	60
3	63	86	78	100
4	38	90	140	88
8	43	92	128	97
12	36	84	120	90

Tabla 6.3 Porcentaje de injerto con respecto a la concentración de polímeros y tiempo de fotopolimerización para quitosano

Concentración \ Tiempo (h)	0.25	0.5	1.0	2.0
1	10	12.5	57.9	154
2	105	55	115	177
3	206	263	214	175
4	230	283	226	188
8	180	275	183	180

6.1.3 Evaluación de la concentración de polímero natural

En cuanto a las pruebas con concentraciones de 0.25%, 0.5%, 1.0% y 2.0% para los polímeros naturales se obtuvieron los siguientes resultados conforme lo presentado en los infrarrojos mostrados a continuación en la figura 6.3.

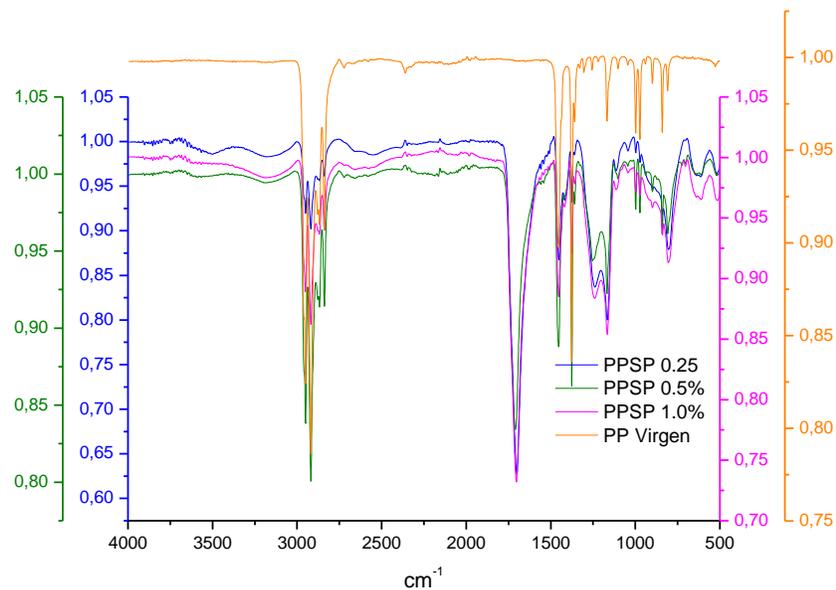


Figura 6.3 Infrarrojos de membranas de Almidón de papa modificadas a diferentes concentraciones.

El comportamiento mostrado en la figura 6.3 fue igual para cada uno de los polímeros injertado en la superficie de la membrana polimérica.

6.2 Caracterización de las membranas modificadas

En esta sección se presentan los resultados de caracterización que no fueron reportados en los artículos enviados.

6.2.1 Microscopia de fuerza atómica

Las imágenes de las membranas de polipropileno modificadas y sin modificar se presentan a continuación:

