

19
2ef.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR EN
CELULOSA IRRADIADA CON RAYOS GAMMA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
REINA GARCIA BANCHEZ



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof.	Flores Ramírez Helio
Vocal	Profa.	Pozas Horcasitas Rocío
Secretario	Prof.	Méndez Stivalet José Manuel
1er. Suplente	Prof.	Ávila Zárrega José Gustavo
2do. Suplente	Prof.	Uresti Maldonado Marco Antonio

Sitio donde se desarrollo el tema:

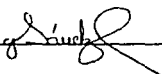
Laboratorio 2F anexo, Edificio A, 2do piso, Facultad de Química.

Asesor



Dr. Helio Flores Ramírez

Sustentante



Reina García Sánchez

R Risha.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Helio Flores por compartir sus conocimientos, su tiempo y especialmente por el apoyo brindado.

A la M. en C. Consuelo Sandoval, con cariño y admiración. Gracias por la ayuda y sus atinadas observaciones.

Al Doctor J. I. Salván por su apoyo en la radiación de las celulosas.

Al M. en C. Jesús Arenas del IPIIA por su valiosa ayuda con el MEB.

A la Doctora Rocío Pozas y al M. en C. José Manuel Méndez por el tiempo tomado en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.

A mis amigos de la Facultad de química, entre los que se encuentran : Miguel, Maru, Ruth, Lucile, Ricardo, Alejandro, Alfonso, Cecilia, Paco y a mis amigos del 2 º Violeta, Sara, Mariela, Elia, Lety y Lino.

A Blanca y Noemí.

DEDICATORIAS

A mi mamá Ma. de Lourdes Sánchez.

Por todo su cariño, confianza, apoyo y quien siempre me motivo a seguir adelante.

A Pauci.

A Miguel por ser parte importante de esta meta al apoyarme y compartir mi sueño..

Gracias !

A mis hermanos : Luis, Juana, Mariela, Antonio, Manuel y especialmente a Lety con quien compartí unos años maravillosos.

A mis futuros sobrinos : Carlos, Alberto, Sayra, Verónica, Nataly, Edher, Ana, Jesús y Jair.

Así como a Juan Sánchez M.

A Alejandra con quien comparto esta maravillosa aventura llamada amistad.

A la UMM.

A la Facultad de Química.

**" Hay cosas imposibles que son necesarias...
y esto no es una conclusión,
sino una decisión"
Tennessee Williams**

ÍNDICE

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	ix
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	1
1.- Polímeros	2
2.- Celulosa	4
2.1.- Usos de la Celulosa	8
2.1.1.- Papel	9
2.2.- Fuentes de la celulosa	10
2.3.- Celulosas Químicas	12
2.4.- Nitrato de Celulosa	13
3.- Degradación de Polímeros	17
3.1.- Degradación por Radiación Química	19
3.1.1.- Tipos de Radiación	20
3.1.2.- Absorción de la Radiación	21
3.1.3.- Absorción de Rayos Gamma por la Celulosa	22
3.1.4.- Reacciones Secundarias	23
3.2.- Cambios Químicos Inducidos por Radiación	23
4.- Determinación del Peso Molecular Promedio	24
4.1.- Tipos de peso molecular	26
4.2.- Viscosimetría	26
4.2.1.- Viscosímetros capilares	28

CAPÍTULO II		
DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
CAPÍTULO III		
RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
CAPÍTULO IV		
CONCLUSIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXO I	61
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO		

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La importancia que los polímeros naturales y sintéticos han adquirido dentro de la industria mundial durante el presente siglo, cubriendo diferentes necesidades industriales y domésticas, incluyendo especialidades, ha derivado en un gran número de investigaciones que han conducido a un mejor conocimiento de los polímeros. Algunos de ellos han sido el desarrollo de los procesos de producción, estudios de las fuentes y aislamiento para el caso de los polímeros naturales, determinación de la estructura química, propiedades, reacciones de síntesis de derivados y así como optimización de las reacciones y los usos finales de los polímeros.

La celulosa es un polímero orgánico, que se encuentra en gran cantidad en la naturaleza, esta constituida por un gran número de unidades monoméricas de anhidroglucosa, que es la forma cíclica de la D-glucosa, por lo cual es también clasificado como un polisacárido. La utilización de este polímero en la industria mundial ha sido de consideración; las propiedades que presenta han tenido trascendental importancia aunado al hecho de que puede ser utilizada como producto final como es el caso del papel, la madera y el algodón para todo tipo de textiles o ser utilizada como materia prima para una serie de derivados que pueden ser clasificados como éteres y ésteres; por ejemplo: rayón, películas para fotografía e imagen en movimiento (ya en desuso por su flamabilidad sin embargo es sustituido por otro éster de la celulosa), plásticos, lacas.

De sus ésteres inorgánicos derivados el más relevante es el nitrato de celulosa que es un polímero sintético, el cual tiene varios usos que dependerán del grado de nitración de la celulosa.

La celulosa, como todos los polímeros naturales o sintéticos puede sufrir diversas formas de degradación como lo son: biológica, química o térmica, causantes de debilitamiento o pérdida de una propiedad, como puede ser flexibilidad, apariencia y color. En determinados procesos industriales, la degradación es una herramienta a favor de la utilización final del polímero, ya que se puede utilizar en forma controlada y en función de las necesidades.

Dentro de las formas de degradación esta la biológica en la cual se provoca la hidrólisis del enlace glucosídico presente en la cadena polimérica. No se hidroliza en el hombre por la acción de enzimas, pero si se puede dar en organismos que cuenten con la enzima celulasa, ejemplo de ellos son los animales herbívoros.

La degradación del papel por organismos ha sido el problema con el cual se han enfrentado en los archivos bibliográficos o documentales. Una de las soluciones que han puesto en práctica es la irradiación de los libros con radiaciones gamma, el cual si bien extermina las plagas, degrada al mismo tiempo al polímero de celulosa, que es el soporte del material bibliográfico.

Debido a que el estudio de la resistencia de los microorganismos a la radiación gamma es un tema difícil de abordar porque se sale del ámbito de la química, el objetivo de esta tesis se enfocó a la cuantificación del grado de deterioro de la celulosa irradiada con rayos gamma, mediante la determinación del peso molecular por medición de la viscosidad, que puede ser de los parámetros más importantes para clasificar la calidad del papel.

Este trabajo se desarrolló para dos tipos de celulosa.

A.- Papel filtro tipo Whatman (celulosa reciente)

B.- Papel de libro del siglo pasado (celulosa antigua)

Estas muestras fueron irradiadas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) Se obtuvieron muestras desde 0.5 Mrad hasta 12 Mrad a diferentes intervalos de dosis de radiación para la celulosa A y de 0.5 hasta 8 Mrad también a diferentes intervalos de dosis para la celulosa B

Para la determinación del peso molecular del polímero de celulosa no se pueden utilizar los procedimientos comunes utilizados para compuestos orgánicos de peso molecular bajo, porque en este tipo de macromoléculas se obtienen cadenas de diferentes tamaños, por lo que para polímeros se obtienen pesos moleculares promedio. Para tal caso se emplean métodos físicos como son la osmometría, ultracentrifugación, difracción de luz, cromatografía en gel y viscosimetría, se decidió por el método viscosimétrico debido a lo económico, práctico y adecuado para este material celulósico en particular, de este método se obtiene el valor de peso molecular viscosimétrico con el uso de la ecuación de Staudinger. En el presente trabajo empleamos un viscosímetro de Ubbelohde modificado.

En la determinación del peso molecular promedio a través de la medición de la viscosidad se requiere de muestras en solución, y debido a que la insolubilidad tanto en disolventes orgánicos, como en agua es una de las características de la celulosa, se obtuvo un derivado: nitrato de celulosa, compuesto que es soluble en acetona.

La nitración de la celulosa se realizó usando como fuente de grupos nitro, la mezcla de ácido nítrico fumante y di-pentóxido de fósforo, este último actuando como agente deshidratante.

El presente trabajo puede ser ampliado a otras investigaciones que busquen soluciones alternativas a la radiación así como al problema de los archivos con las termitas. Otro estudio complementario sería el cuantificar los efectos después de cierto tiempo de ocurrida la radiación.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.- POLÍMEROS

El campo de la investigación, desarrollo de proceso y productos, así como el uso de los materiales poliméricos es sumamente extenso y no es una casualidad sino que ha sido consecuencia de las diferentes necesidades que cubren los polímeros.

Los polímeros ² son compuestos de origen natural o sintético que posee un alto peso molecular también ; se les llama macromoléculas. La palabra viene de las raíces griegas poli (muchos) y mero (parte), es decir que los polímeros son moléculas integradas por muchas unidades. Estas unidades estructurales o partes se les llama monómeros, que para la formación de estas macromoléculas se encuentran unidos mediante enlaces covalentes.

Cuando el polímero esta constituido de una sola unidad estructural son llamados homopolímeros y se denominan copolímeros cuando son producidos a partir de dos diferentes unidades monoméricas. Además de esta clasificación los polímeros pueden ser clasificados como lineales y ramificados de acuerdo con su estructura. Debido a su origen, se dividen en naturales y sintéticos y con respecto al comportamiento térmico mecánico se subdividen en termoplásticos y termofijos.

El proceso de elaboración de un nuevo producto polimérico, una nueva ruta sintética o el diseño o producción de un nuevo artículo está conformado de las siguientes etapas :

SÍNTESIS

CARACTERIZACIÓN

TRANSFORMACIÓN

USOS Y ALMACENAMIENTO

Estas etapas están estrechamente relacionadas en diversas direcciones, desde el hecho que al sintetizar y producir un nuevo producto polimérico o al aislarlo, como es el caso de los polímeros naturales, es necesario como determinante su caracterización fisicoquímica para conocer su estructura química, sus propiedades físicas y químicas, lo que conducirá a las condiciones adecuadas del proceso de síntesis de los polímeros y por consiguiente de conocer sus propiedades se puede darles diferentes usos. Incluyendo el hecho de que pueda producirse el mismo polímero con diferentes calidades para diferentes usos. De ahí que las anteriores etapas estén relacionadas ya que son complementarias, dentro de la industria de polímeros.

Las propiedades de los polímeros son de relevante importancia. Para la caracterización de las macromoléculas poliméricas, se han utilizado diferentes métodos, entre los que se encuentra la determinación de pesos moleculares en los cuales se emplean diversas técnicas, una de estas es la viscosimetría que sólo se aplica a polímeros solubles a los que se le ha determinado su peso molecular por otras técnicas.

Los polímeros compiten debido a sus propiedades físicas y químicas con diversos materiales como lo son el aluminio, fierro, latón, etc. dentro de los principales usos se encuentran áreas como la electricidad, electrónica, transporte y maquinaria.

2.- CELULOSA

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante de la naturaleza y de amplia utilización. En base a este polímero se ha desarrollado una industria. Es el principal constituyente de las paredes celulares, teniendo un diámetro de 77 Å en las paredes celulares de células de madera y cerca de 88 Å en las de algodón, billones de toneladas de este polímero natural son producidas cada año a través del proceso de fotosíntesis, ó la fijación de CO_2 y H_2O en las plantas verdes. La producción anual de materia celulósica como resultado de la biosíntesis es de aproximadamente 1.3×10^9 toneladas métricas. Un árbol de altura promedio produce aproximadamente 13.7 g de celulosa diariamente, que si se alinearan todas estas macromoléculas en una sola cadena se obtendría una de longitud 2.62×10^{10} ó 175 veces la distancia entre la tierra y el sol.^{24,31}

El consumo que tiene el hombre de material celulósico es de 1,450,000,000 toneladas por año, en comparación con el consumo anual de 757,000,000 de toneladas fierro, 1,400,000,000 de carbón, 64,830,000 de petróleo, 1,754,000,000 de cereales, y 109,270,000,000 de azúcar.¹⁵

Químicamente la celulosa es un β -1,4 polisacárido (figura 1), compuesto por varios cientos o hasta miles de unidades de anhidroglucosa (ó β -D-glucopiranosas) en la conformación de silla (figura 2), de fórmula molecular general es $\text{C}_{6P}\text{H}_{10P} \cdot 2\text{O}_{5P-1} = (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_P$, sin embargo más comúnmente representado por $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Donde P y n son el grado de polimerización (PD ó GP), esto es, el número de veces que se repite el monómero (figura 1), que puede ser determinado por la siguiente relación:

$$\text{GP} = \text{PM} / 162.$$

PM = es peso molecular del polímero

162 = el peso de una unidad de anhidroglucosa (figura 2)

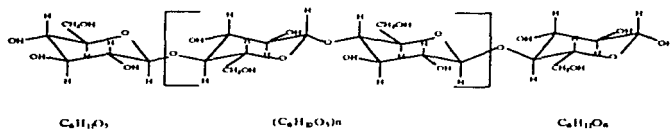


Figura 1 ESTRUCTURA DE LA CELULOSA

En el caso de la celulosa la unidad polimérica corresponde a dos unidades de glucopiranososa. La razón es que si el paréntesis rectangular se dibujara abarcando solamente una unidad de glucopiranososa, la segunda no será exactamente igual ya que el oxígeno cetálico tiene que acomodarse en otro arreglo espacial por lo que el efecto de retención sólo se consigue empleando en el paréntesis rectangular a dos unidades y el valor de n ó grado de polimerización es la mitad que el indicado en la figura 2.

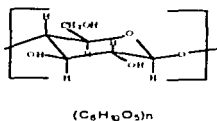
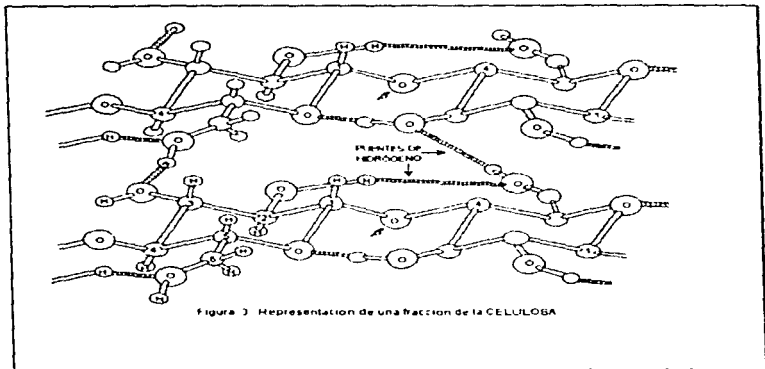


Figura 2 CONFORMACIÓN DE SILLA DE LA ANHIDROGLUCOSA

Payen, investigador francés, fue quien le dio el nombre de celulosa a este polisacárido y en 1842 determinó la composición siguiente : 44.4 % C, 6.2% H y 49.4 % O. El peso molecular del monómero es 162 (M_0) y la masa molecular del polímero de celulosa es $M_t = M_0 P + 18 = 162 P$

Para establecer la estructura de la celulosa se han realizado una gran cantidad de análisis y de los cuales se ha obtenido lo siguiente : de la hidrólisis completa del polisacárido en ácido clorhídrico, se obtiene con un rendimiento del 95-96% como único producto al monosacárido D-Glucosa. Además que al ser sometido a acetólisis por tratamiento del polímero con anhídrido acético en ácido sulfúrico concentrado se obtiene octa-acetato celobiosa. Así la celulosa esta constituida de unidades de celobiosa, que es el disacárido 4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa, pero además de éste disacárido en condiciones reguladas, de la acetólisis de la celulosa se obtiene, celotriosa, celotetrosa, y celopentosa que contienen tres, cuatro y cinco unidades de anhidroglucosa respectivamente, y en todos se presentan enlaces β -1,4 (figuras 1,3), porque se tiene que el enlace glucosídico que se presenta es entre el carbono-1 de una unidad de anhidroglucosa con el carbono-4 de otra unidad de anhidroglucosa, y es beta por el hecho de que el grupo funcional -OH del carbono-2 es trans (figura 2) con respecto al grupo CH_2OH del carbono-5 en la unidad estructural. ^{12, 31}

Aún cuando cuenta con un gran número de grupos hidroxilo, tres por unidad de anhidroglucosa, este polímero orgánico es prácticamente insoluble en agua como en todos los disolventes orgánicos comunes. Esta característica es causada por hecho que las cadenas poliméricas forman puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo adyacentes, lo que deriva en un polímero lineal al ser capaz la celulosa de formar fibras con resistencia considerable a la deformación (figura 3), puesto que es de esperar que las interacciones entre cadenas paralelas refuercen el eje de la macromolécula y por consiguiente sea también más rígida.



Pero la celulosa es soluble en algunas disoluciones de complejos metálicos por ejemplo: de hidróxido de cupramonio que es una solución que contiene el complejo de color azul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; en solución de hidróxido cúprico y etilendiamino que contienen el complejo de $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$; en disoluciones acuosas de cloruro de zinc al 72% y de tartarato de hierro y sodio, el polímero que se recupera de estas soluciones no presenta alteraciones notables en su estructura, en la actualidad se han utilizado nuevos sistemas de disolventes por ejemplo cloruro de litio-dimetilformamida y el formado por dimetilsulfóxido-formaldehído. ^{19, 20}

La celulosa existe en tres formas: alfa, beta y gamma, siendo la alfa la más importante, la que tiene un mayor grado de polimerización, GP, y es la principal constituyente de la pulpa de papel. Las formas beta y gamma son conocidas como hemicelulosas y tienen un menor GP.

2.1.- USOS DE LA CELULOSA

El hombre consume celulosa en forma de madera, papel, algodón de textiles, rayón, película, lacas y una gran cantidad de otras formas incluyéndolo como combustible. La utilidad de la celulosa depende no sólo de las excelentes propiedades físicas y mecánicas de este polímero en sí, sino también en el gran número de derivados que han sido sintetizados, utilizándolo como materia prima. Estos compuestos representan una gran diversidad de aplicaciones dentro de las industrias por ser solubles, propiedad de la que carece la celulosa.

A continuación se presenta en forma esquemática las fuentes, derivados representativos de la celulosa así como algunos usos finales de los mismos.

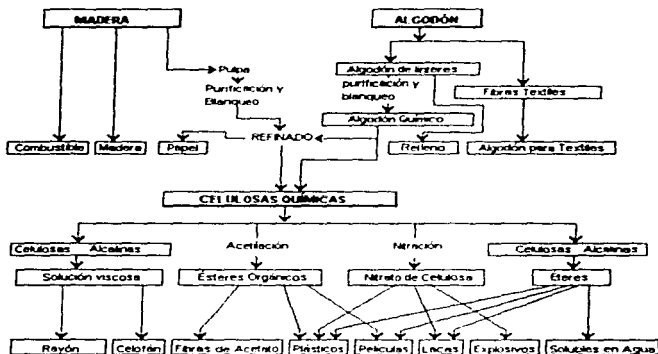
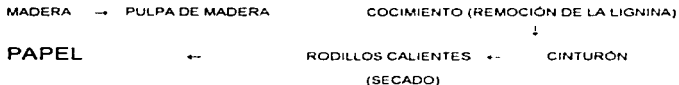


DIAGRAMA 1. CELULOSA FUENTES, DERIVADOS Y USOS

2.1.1.- PAPEL

La utilización del polímero de celulosa como papel ¹⁹ es muy antigua, se cree que el papel fue inventado por Ts'ai Lun en China en el segundo siglo antes Cristo. En la era reciente el primer papel producido en América fue en Pennsylvania, Estados Unidos en 1690 por William Rittenhouse. El llamado papel chino fue una mezcla de corteza de árbol y cáñamo. En el siglo XVII fue producido a partir de desperdicios ó hilachos de tela. El papel recibió el nombre de *papyrus*, que es el nombre de una planta de la cual cortaban láminas para escribir los antiguos egipcios. El papel en la actualidad es producido a partir de pulpa de madera, que es la celulosa obtenida de madera después de haberle eliminado la lignina con hidróxido de sodio, sulfito de sodio o sulfato de sodio, el papel de impresión se distingue del papel cartón en el hecho que el segundo es el más grueso y el primero es más flexible y más ligero, además de que el cartón puede contener residuos de lignina como contaminante, ya que el proceso de producción del mismo es menos selectivo.

Las pastas usadas en la manufactura del papel varían según las calidades que ha de tener este, en la fabricación de la pasta de papel llamada también pulpa se emplean métodos mecánicos o químicos o por la combinación de ambos. El papel consta de infinidad de pequeñas fibras de celulosa de las cuales un gran porcentaje están orientadas al azar y el restante de las fibras están alineadas en la dirección en la cual fue producido el papel. El proceso de papel se esquematiza de la siguiente forma



2.2.- FUENTES DE LA CELULOSA

a) MADERA

La madera tiene gran uso como material de construcción y en menor grado como combustible y papel, pero es la fuente más importante para la industria de celulosa. Además del polisacárido contiene otros constituyentes. Si bien la composición dependerá de la fuente, aun así podemos plantear una composición típica para la madera de la siguiente forma ⁸

TABLA 1

NOMBRE	%	DEFINICIÓN QUÍMICA
Celulosa	50%	Polisacárido de alto peso molecular
Hemicelulosa	24%	Polisacáridos de bajo peso molecular
Lignina	22.5%	No es un polisacárido, pero sí es un polímero
Material diverso	3.5%	Resinas, gomas, proteínas y materia inorgánica como Na, K, Ca

Las hemicelulosas son polisacáridos de menor peso molecular, de la hidrólisis se obtienen varias pentosas, hexosas y ácido úrico. Son insolubles en agua, pero se disuelven en soluciones acuosas de hidróxido de sodio.

La madera contiene además otro polímero que no es un carbohidrato conocido como lignina ²⁸, la cual es el soporte estructural y material adhesivo su función es la de mantener ligadas las fibras de celulosa en las plantas. Constituye cerca del 22.5 al 25% de la madera. Varios procesos de degradación tales como la destilación en polvo de zinc de la lignina da Guayacol y derivados. La estructura de la lignina no ha sido establecida en su totalidad, pero este polímero ha encontrado numerosos usos, tales como dispersante, en aceites, en adhesivos, en limpiadores industriales.

La separación de la alfa-celulosa de la madera requiere la destrucción de lignina y la disolución de las hemicelulosas mediante procesos intensivos de

digestión con sulfato o bisulfato, al producto final se le conoce como pasta de madera, que es utilizada en la producción de papel.

b) ALGODÓN

Las semillas de algodón cuentan en su cubierta con dos tipos fibras: fibras cortas llamadas linteres, que son de una longitud media de 2.3 cm y con un diámetro de 0.020 mm, que se utilizan en la preparación de celulosa químicas y las fibras más largas ó filamentos denominadas como algodón de 3 a 5 cm de longitud de diámetro menor que el que se presenta en los linteres y son utilizados principalmente para la elaboración de textiles ¹⁹

El algodón contiene 90-95% de celulosa mientras que los linteres del 80 al 85%. Para la preparación de celulosas químicas los linteres son procesados de la forma siguiente: a) en una solución acuosa de hidróxido de sodio del 2 al 5% son calentados a 130-180 °C de 2-6 horas. En este procedimiento se solubilizan las cáscaras de las semillas y demás contaminantes presentes en los linteres. b) el sobrenadante es retirado y el linter residual es lavado con agua y blanqueado con hipoclorito de calcio, se lava nuevamente y c) es secado a 70 °C. ¹⁹ El producto final contiene celulosa al 99% de pureza.

c) OTRAS FUENTES

Dentro de esta clasificación se encuentran material del tipo de hojas tropicales, raíces y paja entre otras, las celulosas obtenidas son utilizadas principalmente para la industria textil. El porcentaje de celulosa es aproximadamente del 70 al 90% en las primeras y de 30% aproximadamente en la paja, a continuación se presentan algunos tipos de fuentes con sus usos

TABLA 2

TIPO DE FIBRA	EJEMPLOS	APLICACIÓN
Fibras de hojas	Henequén o cabuya	Hilado y papel
	Abacá	Hilado y papel
Fibras de cuerda	Yute	Costales, tejido entrelazado
	Lino	Ropa blanca Lino

2.3.- CELULOSAS QUÍMICAS

Se les designa con este nombre a las celulosas que se emplean, como materia prima, en la producción de derivados celulósicos así como productos de celulosa regenerada. Constan casi exclusivamente de pulpas de madera y algodones químicos purificados que se obtienen con diferentes calidades para diferentes usos.

Aún cuando la competencia es grande por parte de los polímeros sintéticos, la utilización de la celulosa y producción de sus derivados ha seguido creciendo. La variedad del uso final está reflejado en lacas, plásticos, adhesivos, películas fotográficas y envase de las mismas, productos alimenticios, pinturas, fármacos y explosivos.