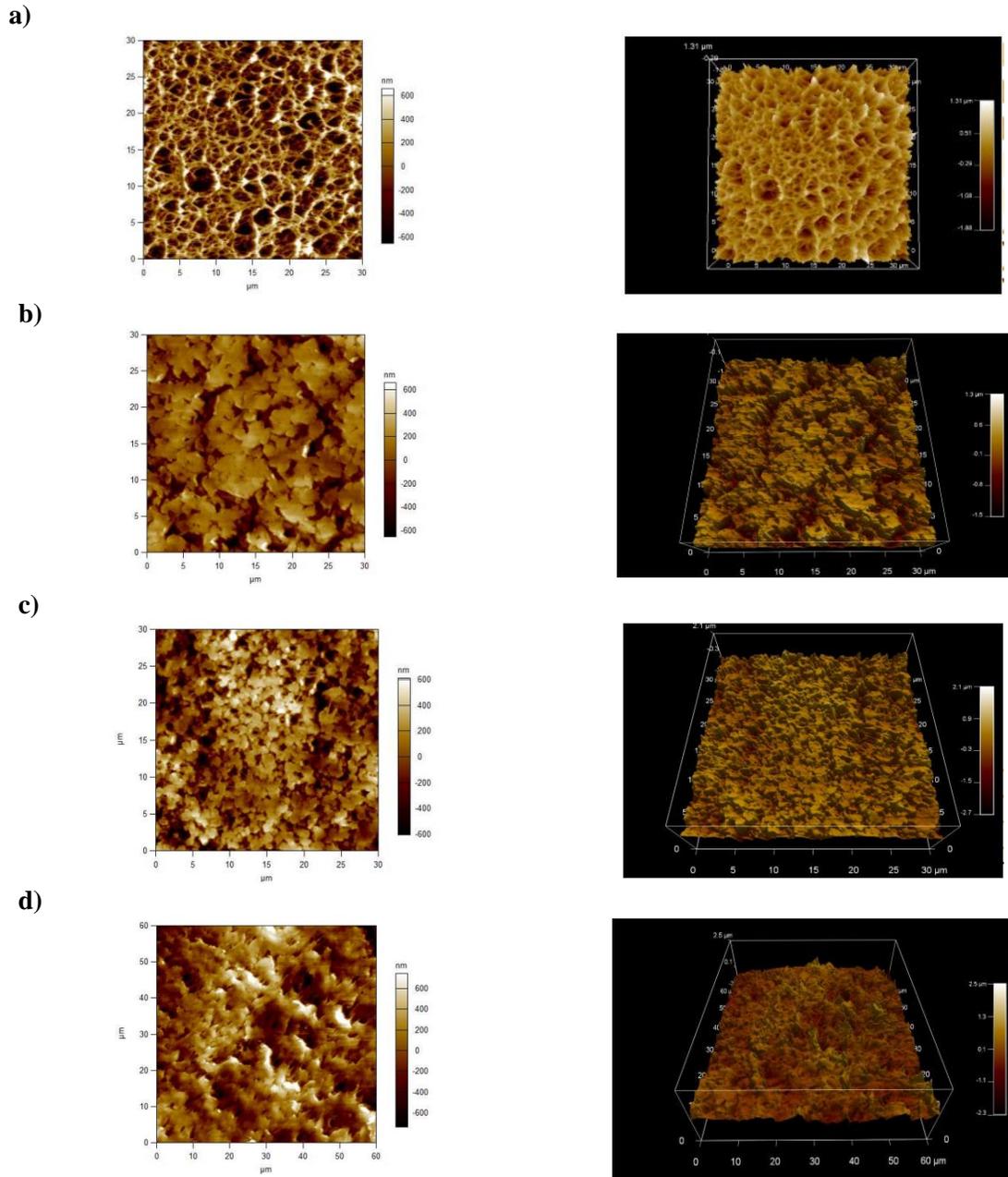


Figura 6.4 Imágenes de AFM de las membranas: a) Polipropileno, b) PP-PS, c) PP-CEL d) PP-QUIT

7. DISCUSIÓN

7.1 Evaluación de fotoiniciadores.

Se evaluaron diferentes fotoiniciadores tales como DVB, DMAA, BPO y Bz. Las membranas de PP utilizando DVB no presento cambios físicos ni químicos; el espectro de infrarrojo corrobora este resultado en la figura 6.1, no hay modificación.

La reacción de fotopolimerización se llevó a cabo con la mezcla DVB-DMAA, sin embargo, la membrana obtuvo un color amarillento además de ser quebradiza; características fisicoquímicas que no son las adecuadas para la aplicación de la membrana de PP. Además de favorecer la homopolimerización del quitosano en la superficie de la membrana de PP, por lo que, de acuerdo con el infrarrojo obtenido de la membrana de PP modificada se observa una disminución importante en las señales características del PP (2915 , 2893 cm^{-1}) e inclusive desaparecen.

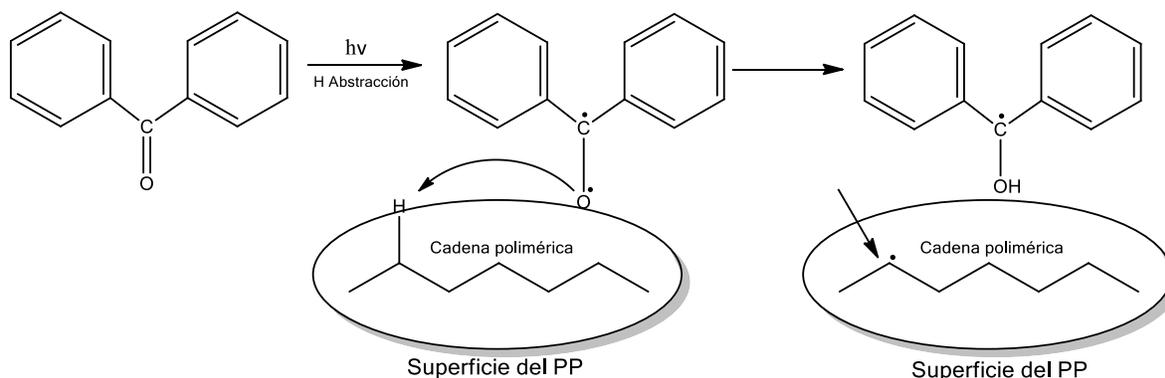
Debido a lo anterior, cabe destacar que para un determinado sustrato de polímero y monómero, el disolvente y el fotoiniciador desempeñar un papel importante en la reacción de injerto [79]. Trabajos como los de Deng y Yang en el 2000 encontraron que estos sustratos tuvieron diferentes comportamientos, debido a la afinidad entre el monómero y el sustrato, la reactividad de los hidrógenos en el sustrato, y la transparencia de las películas la cual afecta la penetración de la radiación ultravioleta a través del material [80].

La modificación de la membrana con el uso de benzofenona como iniciador radicalario reportó resultados favorables; ya que como se puede observar en la figura 6.2 el infrarrojo muestra las bandas características tanto del PP en 2915 , 2893 cm^{-1} en 1453 y 1376 cm^{-1} pertenecientes a los grupos metilo-metileno ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$) del PP, como del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) perteneciente al ácido acrílico injertado en la superficie de la membrana (1705 cm^{-1}) y de los grupos $-\text{OH}$ perteneciente al almidón de papa, que para el caso de la membrana presentada fue el polímero natural injertado.