Los principales factores que contribuyen al gran uso de la celulosa son

- 1) Las excelentes propiedades físicas del polímero de celulosa natural, el cual está disponible a precios accesibles, pero al mismo tiempo hay que tener cuidado en su explotación,
- 2) La relativa facilidad con la cual se obtienen los derivados y
- 3) Las propiedades de los derivados, destacando la solubilidad

Los derivados de la celulosa pueden ser clasificados como a) ésteres inorgánicos: nitrato de celulosa, b) ésteres orgánicos: acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato propionato de celulosa, c) éteres de celulosa solubles en disolventes orgánicos: etil celulosa, celulosa bencílica, d) éteres de

celulosa, solubles en agua: metil celulosa, metilhidroxipropilcelulosa carboximetil celulosa sódica y e) copolímeros.

Algunos derivados han sido producidos experimentalmente o semi-comercialmente, pero no han representado un suceso comercial a gran escala. Estos incluyen al fosfato de celulosa y sulfato de celulosa los cuales han sido utilizados como material de intercambio iónico, pero que puede llegar a sufrir auto-degradación con el tiempo.¹²

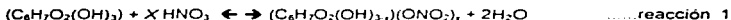
Los derivados de celulosa son caracterizados principalmente por análisis de grupos funcionales, determinación de la viscosidad como medida del grado de polimerización, así como determinación de la humedad, solubilidad, color o de la estabilidad.

2.4.- NITRATO DE CELULOSA

Antes de la segunda Guerra Mundial el nitrato de celulosa (CN), polímero inorgánico, que fue producido principalmente de linteres de algodón debido al alto grado de pureza de la alfa-celulosa en un 98%, que permitió un producto de alta calidad comparado con el obtenido de pulpas de madera u otras fuentes.

El nitrato de celulosa, también conocido como nitrocelulosa, celuloide ó algodón explosivo fue el primer éster inorgánico de celulosa, que representó un éxito comercial. La patente de este producto fue registrada por Christian Schönbein⁹ en 1846, en la cual realizó el tratamiento de celulosa de algodón purificado con una mezcla terciaria de ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua.

La reacción general que se lleva a cabo es la siguiente



La siguiente figura es una representación de la reacción anterior.

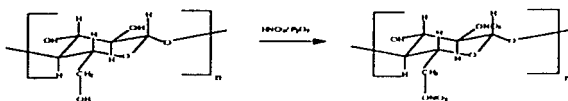


Figura 4 REACCIÓN DE NITRACIÓN DE LA CELULOSA

La reacción de esterificación no necesariamente procede estequiométricamente, el máximo grado de sustitución que es de tres generalmente no se alcanza. El grupo -OH del carbono-6 es el primero en reaccionar, ya que es un alcohol primario, mientras que los hidroxilos vecinos de los carbonos 2 y 3 reaccionan más lentamente debido al impedimento estérico. Básicamente, el efecto estérico es posible con todos los ácidos inorgánicos, los factores limitantes son del tipo y medida del residuo ácido así como también del grado del ácido catalizador, que puede llevar a un rompimiento completo de la molécula de celulosa como el resultado de fraccionamiento de la cadena.

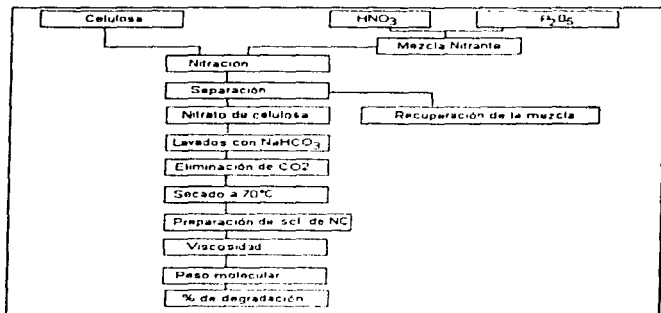
El equilibrio de esta reacción puede ser controlado por la adición de agua, ya que de la cantidad de agua presente dependerá el grado de nitración ó Grado de Sustitución (GS ó DS), obtenido en el producto final, la función que cumple en ácido nítrico es de forzar la formación de grupos nitro así como la eliminación del agua lo que provoca que la reacción se desplace a la formación de productos. En la actualidad se cuenta con métodos desarrollados desde los años sesentas los cuales incluyen la utilización de diferentes desecantes con el propósito de producir nitrocelulosa con determinado grado de sustitución, son diversos sistemas de nitración los cuales constan del tratamiento de la Celulosa con ácido nítrico anhidro, líquido ó gas, o bien en ácido nítrico acuoso concentrado a los que se les añade un desecante que puede ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, anhídrido acético, nitrato de magnesio ó pentóxido de fósforo, así

como la utilización del sistema terciario mencionado anteriormente en proporciones variables. 31, 12

De los sistemas desarrollados para la obtención de nitrato de celulosa, el que incluye la aplicación de anhídrido acético ó pentóxido de fósforo, pueden ser utilizados en la determinación del peso molecular para la Celulosa.

El sistema de nitración utilizado en el presente trabajo, fue mediante la utilización de ácido nítrico fumante y como agente deshidratante P_2O_5 ¹

En siguiente esquema se muestra el procedimiento realizado para la nitración de la celulosa con la mezcla nitrante de ácido nítrico y di-pentóxido de fósforo, así como la estabilización del producto obtenido con lavados en carbonato de sodio monoácido al 5% en peso y posterior secado del mismo, para terminar con la determinación del peso molecular del derivado



Esquema de nitración de la celulosa y determinación del peso molecular

Muchos sistemas han sido investigados con el objeto de optimizar procedimientos o incrementar el grado de nitración. Algunos de estos métodos son capaces de producir CN con alto peso molecular y alto grado de sustitución, DS, algunos de estos procedimientos se muestran a continuación, tabla 3. Sin embargo el sistema terciario antes mencionado no ha sido desplazado.

TABLA 3

SISTEMA NITRANTE	% N MÁXIMO	OBSERVACIONES
HNO ₃ Con sales inorgánicas	13.3	Se pueden obtener también sulfatos y fosfatos
HNO ₃ /CH ₃ COOH/(CH ₃ CO ₂) ₂ O	14.1	Polímeros análogos
HNO ₃ /P ₂ O ₅	14.0	Polímeros análogos

En la industria^{12, 11} se produce por la formación de la mezcla sulfonítrica en concentraciones variables de HNO₃/H₂SO₄/H₂O. La elección de los porcentajes dependerá del grado de nitración que requiera para el producto final y por consiguiente del uso.

El grado de sustitución en la celulosa, también llamado grado de nitración, es designado de acuerdo al contenido de nitrógeno:

- a) Mononitrado con un 6.75 % N.
- b) Dinitrado con un 11.11 % N.
- c) Trinitrado con un 14.14 % N.

El grado de nitración de 2.9 es el que se maneja comercialmente, pero se ha logrado obtener con 14% de nitrógeno, esto es, un grado de nitración de 3. Y de acuerdo con el grado de nitración serán las propiedades de la nitrocelulosa. La celulosa de grado de nitración de 2.4 a 2.8 es utilizada como explosivos y los productos menos nitrados han sido utilizados para la producción de lacas, películas, adhesivos y plásticos.³¹

3.- DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

La celulosa como la mayoría de los materiales poliméricos sintéticos y/o naturales sufren reacciones de degradación ⁷ las cuales pueden ser clasificadas como: física, química, térmica, o biológica, y que pueden producirse o manifestarse durante las etapas de: a) síntesis o producción, b) transformación y c) almacenamiento o uso.

El término degradación en polímeros es tomado en el sentido de reducción del peso molecular. Hay dos tipos de procesos generales de degradación de polímeros correspondiendo a: 1) reacciones en cadena y 2) reacciones de una sola etapa.

Las características que tendrá la degradación estará en función del tipo de polímero en estudio pero en general puede manifestarse por el fenómeno conocido como envejecimiento que se presenta como:

- 1.- Disminución del peso molecular de la cadena polimérica. ³
- 2.- Apariencia superficial: manchas, grietas y brillo.
- 3.- Disminución de las propiedades mecánicas: como la resistencia al impacto, a la tensión y flexión, etc.
- 4.- Cambio de color

En algunos procesos comerciales se degrada intencionalmente la celulosa con ácidos minerales, para reducir la viscosidad y con ello facilitar la manipulación en las operaciones de hilado, rociado de lacas y moldeado de distintos productos, por mencionar algunos. Dentro de las características de las hidrocelulosas están: que suelen tener menor viscosidad y resistencia a la tracción, mayor poder reductor y solubilidad en soluciones alcalinas acuosa en comparación con las celulosas de las cuales fueron obtenidas, las nuevas propiedades dependerán de las condiciones en que se llevo a cabo la hidrólisis.

en la formación de hidrocélulosas la ruptura de los enlaces 1, 4 -glucosídicos es probablemente la única alteración de la cadena de celulosa. ¹⁹

Otra forma en que puede degradar la celulosa es por la acción del calor, ya que al someterla a una temperatura de 140 °C se reducen la viscosidad y la resistencia, así como la formación de grupos reductores y el aumento en la solubilidad en soluciones alcalinas acuosas. La luz produce similares efectos en los polímeros.

La degradación por hidrólisis en medio ácido no sólo se realiza de forma sintética sino que también de forma natural, esto es llevado a cabo por una enzima que se encuentra en los jugos gástricos de determinados organismos. El hombre no cuenta con tal enzima motivo por el cual no podemos hidrolizarla para su posterior metabolismo.

Ciertos hongos , protozoos y bacterias degradan la celulosa. De la clase de organismo depende la naturaleza de los intermediarios.

El dióxido de carbono y agua son los productos finales de la degradación por microbios, la facultad que tienen los rumiantes, caballos e insectos de degradar la celulosa es debido a que en su organismo cuentan con la enzima celulasa que la descomponen por hidrólisis del enlace glucosídico.

La degradación química puede realizarse utilizando distintas técnicas dentro de las cuales se incluye la irradiación con rayos gamma.

La utilización de la irradiación, que cuenta con una alta eficiencia a cumplir con las demandas de objetivos tales como : esterilización, desbacterización, sanitización, etc Actualmente en México el servicio de esterilización por radiación gamma ha tenido gran demanda, gracias a la difusión de las ventajas del este proceso, que ya llevado a un aumento de la variedad de productos comerciales y a la realización de pruebas de irradiación para estudios de factibilidad técnica.

Los diferentes productos comerciales, que son sometidos a radiación gamma, pueden ser englobados en los siguientes grupos.

- Productos desechables de uso médico.
- Medicamentos.
- Alimentos.
- Cosméticos.
- Varios.

3.1.- DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS

Los enlaces glucosídicos de la celulosa son estables en soluciones alcalinas pero rápidamente hidrolizables en soluciones diluidas de ácidos inorgánicos, se encuentran serias dificultades en la determinación del peso molecular de este polímero debido al hecho que la celulosa es difícil de disolver y fácilmente se degrada en solución. El diagrama de difracción de rayos X de la celulosa indica que este polímero está altamente orientado, es decir que presenta una alta cristalinidad. En pulpa de la madera, linteres de algodón y algodón, el grado de cristalinidad es cercano al 70%. Las regiones cristalinas no son fácilmente accesibles a la mayoría de los reactivos químicos sin que se produzca un rompimiento de la estructura cristalina acompañada a menudo por la degradación de la cadena polimérica. Debido al gran número de grupos hidroxilos que presenta la celulosa, es muy hidrofílica y siempre contiene significantes cantidades de agua, que no se elimina por técnicas comunes de secado. Así, la celulosa presenta un polímero extremadamente complejo, el cual puede sufrir procesos químicos mucho más complejos cuando es sometida a radiación que algún otro polímero vinílico simple.

Al ser sometidos los polímeros²³ a radiación de alta energía, se presentan cambios en la estructura química como resultado de las reacciones provocadas por la energía adsorbida. Las primeras reacciones en llevarse a cabo son de excitación y ionización, hay otras subsecuentes, para determinar las dimensiones

de los cambios se han utilizado diversos procedimientos experimentales tanto directos como indirectos.

La longitud de las cadenas de los polímeros es el más relevante y significativo de los cambios que se presentan, esta sirve también para tener un mejor conocimiento de la naturaleza y magnitud de la degradación por radiación aunque hay diversos factores que influyen en el comportamiento de los polímeros cuando son sometidos a radiación.

Por lo que la determinación del peso molecular de la celulosa será un parámetro para cuantificar la degradación del polímero cuando es sometido a radiación.

3.1.1 TIPOS DE RADIACIÓN

La radiación se clasifica en:

- a) radiación de fotones
- b) radiación de partículas.

Los rayos γ son llamados con frecuencia fotones, ya que se consideran como paquetes de energía de valor definido y constante. Son radiaciones electromagnéticas que tienen una longitud de onda (λ) entre el intervalo de 10^{-2} - 10^{-3} Å y con energías de 10^7 - 10^{10} Kcal /mol, se utilizan en diversos estudios donde se trabaja con dosis bajas de alta penetración.

Son emitidos por un núcleo radiactivo al decaer, cuando el núcleo se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía, y como este proceso ocurre entre dos niveles de energía definidos la radiación resultante tiene una energía específica.^{7, 20} La energía de los rayos γ abarca en un intervalo de KeV - MeV.

Se utilizan como principales fuentes de radiación gamma a los isótopos radiactivos de Cobalto 60 y el Cesio 137.

3.1.2 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

La energía absorbida por la materia ha sido convencionalmente llamada como dosis. Las unidades manejadas para dosis de radiación son el rad y el Gray, este último es el manejado en el Sistema Internacional. El rad corresponde a 10^{-2} J / Kg y el Gray a 1 J /Kg. La relación entre estas dos unidades es . 1 rad = 0.1 Gy.

Cuando la radiación electromagnética de rayos γ pasa a través de la materia (celulosa en este caso), la intensidad de la radiación decrece como resultado de la dispersión y absorción de la energía que es transferida a las moléculas, átomos y/o partículas subatómicas del medio absorbente, hasta que la energía termina por ser dispersada en su totalidad

La energía transferida a la celulosa origina como primer efecto, reacciones de ionización y/o excitación. Y los tres principales procesos que opera en la interacción de la materia con la radiación γ electromagnética son.

1.- **Efecto fotoeléctrico:** Este hecho tiene lugar cuando se trata de fotones de baja energía que son totalmente absorbidos. Como resultado de la energía absorbida, un electrón, llamado fotoelectrón, es lanzado fuera del átomo desde una órbita exterior al núcleo con una energía cuyo valor es dado por la siguiente relación :

$$E_{\text{fotoelectrón}} = E_{\gamma} - E_{\text{energía de enlace del electrón lanzado}}$$

El fotoelectrón a su vez pierde energía causando la producción de pares iónicos, el orbital vacante es ocupado por otro electrón proveniente de los orbitales exteriores, o sea de niveles superiores de energía, emitiéndose un rayo x con un energía específica, igual a la diferencia entre las energías de, aunque puede suceder que la energía se transferida a otro electrón el cual este cercano al núcleo, mismo que es lanzado del átomo y que se conoce como electrón de Auger.

2.- Efecto Compton: Cuando el fotón incidente sobre la muestra no es totalmente absorbido por un electrón, este es disparado y el fotón continua su trayectoria sólo que con una diferente dirección, menor energía, mayor longitud de onda y por consiguiente menor frecuencia, con mayor probabilidad de encontrar electrones en su trayectoria a quienes transferirles su energía. La energía del rayo dispersado se obtiene de la siguiente forma.

$E \text{ del rayo dispersado } 2 = E \text{ del rayo incidente} - E \text{ energía de enlace del electrón lanzado}$

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo, es decir que es de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de un electrón de Auger, de la misma forma que durante el efecto fotoeléctrico.

3.- Producción de pares electrónicos: Este se lleva cuando la energía del fotón incidente es muy alta y al ser absorbida por la materia se transforma en masa y produce 2 partículas β , una negativa y otra positiva. Como 2 masas de electrón son producidas al menos se necesita una energía equivalente a 1.02 MeV. Si la energía del rayo incidente pasa de este valor el exceso aparecerá como energía cinética del par formado.

3.1.3 ABSORCIÓN DE RAYOS GAMMA POR LA CELULOSA

Quando un flujo de rayos gamma pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente, por lo tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos gamma son absorbidos según la ley exponencial (ecuación 4) que esta en función del grosor de la muestra y el coeficiente de absorción, el coeficiente de absorción lineal es a su vez una función de la energía de radiación y de la densidad del medio absorbente.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde I_0 es la intensidad inicial del flujo de rayos γ , medida en términos de cuentas por unidad de tiempo en un sistema de detección, x el espesor (cm.) de un determinado material que se encuentra entre la fuente radiactiva y el detector y μ al coeficiente de absorción lineal de ese material.

3.1.4.- REACCIONES SECUNDARIAS.

Dentro reacciones secundarias que se producen en los materiales poliméricos irradiados con rayos γ , están las producidas por los radicales libres, las cuales incluyen:

- 1) Abstracciones de átomos de H, con preferencia por los H terciarios, y de halógenos.
- 2) Adición en los dobles.
- 3) Descomposición con la producción de pequeñas moléculas, por ejemplo CO_2 .
- 4) Escisión y/o reticulación de las cadenas poliméricas

Cuando ocurre la escisión en la cadena principal del polímero sólido, puede ocurrir que debido a la limitada movilidad de las fracciones que se formen se pueda limitar una escisión continua, este hecho se fundamenta en que al determinar el rendimiento de escisión en polímeros amorfos es mayor que en polímeros cristalinos.²³

3.2.- CAMBIOS QUÍMICOS INDUCIDOS POR RADIACIÓN

Los cambios moleculares que se presentan en los polímeros como resultados de la radiación son producidos por reacciones químicas que pueden ser clasificadas en:

1.- Reticulación de la Cadena, causando un incremento en el peso molecular. La continua reticulación de moléculas da como resultado la formación de una red microscópica y el polímero se hace más insoluble, esto es, la fracción soluble decrece con la dosis de radiación.

2.- Escisión de la cadena, causando un decremento en peso molecular. Muchas propiedades de los materiales poliméricos son fuertemente dependiente del peso molecular, el cual es substancialmente cambiado por la escisión de la cadena. La fuerza - tensión y la flexión decrece, y el grado de solubilidad en disolventes se incrementa.

3.- Producción de pequeñas moléculas, resultado de escisión de enlaces seguido de la abstracción o reacciones de la combinación, la producción de éstas pueden dar información para el conocimiento del mecanismo de degradación de polímeros por radiación. Pero los productos gaseosos, tales como CO_2 , pueden quedar atrapados entre las redes poliméricas, y éste puede llevar con el transcurso del tiempo a subsecuentes rompimientos debido a fuerzas de tensión acumuladas.

4.- Cambios estructurales en los polímeros, los cuales son acompañados por la formación de pequeñas moléculas como producto de la degradación del polímero por la radiación o producidas por reacciones subsecuentes a la radiación, estos cambios pueden causar variaciones significativas en las propiedades del material absorbente.

4.- DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO

La determinación del peso molecular de las moléculas poliméricas es un problema muy importante ya que define, en gran medida, las propiedades físico-químicas y mecánicas del polímero.

El peso molecular de un material celulósico produce un efecto importante en algunas de sus propiedades físicas. Por ejemplo, dentro de ciertos límites las propiedades mecánicas mejoran cuando se aumenta el peso molecular. Por eso dentro de la industria se considera que la determinación de la viscosidad que permite determinar el peso molecular es uno de los ensayos más importantes de la celulosa y derivados.

En lo concerniente a las macromoléculas se cuenta con un problema que no se presenta en los compuestos orgánicos e inorgánicos de bajo peso molecular y es que debido al proceso estadístico que rige las reacciones de polimerización, el tamaño o grado de polimerización, DP, y por consiguiente el peso molecular de las cadenas no es el mismo para todas las macromoléculas obtenidas. Existen cadenas más cortas o más largas alrededor de un valor medio, esto es, no hay homogeneidad en el peso molecular de los polímeros, razón por la cual cuando uno se refiere al peso molecular de un polímero, en este caso de celulosa o un derivado de celulosa, se refiere al Peso Molecular Promedio ²

Los métodos ebulloscópico y crioscópico para determinar el peso molecular de compuestos químicos no son los más adecuados para moléculas tan grandes por el motivo antes explicado.

Existen diferentes métodos para medir el peso molecular de los polímeros; cada una de éstas es sensible a una propiedad específica de la macromolécula en solución. Pueden ser sensibles al número, al peso o a la viscosidad, proporcionando promedios numéricos (M_n), de pesos (M_w) y viscosimétricos (M_v) respectivamente.

Las técnicas utilizadas son viscosimetría, osmometría, dispersión de la luz, cromatografía de gel y sedimentación

4.1.- TIPOS DE PESO MOLECULAR.

Hay por lo menos cuatro tipos de peso molecular ¹³ :

- a.- Número promedio.
- b.- Peso promedio.
- c.- Z promedio.
- d.- Viscosimétrico.

La utilidad de la viscosidad de una disolución de polímeros como una forma de determinar el peso molecular promedio, ha sido demostrada por Staudinger ^{3, 9} (1930) en sus primeras investigaciones. La viscosidad de una solución es básicamente la medida del tamaño de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales. La celulosa y sus derivados son polímeros lineales por lo que la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad - peso molecular son tan aceptables, que las medidas de la viscosidad constituye una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas en la industria.

La determinación de la viscosidad de una solución diluida de celulosa o uno de sus derivados, en el presente trabajo fue para el Nitrato de Celulosa, es el método más sencillo y útil para determinar el peso molecular.

Además, el cambio en el peso molecular promedio puede ser utilizado en la determinación del rendimiento de la escisión y reticulación provocados por la irradiación de polímeros.

4.2- VISCOSIMETRÍA

La viscosidad es la resistencia que presenta una sustancia o dilución a fluir cuando es sujeta a presión cortante. Para medir la viscosidad de disoluciones

poliméricas diluidas se utilizan diversos métodos los que pueden ser agrupados en :

- a) Métodos de tubos capilares.
- b) Métodos mecánicos.
- c) Medidas de relajación de esfuerzos.

Las mediciones de la viscosidad de una solución se realiza por la comparación del tiempo de flujo (t) requerido para que un volumen determinado de una disolución de un polímero como soluto pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo para el disolvente (t_0). A partir de t , t_0 y de la concentración se obtienen las siguientes magnitudes :

Viscosidad Relativa $\eta_r = \eta / \eta_0 \cong t / t_0$

Viscosidad Especifica $\eta_{sp} = \eta_r \cong (t - t_0) / t_0$

Viscosidad Reducida $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$

Viscosidad Intrínseca $[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c \rightarrow 0} = [(\ln \eta_r / c)]$

La concentración se expresa en gramos por decilitro (g/dl, g/100 ml).

La predicción de Staudinger, de que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular ha necesitado sólo una ligera modificación: la viscosidad intrínseca reducida ha sido sustituida por la viscosidad reducida y se ha admitido que es proporcional a una potencia del peso molecular un poco menor que 1.

En 1938 Mark ³ y Houwink llegaron a la relación entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca, donde k y a son constantes particulares para cada sistema polímero - disolvente a una temperatura dada y M es el grado de polimerización. La ecuación 1 es de gran uso actualmente, al representar una de las relaciones más importantes en la ciencia de los polímeros.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ puede ser expresada por la ecuación (1).

$$[\eta] = k M^a$$

.....ecuación 2

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a $c=0$, pero es una función del disolvente utilizado.

De la cual podemos calcular el peso molecular despejando M de la anterior ecuación :

$$M = ([\eta] / k)^{1/a}$$

.....ecuación 3

las ecuaciones 1 y 2 son las correlaciones empíricas entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular para polímeros lineales

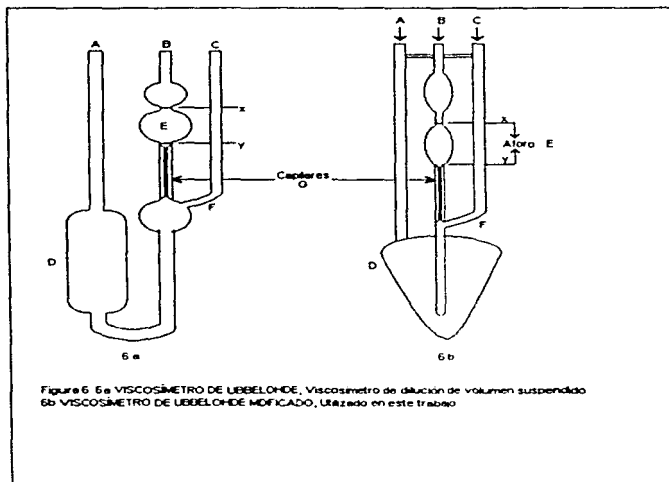
4.2.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES

Hay varias clases de viscosímetros, pero las consideraciones que se aplican a éstos resultan tan comunes, que no es tan difícil determinar las cualidades de uno con respecto a otro. Todo aquel que haya estudiado algo sobre la viscosidad ha ideado un instrumento para sus necesidades especiales o ha intentado corregir los inconvenientes que se presentan en los viscosímetros disponibles.