Lo anterior concuerda con lo obtenido por Deng y Yang, en el cual la polimerización por injerto con benzofenona (BP) como fotoiniciador radicalario mostró la eficacia de injerto más alta, mientras que Antraquinona (AQ), Peroxido de benzoilo (BPO) y 2,2'-azo-bis-

isobutironitrilo (AIBN) no podían iniciar la polimerización de injerto de Acetato de vinilo VCA [38, 80]. Esto es debido a que la BP y sus derivados en un estado de triplete se someten a reacciones de abstracción de hidrógenos en sustratos poliméricos, por consiguiente, proporciona radicales en la superficie capaz de iniciar la polimerización por injerto de manera eficiente.

El esquema 7.1 muestra la reacción de abstracción de la benzofenona en la superficie de un polímero, en donde, la benzofenona es excitada por la acción de la radiación UV necesitando una especie donadora de un hidrogeno para formar un radical libre.



Esquema 7.1 Mecanismo de abstracción del hidrogeno y generación de radicales libres en la superficie de la membrana de PP

Esta abstracción es una manera eficiente y quimio-selectiva, especialmente en el enlace sp^3 σ de C-H, en donde la transformación química es deseable [81], este radical es altamente inestable y tiende a reaccionar con otras especies diferentes, como grupos polares que cambian las propiedades del polímero [41]. Lo anterior es importante, ya que la mayoría de los polímeros son abundantes en enlaces C-H en su superficie [82] que proveen gran densidad de sitios reactivos, además, la gran quimioselectividad de la benzofenona hacia el enlace C-H evita la escisión del enlace C-C de la cadena principal que inducen a menudo la degradación de las propiedades del polímero [83].

7.1 Evaluación del tiempo de fotopolimerización y concentración del polímero natural

Como lo muestra la tabla 6.1, para todos los polímeros evaluados, se pudo observar una relación entre el tiempo de exposición a la radiación UV y el porcentaje de polímero injertado; se observó que a medida que incremento el tiempo de exposición el porcentaje de polímero injertado en la superficie de la membrana de PP fue incrementando. Posterior a este incremento, se observa una disminución en el porcentaje de injerto en la membrana de PP esto puede ser debido principalmente al proceso de policondensación [84].

Esta policondensación es provocada por la disminución en la concentración del polímero a injertar que genera el decremento en la velocidad de polimerización del monómero a injertar en la superficie del sustrato [84], provocando la reducción en el grado de polimerización con respecto al tiempo de irradiación [85]. Además, debido a que el ácido acrílico es uno de los monómeros que polimerizan más rápido bajo la radiación [86, 87]; causa una reducción significativa en el monómero disponible para la reacción de injerto [86].

En cuanto a la concentración del polímero como lo muestran las tablas 6.1, 6.2 y 6.3, el porcentaje de injerto fue incrementando conforme se incrementó la concentración del polímero natural a injertar en todos los casos, sin embargo, al 2 % de concentración del monómero se observa una disminución en el porcentaje de injerto.

Esto puede ser explicado por el hecho de que el incremento de la concentración del monómero, incrementa la probabilidad de las colisiones entre los sitios activos de la superficie de la membrana de PP y el polímero a injertar, lo cual lleva a un aumento en el porcentaje de injerto [83]. Cuanto mayor sea el número de radicales libres, mayor es la transferencia de cadena a cadena principal del polímero, de modo mayor será el rendimiento de injerto. Sin embargo, a una concentración del monómero más allá del 1 %, la homopolimerización de ácido acrílico puede ser predominante y la reducción en el rendimiento de injerto tendrá lugar [88]. Además, de la disminución en la difusividad del monómero que provoca su estancamiento en ciertas secciones en la superficie de la membrana [86].

Lo anterior, demuestra que factores como la intensidad de la luz, la temperatura, el tiempo de irradiación, así como los pretratamientos juegan un rol muy importante en la eficiencia del injerto en la superficie del polipropileno [37, 89].

7.2 Caracterización de las membranas modificadas

Con respecto a la caracterización de las membranas modificadas los resultados obtenidos permitieron conocer sus propiedades fisicoquímicas, como se presenta en la discusión a continuación planteada.

Estos resultados permitirán elucidar todas las características de las membranas que permitan además de establecer un posible uso de las mismas, indicaran la probabilidad de su degradación a través de métodos físicos, químicos o microbiológicos.

7.2.1 Análisis de superficie con Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En cada una de las membranas se puede observar una gran diferencia en la morfología de la superficie de las membranas entre la membrana de PP y las membranas modificadas con cada uno de los polímeros injertados en su superficie.

Se puede observar en la figura 6.4.a que la membrana de PP tiene una superficie porosa constituida de fibras además de una profundidad de 3 μm bien definida entre cada poro, característico de las membranas poliméricas. Esta porosidad presenta una uniformidad entre el tamaño de los poros coincidiendo con los resultados del análisis BET en donde se observa una curva de sorción característica de materiales porosos con una estructura definida.