La viscosidad de una disolución diluida se mide comúnmente en viscosímetros capilares del tipo de Ostwald-Fenske o Ubbelohde (figura 6a) que posee la ventaja de que las medidas son independientes de la cantidad de disolución en el viscosímetro y se pueden realizar medidas consecutivas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas a temperatura constante ($\pm 0.02^\circ\text{C}$), se recomienda que los tiempos de flujo sean largos para minimizar las posibles correcciones necesarias que se aplican a los datos registrados. En la industria, la relación de la viscosidad con la temperatura es de gran importancia para las propiedades del producto final. Cuando el comportamiento de un producto depende de la viscosidad y hay que utilizarlo en un intervalo amplio de temperatura, esto es determinante para los aceites y grasas lubricantes. La relación de la viscosidad con la temperatura es un factor de

importancia dentro del diseño y funcionamiento de los instrumentos para la medición de ésta propiedad de líquidos.

En nuestro proceso utilizamos un viscosímetro de Ubbelohde modificado (figura 6b), que posee la ventajas adecuadas a nuestras necesidades, el cual fue diseñado por el Dr. Helio Flores R.



El procedimiento que se sigue para medir la viscosidad de una solución polimérica es la siguiente :

En un viscosímetro modificado de Ubbelohde (6b) se coloca una solución líquida de volumen conocido a través de C en el bulbo D. La solución es entonces bombeada a E. Para lo cual los tubos A y B son tapados con los dedos, entonces con una perilla se jala el aire y por consiguiente la solución hasta que este completamente llena la burbuja siguiente a E, esto es para tener tiempo de accionar el cronometro y tomar el tiempo de flujo que es el tiempo tarda la solución de descender del punto x al y.

Así, al agregar una cantidad más de disolvente a la disolución de D, seguida por la homogenización de la misma disolución, se obtiene una nueva concentración en la serie.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IRRADIACIÓN DE MUESTRAS EN EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN NUCLEAR (I N I N).

Material celulósico:

- 1) Celulosa de papel filtro (Whatman), tipo A.
- 2) Celulosa de papel de libro del siglo pasado (Celulosa no reciente), tipo B.

Las muestras de celulosa fueron irradiadas en el Departamento del Irradiador Gamma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). En la tabla 4 se reportan las dosis solicitadas para los dos tipos de celulosas.

TABLA 4

DOSIS	DE	LAS		C	E	L	U	L	O	S	A	S		
TIPO A	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TIPO B	0.5	1	1.5	2		4	5	6		8				

De los dos tipos de celulosa se manejaron también celulosa sin radiación, como muestras patrón.

NOTA: Debido a la poca disponibilidad de la celulosa tipo B, ya que sólo se contaba con una cantidad limitada, las dosis solicitadas no fueron las mismas para ambas celulosas.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

1.- FORMACIÓN DE UN DERIVADO SOLUBLE : NITRATO DE CELULOSA

1.1- PREPARACIÓN DE LA MEZCLA NITRANTE

En un baño de hielo-agua, se coloca el matraz erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado al cual se le agregan 100 g de ácido nítrico fumante, en agitación mecánica constante, se le agregan 44.0 g de di-fósforo pentóxido y se tapa, dejando en agitación por 2 horas.

Esta mezcla tiene la siguiente composición: ácido nítrico 64%, ácido fosfórico 26% y pentóxido de fósforo 10%. Se recomienda que para el almacenaje de esta mezcla se use un frasco ámbar y se guarde en un lugar oscuro.

1.2.- NITRACIÓN DE LA CELULOSA

Procedimiento para cada una de las muestras de celulosa mencionadas en la tabla 4.

a.- Se pesa un cuadrado de 2 x 2 cm, de cada muestra de celulosa irradiada así como las muestras de cero irradiación.

b.- El cuadrado de celulosa, es sumergido en la mezcla nitrante por 20 minutos, transcurrido el tiempo la muestra se lava por 5 minutos en una solución de carbonato monoácido de sodio al 5% en peso, este procedimiento se repite por tres veces más para de esta forma neutralizar los residuos de ácidos de la mezcla nitrante y estabilizar el nitrato de celulosa formado. Como siguiente paso se sumerge en agua destilada durante otros 5 minutos, posteriormente se sumerge en agua a ebullición por 10 minutos, en seguida se sumerge en una mezcla metanol - agua (1 1) durante 10 minutos y se seca durante 1 hora en estufa a 70 °C.

c.- Pesar la muestra nitrada.

2.- VISCOSIMETRÍA

2.1.- PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE NITRATO DE CELULOSA

Pesar aproximadamente 0.025 g de nitrato de celulosa, la cual se solubiliza en 15 ml de acetona con agitación magnética durante 2 horas, posteriormente se centrifuga la solución por 15 min. El sobrenadante se transvasa a un matraz volumétrico de 25 ml, donde se afora la muestra con acetona.

2.2.- MEDICIÓN DE TIEMPOS

a.- El viscosímetro de Abbelohde modificado (figura 6b), debe estar sumergido en un recipiente de vidrio lleno de agua. Se registra la temperatura del agua durante todo el procedimiento

b.- Se mide la viscosidad de la acetona pura, utilizando 10 ml. - se recomienda filtrarla para evitar posteriores problemas - que son colocados en el viscosímetro. Se tapa la entrada derecha que es la parte C de la figura 6b y con una perilla de succión (la cual esta conectada a un tramo de manguera por un tubo de vidrio), se absorbe por el capilar del centro (b), hasta que la acetona haya llegado hasta la segunda esfera. En este momento se retira la perilla y la obstrucción a la entrada C. Tomar el tiempo que tarda el disolvente, a partir de la primera línea (x) hasta que el menisco se encuentre en la segunda línea (y).

Se registran tres mediciones del tiempo para la acetona pura así como también tres para cada una de las disoluciones que se realicen

c.- La acetona es retirada del viscosímetro, el cual debe quedar perfectamente seco y limpio

d.- Una alícuota de 10 ml de la solución de nitrato de celulosa (preparada en el punto 2.1) se coloca en un vaso de precipitados, previamente pesado y

asegurarse que se encuentre a peso constante. A este volumen se le evapora el disolvente en una estufa a 70 ° C. Una vez evaporado el disolvente el vaso es temperizado en un desecador y se pesa nuevamente el vaso con muestra de polímero.

Esto es para sacar la concentración de la solución preparada. Así como la cantidad de nitrato de celulosa en 10 ml.

$$\text{Peso del Polímero en 10 ml} = \text{peso}_{\text{vaso con muestra}} - \text{peso}_{\text{del vaso}}$$

e.- Una alícuota de 10 ml de la misma solución, se coloca en el viscosímetro, la cual tendrá la concentración inicial, C_0 , de ésta se registran tres lecturas de tiempo, realizando el mismo procedimiento que se mencionó anteriormente para la acetona.

f.- En el viscosímetro se hace una dilución agregando 5 ml de acetona para un volumen final de 15 ml, registrar tres tiempos. Esta concentración será la C_1 .

g.- Diluir nuevamente la solución con 10 ml de acetona y con concentración, C_2 .

h.- Diluir con 15 ml del disolvente, obteniéndose un volumen final de 25 ml de concentración C_3 .

i.- El punto h se repite dos veces más. Los volúmenes finales serán de 40 y 55 ml y las concentraciones son C_4 y C_5 respectivamente.

En la tabla 5 se muestra los volúmenes manejados.

TABLA 5

Volumen original (ml)	Volumen agregado(ml)	Volumen final (ml)
10(vol. muestra)	0	10
10	5	15
15	10	25
25	15	40
40	15	55
55	15	70

De los tiempos obtenidos para cada una de las mediciones de la viscosidad tanto del disolvente como para las diluciones realizadas se sacan promedios los cuales se reportan en segundos.

3- CALCULO DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO

Los siguientes datos son introducidos en una hoja de calculo de excel :

- Peso de muestra en gramos
- Temperatura del baño de agua en centígrados.
- Tiempo promedio de la acetona pura en segundos.
- Tiempo promedio para las seis soluciones, también en segundos.

Programa hecho en excel para la obtención del peso molecular del polímero de nitrato de celulosa, resultado que es en Daltons, unidad utilizada para polímeros naturales.

La siguiente gráfica fue el patrón utilizado.

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR VISCOMETRICO

con Solos Almidones Puros

MUESTRA: PAPEL FILTRO (Whatman) con K. Magerle

POLIMERO: CELULOSA

PESO DE LA MUESTRA (M en g.)

CTE K1/D1'S en gramos / decilitro

CTE ALFA

TIEMPO DE LA ACETONA

TEMPERATURA DEL BAÑO

10
10.88
10
10
10

DATOS		
TEMP. DEL BAÑO (°C.)	PESO DE LA MUESTRA (g)	TIEMPO DE LA ACETONA
#	en ml en g	TIEMPOS
1	10	
2	15	
3	25	
4	40	
5	50	
6	70	

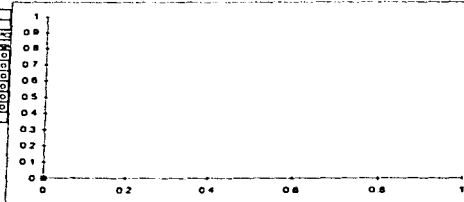
PESO MOLECULAR = #1/DIV/D1 DALTONS

INTERSECCION #1/DIV/D1

PENSIENTE #1/DIV/D1

CORRELACION #1/DIV/D1

CONC. g/ml	η _{sp} /C (dl/g)	η _{sp} /C (dl/g)	η _{sp} /C (dl/g)
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0



RESULTADOS Y ANALISIS

CAPITULO III

RESULTADOS Y ANALISIS

Celulosas trabajadas

De la celulosa tipo A se tuvieron un total de quince muestras, catorce irradiadas y una a cero dosis de radiación (tablas 6 y 7).

De la celulosa tipo B fueron un total de diez muestras, nueve irradiadas y una muestra a cero Mrad, las muestras sin radiación fueron utilizadas como patrón (tablas 6 y 8).

TABLA 6

MUESTRAS ESTÁNDAR		
Muestra 1	Celulosa (Papel filtro Whatman)	0.0 Mrad
Muestra 2	Celulosa (Papel de Libro)	0.0 Mrad

REGISTRO DE DATOS PROPORCIONADOS POR EL INSTITUTO NACIONAL DE
 INVESTIGACIONES NUCLEARES
 UNIDAD DE IRRADIACIÓN GAMMA
 REPORTE DE PRUEBAS DE IRRADIACIÓN

TABLA 7

NOMBRE COMERCIAL DEL PRODUCTO	CELULOSA (PAPEL FILTRO)
DOSIMETRO EMPLEADO	PERSPEX ROJO 4034 DV

No DE MUESTRA	FECHA	DOSIS SOLICITADA	DOSIS OBTENIDA
1	13-08-96	0.5 Mrad	0.75 min - 0.84 max
2	13-08-96	1.0 Mrad	0.83 min - 0.91 max
3	14-08-96	1.5 Mrad	1.43 min - 1.47 max
4	13-08-96	2.0 Mrad	2.34 min - 2.59 max
5	14.15-08-96	3.0 Mrad	2.87 min - 3.01 max
6	22.23-08-96	4.0 Mrad	3.98 min - 4.02 max
7	22.23-08-96	5.0 Mrad	5.13 min - 5.24 max
8	23.25-08-96	6.0 Mrad	6.32 min - 6.45 max
9	23.25-08-96	7.0 Mrad	6.88 min - 6.93 max
10	23.25-08-96	8.0 Mrad	8.08 min - 8.12 max
11	19.20-08-96	9.0 Mrad	9.08 min - 9.24 max
12	13.15-08-96	10.0 Mrad	9.64 min - 10.18 max
13	19.21-08-96	11.0 Mrad	11.02 min - 11.37 max
14	19.21-08-96	12.0 Mrad	11.73 min - 11.93 max

TABLA 8

NOMBRE COMERCIAL DEL PRODUCTO	CELULOSA (PAPEL DE LIBRO ANTIGUO)		
DOSIMETRO EMPLEADO	PERSPEX ROJO 4034 DV		
No DE MUESTRA	FECHA	DOSIS SOLICITADA	DOSIS OBTENIDA
1		0.5 Mrad	0.4 min - 0.59 max
2	2-5-96	1.0 Mrad	0.89 min - 1.06 max
3	3-5-96	1.5 Mrad	1.74 min - 1.76 max
4	3-5-96	2.0 Mrad	2.00 min - 2.24 max
5	16.17-10-96	3.0 Mrad	3.15 min - 3.18 max
6	17-10-96	4.0 Mrad	4.10 min - 4.19 max
7	17-10-96	5.0 Mrad	5.74 min - 6.68 max
8	15-10-96	6.0 Mrad	6.36 min - 6.36 max
9	15-10-96	8.0 Mrad	8.12 min - 8.30 max

En la certificación de la dosis obtenida (tablas 7 y 8), que proporciona el Instituto Nacional de Investigación Nuclear para cada producto irradiado, reportan un intervalo de dosis mínima y máxima sobre la solicitada, las cuales son avaladas por la firma de los responsables de operación de dosimetría del departamento del Irradiador Gamma, (ININ)

En lo sucesivo será utilizando el valor de la dosis solicitada, para facilitar el manejo de datos, pero teniéndose en cuenta que no se trata de un valor absoluto, sino que la radiación absorbida por el polímero de celulosa se encuentra entre el intervalo anteriormente reportado

Cada una de las veinte y cinco muestras de celulosa que se tenían disponibles se nitraron como se mencionó en el punto 1.2 del capítulo II, de estos el porcentaje de nitración fue alrededor de 69%. El cual fue determinado por el peso de las muestras inicial y final.

La nitración de cada una de las muestras de celulosa se realizó de forma individual.

MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD DE LAS SOLUCIONES DE NITRATO DE CELULOSA

Este procedimiento se realizó para cada muestra de nitrato de celulosa.

Medición de la viscosidad del disolvente : Acetona.

En la medición de los tiempos de la viscosidad de la acetona, se utilizaron 10 ml, se realizaron 3 lecturas, siempre cuidando que no estuviera presente ninguna partícula que bloquee el capilar (G de la figura 6b), posteriormente se seco el viscosímetro.

Medición de la viscosidad de las soluciones de nitrato de celulosa.

De la solución inicial, una alícuota de 10 ml, se agrega al viscosímetro, se registran un total de tres lecturas de las cuales se obtiene un promedio.

De acuerdo con la tabla 5 del capítulo II, se van agregando los volúmenes mencionados. De cada una de las nuevas concentraciones se registran tres lecturas de tiempo, también de estos se sacan promedios y en una hoja de cálculo de excel (página 37), en la cual se hizo uso de la ecuación 1 reportada en los antecedentes, se introducen los siguientes datos :

--Peso de muestra (que fue obtenido por diferencia de peso de una muestra de 10 ml y el peso de la misma evaporado el disolvente a 70 °C).

--Temperatura del baño de agua en el que se sumergió el viscosímetro.

--Tiempo promedio (reportados en segundos) del disolvente.

--Tiempo promedio de las 6 diluciones sucesivas realizadas.

La gráfica 1, que se presenta a continuación, DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO, es la obtenida para la Celulosa Nitrada de papel filtro tipo Whatman, en esta se reportan los datos obtenidos de la viscosimetría para este tipo de la celulosa con una dosis de radiación de 0.5 Mrad, esta hoja fue utilizada como patrón de las siguientes muestras del tipo A. El peso obtenido es de 1239162 Daltons.

El valor de la celulosa patrón fue de 1653176 Daltons que fue tomado para la determinación de la degradación de las muestras irradiadas.

El porcentaje de degradación se calculó tomando como el peso molecular viscosimétrico de la celulosa nitrada no irradiada como celulosa con cero degradación.

% de degradación de la celulosa tipo A = $100 - (PM_{con \times Dosis} \times 100) / 1653176$

Donde PM es el peso molecular obtenido para cada una de las dosis de radiación de las celulosas tipo A.

La gráfica 2, es la obtenida para la Celulosa nitrada tipo B con una dosis de 6 Mrad, una de las de mayor dosis solicitada para esta celulosa de libro. El peso viscosimétrico obtenido fue de 474037.

Para el calculo de porcentaje de degradación, se utilizo el peso molecular viscosimétrico de la celulosa con cero dosis de radiación que fue de 1365743 Daltons.

% de degradación de la celulosa tipo B = $100 - (PM_{con\ 6\ Dosis} \times 100) / 1365743$

El peso molecular de la celulosa del libro es menor que el de la celulosa de papel filtro.

GRÁFICA 1

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO
 con ácido nítrico nuevo

MUESTRA PAPEL FILTRO (Whatman) con 0.5 Megarad

POLIMERO: CELULOSA

PESO DE LA MUESTRA (M en g.)

0.0186

CTE $K \cdot 10^{-5}$ en gramos / decilitro

0.722

CTE ALFA

0.88

TIEMPO DE LA ACETONA

122.33

TEMPERATURA DEL BAÑO

24

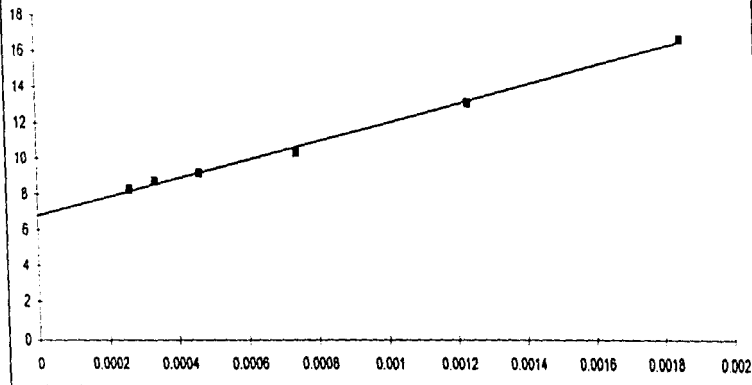
DATOS

TEMP. DEL BAÑO (°C)	24	
PESO DE LA MUESTRA (g)	0.0186	
TIEMPO DE LA ACETONA	122.33	
#	ml./M en g.	TIEMPOS
1	10	501.67
2	15	321.67
3	25	216.47
4	40	174.5
5	55	158.37
6	70	149.2

PESO MOLECULAR : 1239162 DALTONS

INTERSECCION 6.757740072

PENDIENTE 5243.268283

CORRELACIÓN 0.998250898


GRÁFICA 2

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO
con ácido nítrico nuevo

MUESTRA PAPEL ANTIGUO con 6 Megarad

POLIMERO: CELULOSA

PESO DE LA MUESTRA (M en g.)

CTE K*10⁴5 en gramos / decilitro

CTE ALFA

TIEMPO DE LA ACETONA

TEMPERATURA DEL BAÑO

0.0291

0.722

0.98

122.35

24

DATOS

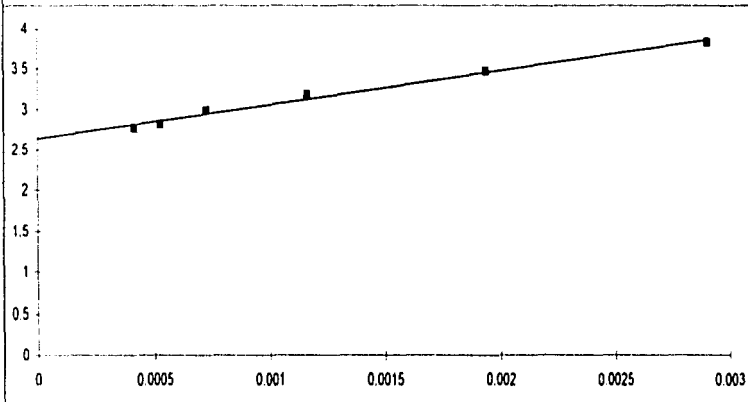
TEMP. DEL BAÑO (°C)	20	
PESO DE LA MUESTRA (g)	0.0291	
TIEMPO DE LA ACETONA	122.35	
#	ml/M en g.	TIEMPOS
1	10	258.4
2	15	204.45
3	25	167.6
4	40	148.87
5	55	140.57
6	70	136.43

PESO MOLECULAR : 474037 DALTONS

INTERSECCION 2.635319016

PENDIENTE 417.3394858

CORRELACION 0.994462368



REGISTRO DE PESOS MOLECULARES DE LOS DERIVADOS CELULOSA NITRADA.

Los pesos moleculares viscosimétricos obtenidos de los derivados nitrados de la celulosa se registran en las tablas 9 y 10.

En estas mismas tablas se reportan los porcentajes de degradación.

TABLA 9

PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO DE LA CELULOSA NITRADA TIPO A		
DOSIS EN Mrad	P. M. EN DALTONS	% DEGRADACIÓN
0.0	1653176	0
0.5	1240552	25.1
1.0	976468	41.0
1.5	858718	48.1
2.0	734901	55.6
3.0	541919	67.2
4.0	629955	61.9
5.0	547893	66.9
6.0	524984	68.3
7.0	481029	71.7
8.0	463201	73.2
9.0	323965	80.3
10.0	234517	77.7
11.0	327159	80.2
12.0	298101	82.1

TABLA 10

PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO DE LA CELULOSA NITRADA TIPO B		
DOSIS EN Mrad	P. M. EN DALTONS	% DEGRADACIÓN
0.0	1365743	0
0.5	950476	30.4
1.0	568550	58.4
1.5	407069	70.2
2.0	335070	75.5
4.0	636063	53.4
6.0	474037	65.3
8.0	380872	72.1

En las gráficas 3 y 4 que se presentan a continuación se observa la relación que se presenta entre el peso molecular viscosimétrico contra la dosis de radiación.

Notándose una disminución acelerada del polímero de celulosa del papel filtro (gráfica 3) especialmente desde en 0.5 hasta 4 Mrad de radiación, mientras a dosis superiores la variación de la degradación con respecto a la dosis no es tan pronunciada. En esta gráfica es digno de notarse que la radiación no es lineal y que la degradación que se presenta a 4 Mrad es menor que la que se presenta para 3 Mrad. Lo mismo sucede en 9 y 10 siendo mayor para 9 Mrad que para 10 unidades de radiación

En la celulosa de papel de libro también se muestra la misma disminución del peso molecular (gráfica 4) del derivado nitrado, el cual tampoco no es lineal, así como para el derivado de la celulosa del papel filtro la disminución del peso molecular con bajas dosis es mayor, como no se disponía de grandes cantidades de este material sólo se realizaron a las radiaciones mencionados en la tabla 7.

Como se ha observado en los resultados mostrados hasta el momento se presenta una disminución del peso molecular debido a que degrada la cadena polimérica de la celulosa, es decir que las fibras de celulosa son más cortas, este punto es de interés de notarse ya que se esperaría que siguiera mostrándose un decremento del peso molecular de ambas celulosas, pero la celulosa debido a su estructura impide que continúe la degradación

La gráfica 5 se presenta una comparación de los pesos moleculares viscosimétricos obtenidos para las celulosas, observándose que el peso

molecular de la celulosa del libro tiene un peso molecular mucho menor que la celulosa de papel de filtro, esperándose lo contrario debido a que en el siglo

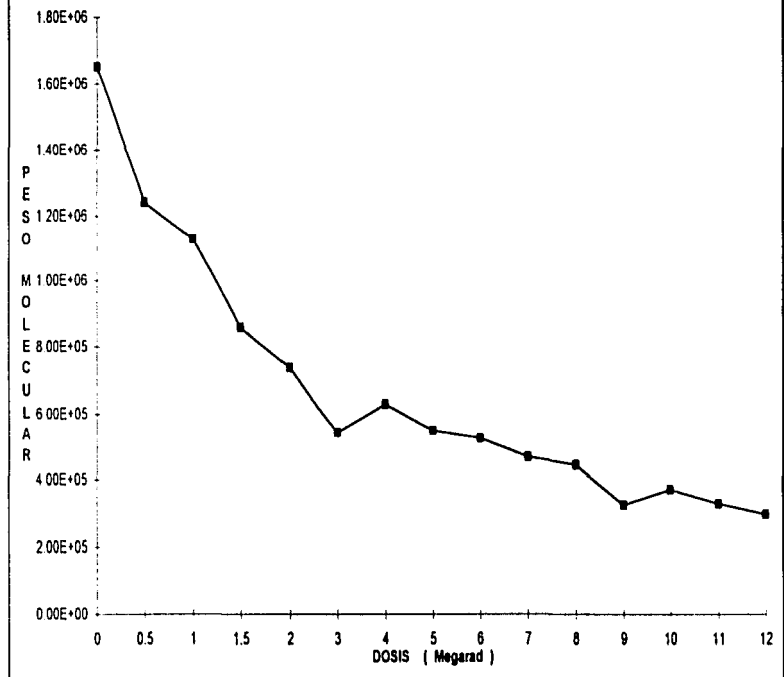
anterior la celulosa utilizada en la producción de papel para impresión contenía mayor número de impurezas provocado por el hecho de que las celulosas eran purificadas en forma menos agresiva hacia la fibra, para obtener fibras de mayor longitud. Pero en ambas se muestra el establecimiento de una menor variación del peso molecular del peso molecular.