Las membranas modificadas muestran distintas estructuras dependiendo del polímero injertado en su superficie. La figura 6.4.b correspondiente a la membrana modificada con PS muestra la formación de una capa uniforme en la superficie de la membrana de PP en forma de bloques en la superficie de la membrana de polipropileno, mostrando además una profundidad similar a la de la membrana de PP sin modificar, que indica que la superficie aún conserva poros los cuales serán capaces de llevar a cabo procesos de filtración; para el caso de la membrana modificada con CEL se observa un comportamiento similar al de membrana modificada con PS sin embargo, en el caso de la membrana con CEL se observa que el tamaño de los bloques formados en la superficie es menor a la mostrada en el caso del PS.

Lo anterior, puede ser debido a que ambos polímeros tienen una estructura química similar, por lo cual al polimerizarse en la superficie de la membrana de PP pueden formar estructuras similares. Así mismo, se observa en la figura 6.4.d que el QUIT forma una capa uniforme en

la superficie de la membrana de PP en forma de láminas superpuestas que difiere con lo observado en las membranas de SP y CEL, además de que en el caso de la membrana modificada con QUIT tanto el diámetro como la profundidad de los poros, mostrando que es posible modificar la aplicación de la membrana dependiendo del tipo de polímero que se injerta en la superficie de la membrana de PP.

Esto muestra que, la morfología de la membrana cambia de manera significativa dependiendo el polisacárido injertado en la superficie debido posiblemente, tanto a las características como a la estructura química de los polisacáridos.

7.3 Degradación de la membrana de polipropileno

El proceso de degradación se inicia después de 8 h de tratamiento con ultrasonidos, pero es después de 24 h cuando es posible ver los agujeros en las membranas.

La figura 6.5 muestra la pérdida de peso durante las primeras 24 h de la degradación. PP-CEL muestra una reducción de peso mayor a las 8h. Es bien conocido que el ultrasonido es un tipo de onda mecánico elástico de la frecuencia de 104 -108 Hz. Por lo tanto, el impacto de alta intensidad sucesiva de ondas ultrasónicas puede causar la escisión aleatoria de cadena polimérica porque las moléculas de polímero no podrán relajarse en el tiempo. Por lo tanto, en las 8 h iniciales, la degradación ultrasónica es significativamente evidente y la velocidad de degradación es muy alta debido a la presencia de largas cadenas. Después de un tiempo de irradiación ultrasónica, la tasa de degradación disminuye debido al aumento de cadenas más cortas [90].

La espectroscopía FTIR se utilizó para determinar los cambios estructurales en la química de la superficie de las membranas modificadas. La figuras 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9 muestran los espectros FTIR-ATR para las membranas después de 24 h de la degradación ultrasónica. Estos muestran una disminución en la intensidad de bandas característica de las membranas modificadas. Sin embargo, los principales cambios se produjeron en las regiones de carbonilo ($1650-1850\text{ cm}^{-1}$) e hidroxilo y/o hidroperóxido ($3.250-3.600\text{ cm}^{-1}$) grupos, que son similares a estudios previos [91, 92] la degradación de la cadena modifica los grupos carbonilo en el material, como se puede ver en el espectro de las figuras 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9, donde un grupo carbonilo se produce por la degradación y no se observa ninguna interferencia con el carbonilo del ácido acrílico injertado. Por lo tanto, el cambio de contenido relativo de grupos

C=O en la superficie de la membrana irradiada podría ser utilizado como un parámetro del grado de la degradación de las membranas.

La fuerza de tracción necesaria para la descomposición de los materiales se reduce de manera significativa en todos los casos después del tratamiento ultrasónico, en una gama de 6,3% a 90% como se muestra en la tabla 6.4. Se observó que la mayor modificación de las propiedades mecánicas se presentó con tratamiento ultrasónico en agua, seguido de solución de NaOH y finalmente con solución de HCl. El deterioro de las propiedades mecánicas después de la sonicación es una consecuencia de la escisión de la cadena principal, que tiene lugar principalmente en la fase amorfa del PP. Nuestros estudios confirman la observación anterior de que la deformación en la rotura es un indicador muy sensible de la degradación. Se han informado que el comportamiento mecánico de polímeros orgánicos degradados puede verse afectado, a pesar de su alta cristalinidad [93]. El análisis de difracción de rayos "X" de polvos mostró que para las muestras tratadas en soluciones de HCl y NaOH se presenta una disminución dramática en la intensidad de las bandas correspondientes al PP en 14° , 17° y 18° de 2θ , lo que indica un cambio en la fase cristalina de las membranas de polipropileno modificadas. Las muestras tratadas con agua desionizada mostraron una diferencia significativa de la fase cristalina, con dos bandas bien definidas en 36° y 43° (Figura 6.10). Durante las moléculas de agua de degradación penetrar gradualmente la región cristalina que afecta la cristalinidad de las membranas [94].

El análisis MEB mostró cambios significativos en la morfología de la membrana modificada. La imagen MEB muestra grandes agujeros (10 a 200 nm) en las fibras de membrana PP-CEL después de la degradación en medio ácido, como se muestra en la figura 6.11, mientras que la membrana de PP no modificado no muestra cambios en la superficie significativos. El análisis por MEB confirma un incremento de la degradación por ultrasonidos de las membranas modificadas.

7.3.1 Degradación de la membrana de polipropileno por método biológico

La biodegradación de la MPPAESO por el hongo *Phanerochaete chrysosporium* en medio solido fue investigada, la tabla 7.1 muestra la ganancia de peso de la MPP al ser modificada con AESO observándose un 112% de injerto ya que el peso inicial de la MPP fue de 0.00577

g, además de reducirse el peso de la MPPAESOD en comparación con la MPP en un 4.19 %, indicando la metabolización de todo el AESO injertado en la MPP, así como la metabolización de la MPP por parte del hongo. Por lo tanto, los grupos funcionales injertados por los polímeros naturales como el AESO imparten o incrementan la hidrofiliidad contribuyendo de manera importante para que se pueda llevar a cabo el proceso de biodegradación. Ahora bien, en cuanto a los microorganismos la presencia de este tipo de sustratos solubles, potencializa la posibilidad de producir las enzimas necesarias para poder metabolizar el sustrato.

Tabla 7.1 MPP y MPPAESO antes y después de la biodegradación

Membrana	Peso antes de biodegradación (grs.)	Peso después de la biodegradación (grs.)
MPP	0.0056	0.0056
MPPAESO	0.0123	0.055

Así mismo, la MPP sin modificar no presentó ninguna diferencia de peso posterior a la inoculación con el hongo manteniendo su peso inicial de 0.0056 g, lo cual indica que el AESO funciona como un iniciador de la biodegradación; ya que la adición de grupos hidrofílicos a la MPP provoca la disminución de la energía de enlace en la superficie, facilitando el ataque microbiano.

Por lo tanto, se puede presumir que el hongo *Phanerochaete chrysosporium* después de consumir toda la glucosa durante su crecimiento ataca la superficie de la MPPAESO y comienza a utilizar al AESO como fuente de carbono, logrando con esto fragilizar a la MPP haciendo más fácil su degradación.

El análisis FTIR permite confirmar en primer lugar que el AESO se ha injertado sobre la superficie de la MPP. La figura 6.14 muestra el FTIR para la MPP, MPPAESO y MPPAESOD. Las vibraciones mostradas a 1380, 1450 y 2900 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 los cuales representan la estructura básica del PP. El espectro correspondiente a la MPPAESO muestra vibraciones a 1733 y 3500 cm^{-1} atribuidas a los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{O}-\text{H}$ características del AESO. Para el caso del espectro de la MPPAESO se observa una reducción de las vibraciones a 1733 y 3500 cm^{-1} correspondientes al AESO, esta reducción en su intensidad es concordante con lo anterior. Aunado a lo anterior se nota

una pequeña reducción en la intensidad de las vibraciones correspondientes a la MPP, que indica el inicio de la primera etapa de biodegradación de la MPP. Así pues, lo anterior es consistente con lo propuesto por Sameh y colaboradores (2006), los cuales indicaron que la introducción de grupos C=O favorece la biodegradación de polímeros como el PP y el PE. En el estudio de la superficie se puede observar como lo muestra la figura 6.15 que es posible el crecimiento del hongo *Phanerochaete chrysosporium* sobre la superficie de la MMPPAESO ya que, en esta imagen se muestra el anclado de esporas del hongo sobre la MPPAESOD posterior al lavado y esterilización mostrando que el hongo puede continuar degradando la membrana. La figura 6.15 muestra el rompimiento de fibras de la MPPAESOD en las cercanías a la zona donde se encontraron las esporas del hongo, viéndose poros de tamaño muy pronunciado en comparación con las zonas alejadas de las esporas. La degradación de la MPPAESO se nota únicamente en la superficie de la misma, ya que en las fibras de la parte posterior de la membrana no se nota ningún cambio visible.

Lo anterior, indica que para llegar a la biodegradación total de la MPPAESO puede estar en función del tiempo de incubación de la MPPAESO con el hongo, además de la búsqueda de métodos para favorecer la producción de las enzimas como la MnP características del *Phanerochaete chrysosporium* que acelerarían la degradación de la MPPAESO.

De acuerdo con lo mostrado en la figura 6.16 se hace notar una pérdida de cristalinidad de la MPPAESO con respecto a la MPP. El patrón de DRX fue colectado entre $5-65^\circ$, mostrando sus mayores diferencias en el patrón de difracción en el rango de $36^\circ < 2\theta < 43^\circ$, apareciendo los picos al estar presente el AESO. Además se hace notar un ensanchamiento en el pico correspondiente a la escala $2\theta = 21^\circ$.

Esto permite ver que al modificarse la MPP, tiene una pérdida de cristalinidad en su arreglo molecular y que al someter la MPPAESO a la biodegradación, la cristalinidad de la MPP aumenta confirmando la degradación del AESO y de la zona amorfa de inherente a la MPP por parte del hongo *Phanerochaete chrysosporium*.

CONCLUSIONES

- Se lograron establecer las condiciones óptimas de tiempo, concentración e iniciador fotoradicalario para llevar a cabo la modificación de las membranas de polipropileno con los diferentes monómeros naturales.
- La modificación de las membranas de polipropileno con monómeros naturales, favorece las propiedades mecánicas de las membranas para su uso en sistemas de filtrado en la remoción de metales
- Cada uno de los monómeros da características y propiedades muy diferentes entre sí, que permite el ampliar las aplicaciones de la membrana de polipropileno.
- Las membranas de polipropileno modificadas con monómeros naturales permiten la fijación y crecimiento de microorganismos en su superficie, lo que acelera su proceso de degradación.
- La degradación mediante medios físicos y químicos presenta tiempos de degradación inferiores a los logrados en la degradación biológica.
- La mezcla de técnicas físico biológicas presenta un alternativa para la degradación de polímeros plásticos sin modificar como modificados.

8. REFERENCIAS

1. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 2004: Wiley.
2. Karian, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. First ed. 1999, United States of America: Marcel Dekker. 558.
3. Tripathi, D., *Practical Guide to Polypropylene*. 2002: RAPRA Technology.
4. Frank, H.P., *Polypropylene*. 1968: Gordon and Breach Science Publishers.
5. W.J. Kissel, J.H.H., and J.A. Meyer *Polypropylene: Structure, properties, manufacturing processes, and applications* in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, C. Press, Editor 2003. p. 15-39.
6. Charles, A.H., *Thermoplastics*, in *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition*. 2002, McGraw Hill Professional, Access Engineering.
7. Buck, R.P., Thompsen, J.C. and Melroy, O.R., *A compilation of ion-selective membrane electrode literature Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, H. Freiser, Editor 1978, Plenum Publishing: New York.
8. Kammermeyer, K., *Technical Gas Permeation Processes*. Chemie Ingenieur Technik, 1976. **48**(8): p. 672-675.
9. Crank, J. and G.S. Park, *Diffusion in polymers*, J.C.a.G.S. Park, Editor 1968, Academic Press: London; New York.
10. *Chapter 3 Preparation and characterization of ion-exchange membranes*, in *Membrane Science and Technology*, S. Heiner, Editor. 2004, Elsevier. p. 89-146.
11. Ward Iii, W.J., W.R. Browall, and R.M. Salemme, *Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes*. Journal of Membrane Science, 1976. **1**(0): p. 99-108.
12. Herbert, H.H. and R.J. William, *Permselective,aromatic,nitrogen-containing polymeric membranes*, 1971, Google Patents.
13. Christen, G., et al., *Hollow fibres*, 1977, Google Patents.
14. Muñoz-Aguado, M.J. and M. Gregorkiewitz, *Preparation of silica-based microporous inorganic gas separation membranes*. Journal of Membrane Science, 1996. **111**(1): p. 7-18.

15. Nguyen, T.P.N., et al., *Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis*. Journal of Membrane Science, 2013. **433**(0): p. 49-59.
16. Ulbricht, M., *Advanced functional polymer membranes*. Polymer, 2006. **47**(7): p. 2217-2262.
17. Wan, L.-S., Z.-M. Liu, and Z.-K. Xu, *Surface engineering of macroporous polypropylene membranes*. Soft Matter, 2009. **5**(9): p. 1775-1785.
18. Kalia, S., M. Sabaa, and S. Kango, *Polymer Grafting: A Versatile Means to Modify the Polysaccharides*, in *Polysaccharide Based Graft Copolymers*, S. Kalia and M.W. Sabaa, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-14.
19. *Surface Engineering of Polymer Membranes: An Introduction*, in *Surface Engineering of Polymer Membranes*. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-4.
20. *Functionalization Methods for Membrane Surfaces*, in *Surface Engineering of Polymer Membranes*. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 64-79.
21. Xu, Z.K., X.J. Huang, and L.S. Wan, *Surface Engineering of Polymer Membranes*. 2009: Springer.
22. Bergbreiter, D.E., et al., *Polypropylene Surface Modification by Entrapment Functionalization*. Macromolecules, 1998. **31**(11): p. 3417-3423.
23. Rasmussen, J.R., E.R. Stedronsky, and G.M. Whitesides, *Introduction, modification, and characterization of functional groups on the surface of low-density polyethylene film*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(14): p. 4736-4745.
24. Poncin-Epaillard, F. and G. Legeay, *Surface engineering of biomaterials with plasma techniques*. Journal of biomaterials science. Polymer edition, 2003. **14**(10): p. 1005-28.
25. Kato, K., et al., *Polymer surface with graft chains*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(2): p. 209-259.
26. Jaroslav, M., *Coatings and surface modification technologies: a finite element bibliography (1995–2005)*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2005. **13**(6): p. 935.

27. Dickson, J.M., et al., *Development of a coating technique for the internal structure of polypropylene microfiltration membranes*. Journal of Membrane Science, 1998. **148**(1): p. 25-36.
28. Ruckenstein, E. and Z.F. Li, *Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization*. Advances in Colloid and Interface Science, 2005. **113**(1): p. 43-63.
29. Ulman, A., *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chemical Reviews, 1996. **96**(4): p. 1533-1554.
30. Barton, S.S., et al., *Acidic and basic sites on the surface of porous carbon*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1361-1366.
31. Lu, A.-H., et al., *Evidence for C-C bond cleavage by H₂O₂ in a mesoporous CMK-5 type carbon at room temperature*. Chemical Communications, 2005(41): p. 5184-5186.
32. Pradhan, B.K. and N.K. Sandle, *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(8): p. 1323-1332.
33. Chu, P.K., et al., *Plasma-surface modification of biomaterials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. **36**(5-6): p. 143-206.
34. Denes, F.S. and S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(8): p. 815-885.
35. Förch, R., Z. Zhang, and W. Knoll, *Soft Plasma Treated Surfaces: Tailoring of Structure and Properties for Biomaterial Applications*. Plasma Processes and Polymers, 2005. **2**(5): p. 351-372.
36. Kang, M.S., B. Chun, and S.S. Kim, *Surface modification of polypropylene membrane by low-temperature plasma treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(6): p. 1555-1566.
37. Bhattacharya, A. and B.N. Misra, *Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(8): p. 767-814.
38. Deng, J., et al., *Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(2): p. 156-193.

39. Dyer, D., *Photoinitiated Synthesis of Grafted Polymers*, in *Surface-Initiated Polymerization I*, R. Jordan, Editor. 2006, Springer Berlin Heidelberg. p. 47-65.
40. Hu, M.X., Q. Yang, and Z.K. Xu, *Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **285**(1–2): p. 196-205.
41. Balart, J., et al., *Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment*. *Materials & Design*, 2012. **33**(0): p. 1-10.
42. Davis, N., et al., *Novel UV and Radiation Polymerisation Methods for Modifying Polyolefins, Cellulose and Leather*, in *Polymer Applications of Renewable-Resource Materials*, C. Carraher, Jr. and L.H. Sperling, Editors. 1983, Springer US. p. 323-345.
43. Hu, M.-X., Q. Yang, and Z.-K. Xu, *Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **285**(1–2): p. 196-205.
44. Allen, N.S., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*. 1992: Springer.
45. Deppisch, R., et al., *Blood material interactions at the surfaces of membranes in medical applications*. *Separation and Purification Technology*, 1998. **14**(1–3): p. 241-254.
46. Klein, E., *Affinity membranes: a 10-year review*. *Journal of Membrane Science*, 2000. **179**(1–2): p. 1-27.
47. dos Santos, Z.M., et al., *Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis*. *Carbohydrate Research*, 2009. **344**(18): p. 2591-2595.
48. Jayakumar, R., et al., *Graft copolymerized chitosan—present status and applications*. *Carbohydrate Polymers*, 2005. **62**(2): p. 142-158.
49. Qin, C., et al., *The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites*. *Carbohydrate Polymers*, 2008. **71**(3): p. 458-467.

50. Gurgel, L.V.A., et al., *Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride*. *Bioresource Technology*, 2008. **99**(8): p. 3077-3083.
51. M, M.A., et al., *Cellulose, modified cellulose and synthetic membranes in the haemodialysis of patients with end-stage renal disease*. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, 2005. **3**.
52. Mason, T.J., *Sonochemistry*. 1999: Oxford University Press.
53. Mason, T.J., *Advances in Sonochemistry*. 1999: Elsevier Science.
54. Basedow, A. and K. Ebert, *Ultrasonic degradation of polymers in solution*, in *Physical Chemistry*. 1977, Springer Berlin Heidelberg. p. 83-148.
55. Li, Y., et al., *Mechanochemical degradation kinetics of high-density polyethylene melt and its mechanism in the presence of ultrasonic irradiation*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005. **12**(3): p. 183-189.
56. Harkal, U.D., et al., *Ultrasonic degradation of poly(vinyl alcohol) in aqueous solution*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006. **13**(5): p. 423-428.
57. Taghizadeh, M.T. and T. Asadpour, *Effect of molecular weight on the ultrasonic degradation of poly(vinyl-pyrrolidone)*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009. **16**(2): p. 280-286.
58. Arkatkar, A., et al., *Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins*. *The Open Environmental Engineering* 2009. **2**: p. 68-80.
59. Arutchelvi, J., et al., *Biodegradation of polyethylene and polypropylene*. *Indian Journal of Biotechnology* 2008. **07**(1)(Jan-2008): p. 9-22.
60. Jeyakumar, D., J. Chirsteen, and M. Doble, *Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes*. *Bioresource Technology*, 2013. **148**(0): p. 78-85.
61. Jeyakumar, D., G. Suresh, and D. Mukesh, *Synergistic interaction of treatment and blending on the stability of high-density polyethylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(4): p. 2790-2798.
62. Desai, V., M.A. Shenoy, and P.R. Gogate, *Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **140**(1-3): p. 483-487.

63. Cacciari, I., et al., *Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced*. Applied and Environmental Microbiology, 1993. **59**(11): p. 3695-3700.
64. Pandey, J.K. and R.P. Singh, *UV-Irradiated Biodegradability of Ethylene–Propylene Copolymers, LDPE, and I-PP in Composting and Culture Environments*. Biomacromolecules, 2001. **2**(3): p. 880-885.
65. Alariqi, S.A.S., et al., *Biodegradation of γ -sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 1105-1116.
66. Morancho, J.M., et al., *Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(1): p. 44-51.
67. Kaczmarek, H., et al., *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 189-198.
68. Contat-Rodrigo, L. and A. Ribes-Greus, *Mechanical behaviour of biodegradable polyolefins*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **235–237**(0): p. 670-676.
69. Żuchowska, D., R. Steller, and W. Meissner, *Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **60**(2–3): p. 471-480.
70. Iwamoto, A. and Y. Tokiwa, *Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone*. Polymer Degradation and Stability, 1994. **45**(2): p. 205-213.
71. Ramis, X., et al., *Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(3): p. 483-491.
72. Contat-Rodrigo, L., A. Ribes-Greus, and C.T. Imrie, *Characterization by thermal analysis of high density polyethylene/polypropylene blends with enhanced biodegradability*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(1): p. 174-185.
73. Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 1954: Methuen.

74. Dee, K.C., D.A. Puleo, and R. Bizios, *Protein-Surface Interactions*, in *An Introduction To Tissue-Biomaterial Interactions*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 37-52.
75. Bubert, H. and J.C. Rivière, *Electron Detection*, in *Surface and Thin Film Analysis*. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 6-32.
76. Wood, L.A., *Determination of copolymer composition by combustion analysis for carbon and hydrogen*. NISTJournalofResearch, 1960. **64A**.
77. *Techniques for Membrane Surface Characterization*, in *Surface Engineering of Polymer Membranes*. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 5-63.
78. Wendlandt, W.W., *Thermal analysis*. 1986: Wiley.
79. Wang, H., H.R. Brown, and Z. Li, *Aliphatic ketones/water/alcohol as a new photoinitiating system for the photografting of methacrylic acid onto high-density polyethylene*. Polymer, 2007. **48**(4): p. 939-948.
80. Wan-tai, D.J.-p.Y., *Photo-grafting and cross linking reaction of LDPE VAC polymerization system(I) Effects of initiators* Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2000. **27**(1): p. 16-19.
81. Yang, P. and W. Yang, *Surface Chemoselective Phototransformation of C–H Bonds on Organic Polymeric Materials and Related High-Tech Applications*. Chemical Reviews, 2013. **113**(7): p. 5547-5594.
82. Herrerías, C.I., et al., *Reactions of C–H Bonds in Water*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2546-2562.
83. Bhurke, A.S., P.A. Askeland, and L.T. Drzal, *Surface Modification of Polycarbonate by Ultraviolet Radiation and Ozone*. The Journal of Adhesion, 2007. **83**(1): p. 43-66.
84. Mansourpanah, Y. and E. Momeni Habili, *Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation*. Journal of Membrane Science, 2013. **430**(0): p. 158-166.
85. Titau, G.A., A. Contreras-García, and E. Bucio, *Surface modification by γ -ray-induced grafting of PDMAEMA/PEGMEMA onto PE films*. Radiation Physics and Chemistry, 2009. **78**(7–8): p. 485-488.

86. Hou, Z., S. Chen, and K. Sheng, *Distribution of acrylic acid grafted chains introduced into polyethylene film by simultaneous radiation grafting with water and ethanol as solvents*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(3): p. 1570-1577.
87. Chapiro, A. and J. Dulieu, *Influence of solvents on the molecular associations and on the radiation initiated polymerization of acrylic acid*. European Polymer Journal, 1977. **13**(7): p. 563-577.
88. Sathe, S.N., G.S.S. Rao, and S. Devi, *Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterization*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **53**(2): p. 239-245.
89. Bhattacharya, S.D. and M.S. Inamdar, *Polyacrylic acid grafting onto isotactic polypropylene fiber: Methods, characterization, and properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(2): p. 1152-1165.
90. Chen, J., et al., *Degradation and in situ reaction of polyolefin elastomers in the melt state induced by ultrasonic irradiation*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(1): p. 138-145.
91. Pandey, K.K. and A.J. Pitman, *FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003. **52**(3): p. 151-160.
92. Pandey, K.K., *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(1): p. 9-20.
93. Perez-Rodriguez, A., J.M. Fernandez-Santín, and S. Muñoz-Guerra, *Influence of the crystallinity in the mechanical and degradation properties of a poliesteramida derived from tartáric and succinic acids*. Biotecnologia en el sector Agropecuario y Agroindustrial, 2006. **4**: p. 8-20.
94. Rajabali Ebrahimi, Giti Tarhande, and Saeed Rafiei, *The Study of Ultrasonic Degradation of Superabsorbent Hydrogels*. Organic Chemistry International, 2012. **2012**: p. 5.

9. ANEXOS