Las gráficas 6 y 7 son sobre la degradación que se presenta en la celulosa antes y después de la radiación.

La degradación que se presenta en el polímero de celulosa utilizada para la fabricación de papel filtro que se maneja como de producción reciente, el cual se decidió utilizar por tener una alta pureza; es debido a la escisión de los enlaces β 1-4, es decir que sólo hay una disminución de la longitud de las cadenas de celulosa.

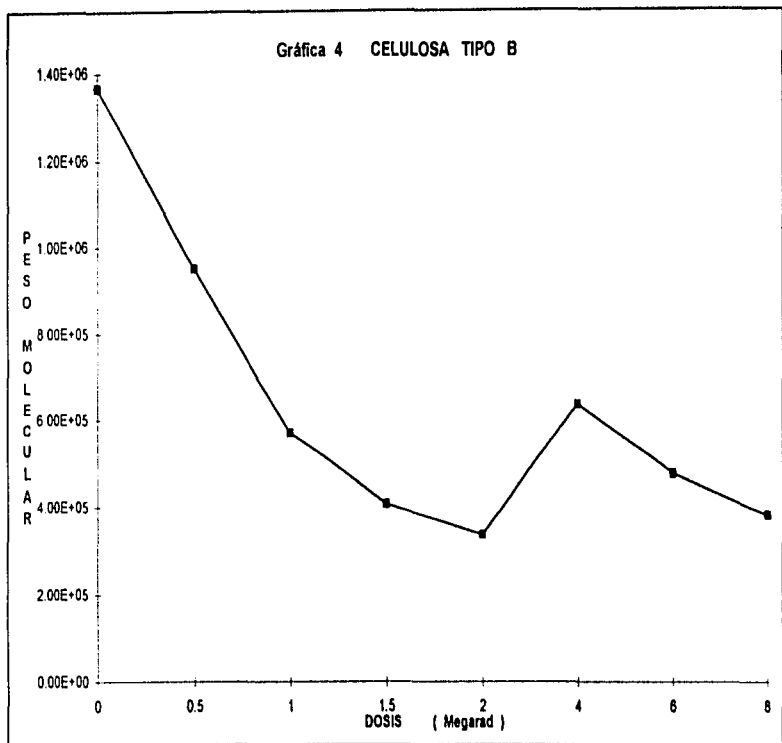
En la gráfica 8 establecemos que una cuando en los dos tipos de celulosa hay decrecimiento del peso molecular este no se mantiene constante.

Gráfica 3 CELULOSA TIPO A



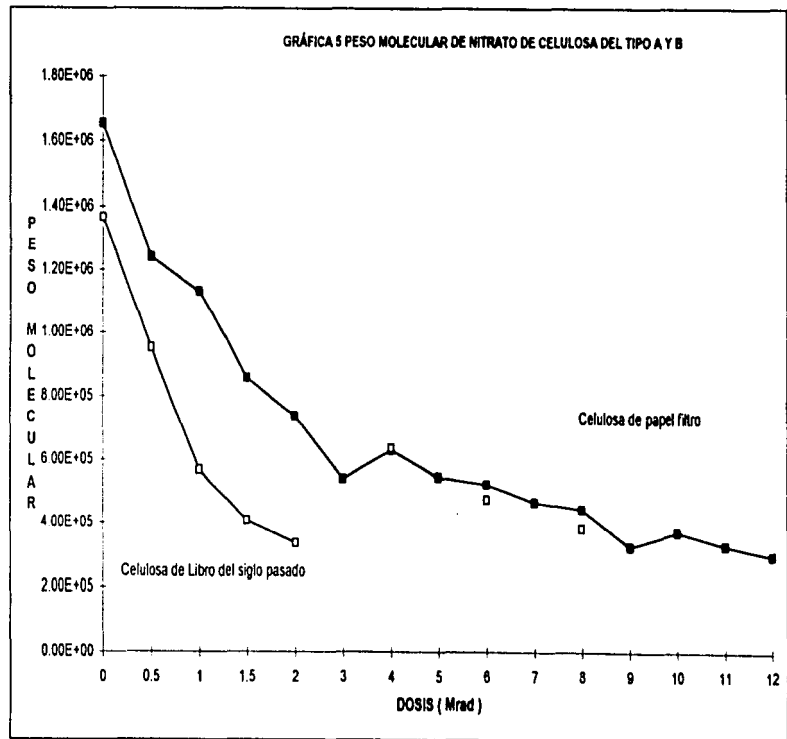
Resultados y Analisis

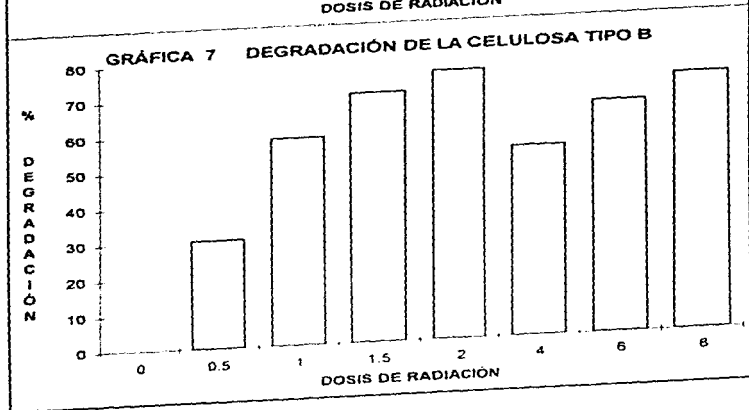
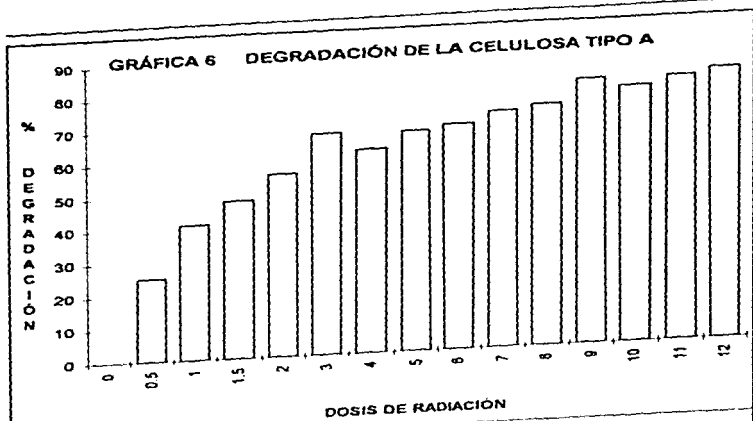
Gráfica 4 CELULOSA TIPO B



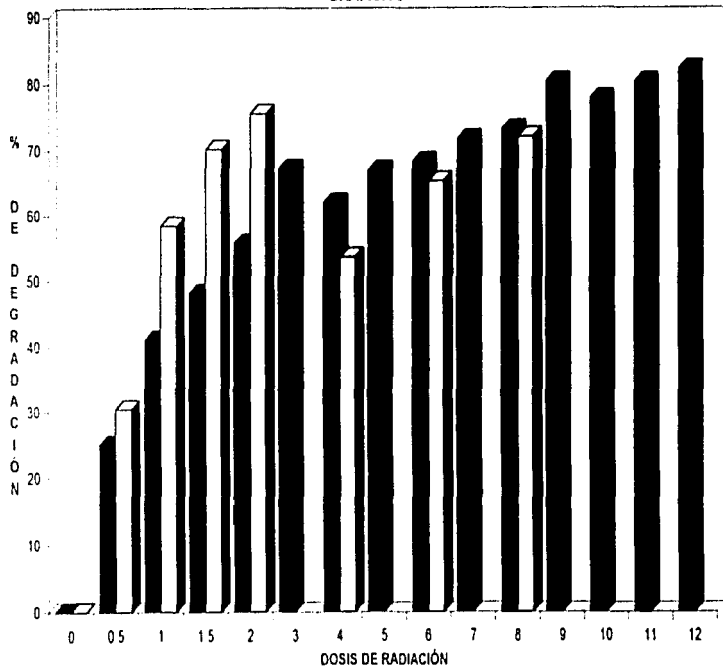
Resultados y Análisis

GRÁFICA 5 PESO MOLECULAR DE NITRATO DE CELULOSA DEL TIPO A Y B





GRÁFICA 8



La celulosa sufre una degradación de sus cadena cuando es sometida a radiación gamma, presentándose un mayor porcentaje de degradación cuando las dosis de radiaciones son de pocos Mrad, esto es debido a que las moléculas presentan una resistencia a una degradación en cadena de los enlaces glucosídicos de la celulosa.

La degradación ocurre de manera similar en los dos tipos de celulosa, lo cual establece que la radiación actúa sobre la estructura de química de la celulosa, es decir que va en una disminución del peso molecular del polímero y por consiguiente de decremento del grado de polimerización.

El porcentaje de degradación que se presenta en los libros y que es mayor al presentado en el papel filtro puede ser atribuido a otros factores como son el tiempo que ha permanecido en almacenamiento el libro al que perteneció esta hoja.

Hubiera servido más para nuestro objetivo la disponibilidad de una mayor proporción de papel de libro para poder ampliar nuestros resultados y sobre todo que las conclusiones tendrían un mayor soporte

Al tratarse de moléculas tan grandes posiblemente los resultados tengan un punto de error debido al tamaño mismo de las moléculas

Este trabajo puede ser ampliado hasta la obtención de glucosa lo cual es posible sobre todo al ser posible tratar la celulosa con irradiación de rayos gamma, con la disponibilidad que hoy tiene este tipo de técnica.

Por consiguiente la radiación de libros tiene que tomar en cuenta que este es un proceso de degradación el cual será sumado a los factores antes mencionados, lo que derivará en un incremento superior de degradación.

Este procedimiento de purificación de material bibliográfico deberá ser tomado con cierta cautela, por que de lo contrario se estaría creando un nuevo problema al intentar resolver uno presente

CONCLUSIONES

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Para cuantificar la degradación de la celulosa irradiada se obtuvo un derivado soluble de la celulosa, que fue el nitrato de celulosa que es soluble en acetona. Para posteriormente calcular el peso molecular viscosimétrico y con éste conocer la variación del peso molecular con respecto a la dosis de radiación recibida.

Las dos celulosas estudiadas en este trabajo fueron : una proveniente de papel filtro (Whatman) y la otra de una hoja de un libro del siglo pasado.

El peso molecular de los polimeros de celulosa que no fueron sometidos a de radiación y que fueron utilizados como patrón para determinar el porcentaje de degradación son : el del nitrato de celulosa de papel filtro de 1653176 Daltons que es mayor que el del nitrato de celulosa de papel del libro que es de 1365743 Daltons.

Se encontró que ambas celulosas sufren el mismo proceso de degradación cuando son sometidas a irradiación gamma, esto desde las dosis más pequeñas. Mostrándose una degradación más acelerada a bajas dosis de radiación. Esto particularmente a desde la dosis más baja que fue de 0.5 hasta 3 Mrad en la celulosa de papel filtro y en la celulosa del libro desde 0.5 (que también fue la menor dosis de radiación) hasta 2 Mrad

La celulosa de papel filtro es la que presenta un mayor peso molecular viscosimétrico, así como también en la que se presenta el mayor porcentaje de degradación por radiación de rayos gamma, ambos calculados por la determinación de la viscosidad del derivado nitrado de celulosa

La máxima degradación en papel filtro se da a 12 Mrad de radiación, con un 82.1% y la mínima que es de 25.1% se da con 0.5 Mrad de dosis

En el papel del libro la máxima de gradación se presenta a 2 Mrad de dosis con 75.5% y la mínima que es de 30.4% se da con también 0.5 Mrad

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Anal. Chem. 12 (21) 1497 (1949).
- 2.- Angulo, J. L. Sánchez. Caracterización fisicoquímica de Polímeros. Limusa. México (1994).
- 3.- Billmeyer, F. W. Textbook of Polymer Science. John Wiley and Sons. Third Edition Singapore (1984).
- 4.- Boening, H. V.. Thieme George Publisher Stuttgart. Structure and Properties of Polymer Editor Kurt Niedenzu Hans Zimmer. Germany (1973).
- 5.- Challa, J. Polymer Chemistry an Introduction. Ed Ellis Horwood, Great Britain (1993)
- 6.- Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymer Systems; High Polymer, Vol 15; Interscience. New York (1962)
- 7.- Cowie, J. M. Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials. Published in the USA by Chapman and Hall New York (1991).
- 8.- Cram, D.; Hammond, G. Organic Chemistry. Second edition, McGraw-Hill Book Company, Inc. N.Y. (1964).
- 9.- Douglas Miles Frank Cellulose Nitrate The Physical Chemistry of Nitrocellulose Its Formation and Use. 1ra Edition, Published for Imperial Chemical Industries Limited by Oliver and Boyd, New York (1955).
- 10.- Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol 7 Editor John J. Mcketta New York (1978).
- 11.- Encyclopedia of Chemical Technology Fourth Edition Vol 5 John Wiley and Sons USA (1993)

- 12.- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol 9, Edited by Foster Dee Snell and Leslie S., John Wiley and Sons (1970).
- 13.- Estudio Sobre la Degradación Físicoquímica y Biológica de la Celulosa. Tesis Profesional de Flores Romero Maria del Lourdes. México 1996.
- 14.- Graham Solomos. T., Fundamentos de Química Orgánica; ed Limusa, México (1988).
- 15.- (a) <http://www.ilafa.org/conmua2.html>
(b) <http://www.medaccess.com/census/94s0941.htm>
(c) <http://www.sugars.com/faq.htm##consume>
(d) <http://www.fao.org/review/VIEW9e.HTM>
(e) <http://www.epg.org/BG.Paper.html>
- 16.- J. Chem. Educ 73(12) 1160 (1996)
- 17.- Kemp S. Daniel, Vellancio Frank. Química Orgánica Ed. Omega. Barcelona (1986).
- 18.- Kennedy, J. F. et al (ed) (1985) Cellulose and its derivatives. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- 19.- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 5a edition, Beerbower and C. M. Hansen, Supplement Vol 5, Wiley and Sons, N. Y. (1993).
- 20.- Lenz, Robert W., Organic Chemistry of Synthetic High Polymer. Interscience Publisher a Division of John Wiley and Sons USA (1967)
- 21.- Mc Caffery Edwadr L. Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry. USA (1970). Mc Graw-Hill pag 137-147

- 22.- Navarrete, Manuel. Cabrera Luis. Introducción al Estudio de los Radionúclidos. Ediciones del Sector Eléctrico, 1ra edición México (1979).
- 23.- O'Donnell, James H. Radiation Chemistry of Polymer. The Effects of Radiation on High Technology Polymer ACS Symposium series 381; Editor AT&T Bell Laboratories by Reichmanis Elsa University of Queensland, Australia (1988)
- 24.- Ott, E., H. M. Spurlin, and W W Grafflin, (eds) Cellulose and Derivates, vol I and II, Interscience, New York (1955).
- 25.- Physical Chemistry of Macromolecules. Basic principles and Issues. John Wiley and Sons, USA (1994).
- 26.- Physics and Chemistry of Cellulose Fiber Herman P. H Elsevier Publishing Company, Inc Netherlands (1949).
- 27.- Saunders, K J. Chapman and Hall. Organic Polymer Chemistry Second Edition 1988.
- 28.- Seymour, Raymond B Carraher Charles E Giant Molecules; Essential Materials for Everyday living and problem solving. John Wiley and Sons, USA (1990).
- 29.- Sperlin, L. H., Introduction to Physical Polymer Science. Second edition. John Wiley and Sons, Inc USA (1992)
- 30 - Stevens Malcolm P Polymer Chemistry an Introduction Second Edition Oxford University Press USA (1990).
- 31.- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 5 Editorial Advisory Board, Fifth edition. Completely Revised Edition, Germany (1986).
- 32.- Ward, P. Carbohydrates Chemistry Biochemistry Physiology. Whistler R. L. and Corbett W M Academic Press Inc Y N (1957)

ANEXO I

ANEXO I

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

De la microscopía electrónica surgió la técnica del microscopio electrónico de barrido (SEB), el cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. El SEB presenta mayores ventajas con respecto al microscopio electrónico por a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permiten obtener mayor información sobre la orientación, la composición, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

La caracterización de las macromoléculas comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de evaluación dentro de las cuales se encuentra el Microscopio Electrónico de Barrido el cual tiene como aplicación técnica en el estudios del estado sólido, así como las fracturas, estructuras en perfiles así como aplicación en el estudio de inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas.

El microscopio electrónico de barrido fue construido en 1938 por Ardenne². Con este aparato se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la prueba ya que su profundidad de foco es mucho mayor que en el microscopio electrónico razón por la cual da una impresión más real de la tridimensionalidad. El hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de la muestra en examinación. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores y utilizados para modelar la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De lo cual se establece una correspondencia uno a uno de los electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente, al repetir esta acción y el empezar a barrea la muestra, la imagen punto a punto de las características topográficas de la superficie de la muestra es lo que obtendremos del SEB.

La resolución de este equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones utilizado en el barrido de una muestra.

De lo anteriormente mencionado se puede decir que es una excelente técnica para estudiar la morfología y topografía de cualquier muestra sólida.

Las imágenes obtenidas en microscopía electrónica de barrido de la celulosa irradiada son mostradas a continuación, las primeras siete fotografías son de la celulosa del tipo A, las dos primeras son con cero dosis de radiación la primera con una amplificación de 300x y la segunda con una mayor de 2000x en ambas se puede observar la orientación de las fibras, las cuales tienen una distribución aleatoria y en la cual se observan los poros que tiene el papel filtro. Las fibras son largas y en ninguna de estas se observan fracturas de ninguna especie mientras que a partir de 1 Mrad (fotografía 3) de dosis de radiación se empiezan a observar algunas fracturas de las fibras. Las gráficas siguientes muestran las fracturas que se presenta con la mayor dosis en la última de estas, gráfica 7, se observa la fractura de la fibra esta fotografía fue tomada con una amplificación de 2000x.

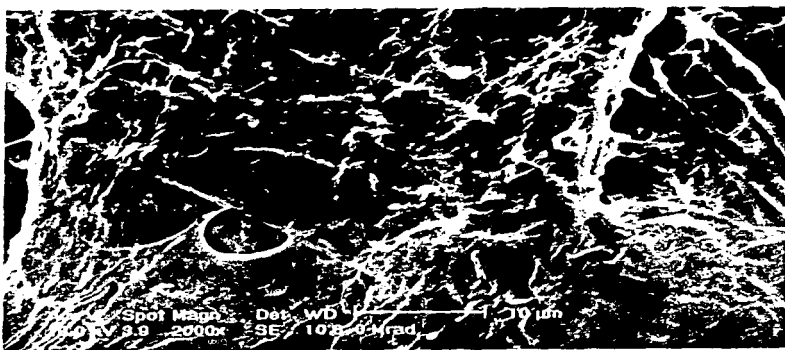
Pero no se puede asegurar que estas fracturas sean sólo debido a que las muestras fueron irradiadas con rayos gamma, por que necesitaríamos ampliar el número de muestras a barrer.

En el caso de la celulosa tipo B proveniente de un libro del siglo pasado se muestran algunas gráficas, no todas debido al hecho que de esta muestras poseímos una limitada cantidad, pero en las que se pudo disponer del material irradiado se obtuvieron gráficas en las cuales las fibras se observan más delgadas así como también más cortas las fibras, la distribución de las mismas al igual que en el papel filtro es aleatoria es decir que la fibras no se muestran con una dirección.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas del MEB

Agradecemos al M. en C. Jesús Arenas y Gilberto Mondragón (ININ) la valiosa ayuda en el presente trabajo.

Fotografia 1



Fotografia 2

Figura 1

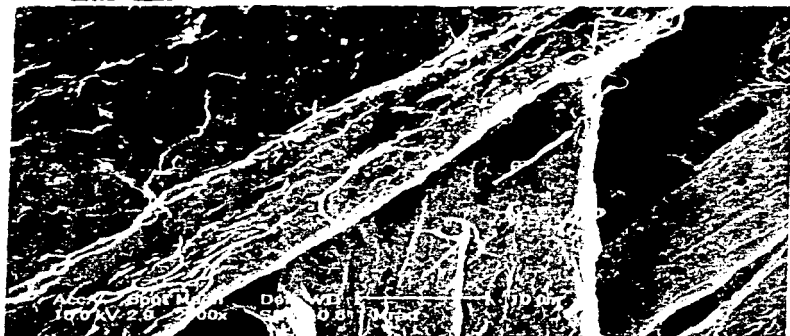


Figura 2

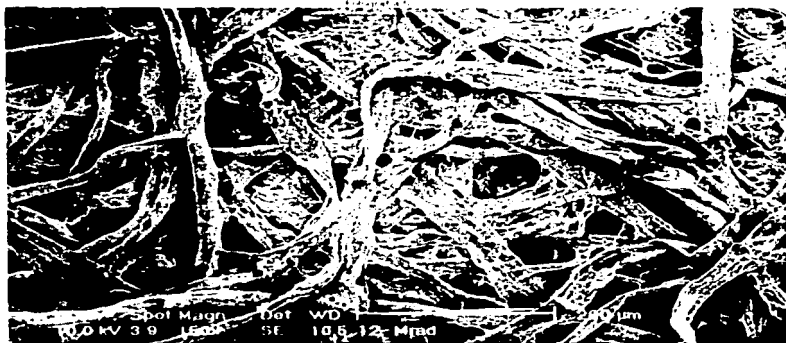


Figure 4.2

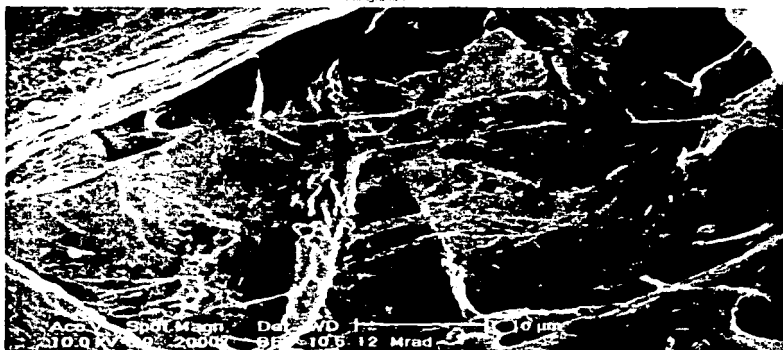
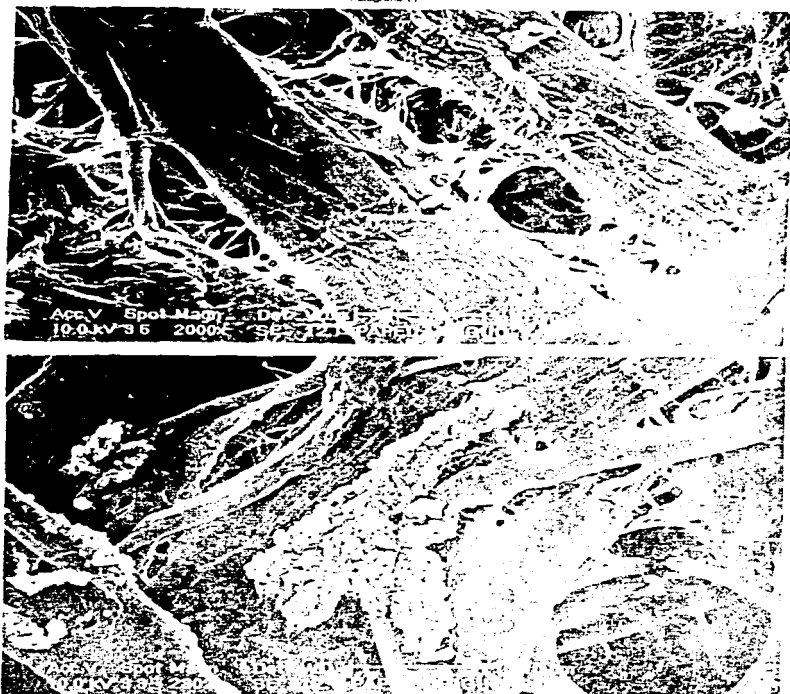


Figura 1



Figura 1

Fotografía 11



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA