



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**INTEGRACIÓN Y ESTUDIO DEL ÁCIDO
CARMÍNICO EN MATRICES DE
OLIGOESTIRENOS Y SiO_2**

TESIS PRESENTADA POR:

JESÚS DANIEL FERNÁNDEZ QUIROZ

A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESOR: DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA

Morelia, Mich.

Agosto 2009

RESUMEN

Integración y Estudio del Ácido Carmínico en Matrices de Oligoestirenos y SiO₂

Por:

Jesús Daniel Fernández Quiroz

Agosto de 2009

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

La polimerización en cadena vía radicales libres presenta gran versatilidad, ya que puede ser aplicado a una gran variedad de monómeros. Así, la producción de polímeros orgánicos, a lo largo de su historia ha utilizado agentes de transferencia de cadena para regular el crecimiento durante esta polimerización. En otro sentido, la producción de polímeros inorgánicos, a través del proceso sol-gel se ha llevado a cabo activamente en los últimos diez años, mostrando un incremento exponencial e imponiéndose como una técnica de elección con relación a otros enfoques, debido principalmente a las bajas temperaturas de operación, y al grado de pureza del compuesto obtenido. Por otro lado, el uso de pigmentos esta siendo cada vez más restringido, debido a su alto precio y labilidad. La presente investigación plantea la posibilidad de confinar pigmentos y así evitar su pronta degradación; el ácido carmínico (AC) por su parte, es uno de los pigmentos naturales de mayor uso e importancia comercial. De esta manera, se emplearon moléculas del AC para realizar un análisis sobre su interacción en matrices orgánicas a base de oligoestirenos con funcionalidad terminal variable; así como su integración en una matriz de dióxido de silicio. En estos sistemas se identificó una inusual agregación-interacción de las moléculas del AC a las matrices orgánicas e inorgánicas. Estas condiciones de interacción se observaron mediante un análisis morfológico, espectroscópico y térmico. Los resultados de la caracterización, revelaron que los oligómeros que poseen terminación hidroxilo (PSOH) generan una sola fase en el sistema ácido carmínico-oligoestirenos; así también, se advierte que a concentraciones menores al 0.2%Wt de AC, existe integración considerable del pigmento en las matrices analizadas, con transparencia y coloración homogénea. Por espectroscopía infrarroja, se advierte la presencia de fuerzas intermoleculares por enlaces de puente de hidrógeno en el sistema AC/PSOH, al existir un desplazamiento de la banda del grupo hidroxilo.

SUMMARY

Integration and Study of Carminic Acid in Oligostyrenes and SiO₂ matrix

by:

Jesús Daniel Fernández Quiroz

August 2009

Adviser: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

The free radical chain polymerization presents great versatility, since it can be applied to a great variety of monomers. This way, the production of organic polymers, along his history it has used chain transfer agents to regulate the growth during the free radical chain polymerization. In another sense, the production of inorganic polymers has been carried out actively in the last ten years, showing an exponential increase and being imposed as a technology of election by relation to other approaches, due principally to low operation temperature and high purity of compound obtained. On the other hand, the pigments use has being restricted increasingly could be the toxicity, as for his high price and lability. The present investigation considers the possibility of confining the pigments and thus, avoiding his prompt degradation; the carminic acid (CA) for their part, It is one of the natural pigments of more wide use and commercial importance. Hereby, using molecules of the CA an analysis is realized on his interaction into organic matrix based on oligostyrenes by different end group; as well as his integration into silicon dioxide matrix. In these systems there is identified an unusual aggregation-interaction of the molecules of the CA into organic and inorganic matrix. These conditions of interaction were observed by a morphologic, spectroscopic and thermal analysis. The results of the characterization, has revealed that the oligomers with hydroxyl end group (PSOH) completion generate a single phase in the system carminic acid-oligostyrenes; also proved for a minor concentrations to 0.2%Wt of AC, there are a considerable integration between the pigment and the organic and inorganic matrix, with transparency and homogeneous coloration. For infrared spectroscopy, shows the interaction evidence for intermolecular forces due hydrogen bonding, in the system CA/PSOH, due to the band displacement of the hydroxyl group.

DEDICATORIA

A mi abuela Camerina Ibarra

A mis Padres, Jesús y Martha

A mis hermanos Eric y Ana Lucía

A Leda

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por el financiamiento económico otorgado a través del proyecto de Ciencias Básicas número 61414.

Agradezco al Consejo de la Investigación Científica (**CIC**) por el financiamiento económico otorgado a través del proyecto de investigación 2009.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo** y el **CONACyT** por brindarme la oportunidad de continuar mi preparación profesional y económicamente; así como al **departamento de movilidad estudiantil**, por el apoyo para la realización de mi estancia de investigación en CINVESTAV-Querétaro.

A mi asesor, el **Dr. Salomón Ramiro Vásquez García**, por compartir su valiosa amistad conmigo, por confiar en mi en los momentos difíciles y mostrarme siempre el camino, por sus sabios consejos para mi formación profesional y humana; de igual manera a mi asesora, **Dra. Nelly Flores Ramírez**, por su amistad, confianza y apoyo brindado en todo momento de esta etapa profesional de mi vida.

Al Dr. Gabriel Luna Bárcenas, Araceli, Mari Carmen, Eleazar, Daysi, y todo el personal de **CINVESTAV-Querétaro**, que hizo posible la realización de la caracterización de los materiales obtenidos. Al Dr. Armando García, investigador de **CIDEQ** y la Ing. Remedios, del **IMM**, por su cooperación para la caracterización de los materiales obtenidos; especial agradecimiento al **Dr. Jaime Espino, Dra. Carmen Chávez y Dr. Horacio González**, por los consejos para enriquecer este trabajo con su experiencia y profesionalismo;

A mi familia, a mis camaradas y hermanos **Rulo, Manuel, Rigo**, por demostrarme que el valor de la amistad aún existe, por sus consejos y su compañía; a mis amigos **Felipe, Eusiel, Carmina, Maritza, Chelino, Hermis y Yuni**, por su generosidad, apoyo y confianza durante mi estancia en Morelia y Querétaro; A mis compañeros y amigos **Andrés, Julián, Gaby y Lili**, por hacer más amena mi estancia en Morelia.

ÍNDICE

	Página
Resumen	iii
Summary	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Nomenclatura	xiv
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivo	3
1.3 Justificación	4
1.4 Alcance	4
1.5 Hipótesis	5
Capítulo II. Marco teórico	6
2.1. Polímeros y colorantes	6
2.1.1. Polímeros orgánicos	6
2.1.2. Polímeros inorgánicos	9
2.1.3. Polímeros híbridos	10
2.1.4. Pigmentos y colorantes	11
2.2. Poliestirenos	13
2.2.1. Influencia del peso molecular	14
2.2.2. Oligoestirenos	16
2.3 Agentes de transferencia de cadena	17
2.3.1. Polimerización en cadena por radicales libres	17
2.3.2. Mecanismos de agentes de transferencia	19
2.3.3. Agentes de transferencia de cadena	19
2.4. Proceso sol-gel	20
2.5. Ácido carmínico	25

	Página
2.6. Técnicas de caracterización	29
2.6.1. Análisis morfológico superficial	29
2.6.2. Determinación de peso molecular	30
2.6.3. Análisis espectroscópicos	30
2.6.4. Análisis térmicos	32
Capítulo III. Metodología	34
3.1. Desarrollo experimental	34
3.1.1 Reactivos y solventes	34
3.1.2. Obtención de polímeros orgánicos	37
3.1.3. Obtención de polímeros inorgánicos	41
3.1.4. Integración de ácido carmínico en polímeros	42
3.2. Técnicas de caracterización	46
3.2.1. Microscopía óptica (OM)	46
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
3.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	47
3.2.4. Espectroscopía UV visible	47
3.2.5. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	47
3.2.6. Espectroscopía RAMAN	48
3.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
3.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)	48
Capítulo IV. Resultados y discusiones	50
4.1. Polímeros obtenidos y su integración con el ácido carmínico	50
4.2. Caracterización de los materiales obtenidos	54
4.2.1. Microscopía óptica	54
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
4.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	60
4.2.4. Espectroscopía UV-vis	62
4.2.5. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	63
4.2.6. Espectroscopía RAMAN	70
4.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	72

	Página
4.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)	78
Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones	84
4.1. Conclusiones	84
4.2. Recomendaciones	86
Referencias	87
Apéndices	95

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Comparación entre polímeros termoplásticos y termoestables	8
2.2	Relación de solventes/precipitantes afines al PS	14
2.3	Variación de IP de acuerdo al tipo de polimerización	15
2.4	Descripción de etapas de polimerización por radicales libres en cadena	18
2.5	Constantes de transferencia de cadena para Mercaptanos	20
3.1	Propiedades físicas de los reactivos y solventes empleados para la síntesis	36
3.2	Relación de reactivos empleados para la síntesis de PS	37
3.3	Relación de reactivos empleados para la síntesis de PSOH	39
3.4	Relación de reactivos utilizados en el proceso sol-gel	41
3.5	Relación de muestras de PS integrado con diferentes concentraciones de AC	43
3.6	Relación de muestras de PSOH integrado con diferentes concentraciones de AC	44
3.7	Relación de muestras de SiO ₂ integrado con diferentes concentraciones de AC	44
4.1	Observaciones sobre las películas del sistema AC/PS	51
4.2	Relación cuantitativa de elementos presentes en el sistema AC ₃ /SiO ₂	59
4.3	Pesos moleculares e índices de polidispersidad obtenidos para poliestirenos	60
4.4	Bandas de absorción características por FTIR para el AC	64
4.5	Bandas de absorción características por FTIR para PS y PSOH	65
4.6	Comparación de bandas de absorción por FTIR para el sistema AC/PSOH	68
4.7	Bandas de absorción características por FTIR para el sistema AC/SiO ₂	69
4.8	Bandas características de espectroscopía Raman para PS y PSOH	71
4.9	Relación de transiciones térmicas obtenidas para el sistema AC/PS	76
4.10	Relación de transiciones térmicas obtenidas para el sistema AC/PSOH	77
4.11	Relación de transiciones termogravimétricas para los sistemas analizados	82

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Clasificación de polímeros	7
2.2 Estructura química del poliestireno	13
2.3 Diagrama general para el proceso sol-gel	21
2.4 Estructura química del dióxido de silicio	22
2.5 Insectos de cochinilla hembra: a) Vista superficial sobre planta de nopal; b) Vista microscópica y c) Cuerpo hembra apisonado	26
2.6 Estructura química del ácido carmínico	26
2.7 Interacciones AC/PS, AC/PSOH: a) Polar, b) Van Der Waals y c) Covalente	28
2.8 Reacción general de AC con estructuras reticulares de silanoles	28
2.9 Representación de la región espectroscópica	30
2.10 Temperatura de transición vítrea de poliestireno en función de $1/M_n$	33
3.1 Reacción general para la obtención de PS	37
3.2 Equipo de reacción de polimerización de oligoestirenos: a) Reactor de polimerización y b) Recirculador	38
3.3 Reacción general para la obtención de PSOH	39
3.4 Equipos utilizados para purificación de oligómeros: a) Rotavapor y b) Equipo de precipitación	40
3.5 Equipos utilizados para etapa de secado de producto: a) Estufa con vacío y b) Secador por aire caliente	41
3.6 Proceso de integración de AC en matrices inorgánicas	45
3.7 Muestras de solución inorgánica conteniendo AC, en proceso de gelación	46
3.8 Microscopio óptico utilizado	46
3.9 Equipo empleado para análisis de pesos moleculares en polímeros	47
3.10 Equipos empleados para análisis espectroscópico a) UV-vis y b) FTIR	48
3.11 Equipo empleado para espectroscopia RAMAN	48
3.12 Equipos empleados para análisis térmico: a) DSC y b) TGA	49
4.1 Polvo de PS purificado	50

4.2	Películas de AC/PS con incremento en la concentración del AC: a) 3.125×10^{-3} , b) 1.25×10^{-2} , c) 0.05, d) 0.2, y e) 0.8 %Wt AC	51
4.3	PSOH obtenido posterior a la purificación	52
4.4	Películas de AC/PSOH con incremento en la concentración del AC: a) 3.125×10^{-3} , b) 1.25×10^{-2} , c) 0.05, d) 0.2, y e) 0.8 %Wt AC	52
4.5	Monolitos de AC/SiO ₂ con incremento en la concentración del AC: a) 0, b) 3.125×10^{-3} , c) 1.25×10^{-2} , d) 0.05, e) 0.2, y f) 0.8 %Wt AC	53
4.6	Micrografías obtenidas a 40x por MO de: a) PS; b) PSOH; c) AC5/PS, d) AC5/PSOH, e) AC3/PS, f) AC3/PSOH, g) AC1/PS y h) AC1/PSOH	55
4.7	Micrografías de AC/SiO ₂ , con concentración a) 3.125×10^{-3} b) 0.05 y c) 0.8 %Wt de AC., obtenidas a un aumento de 40x por MO	56
4.8	Micrografías por SEM a ampliación de 250x de: a) AC5/PS, b) AC5/PSOH, c) AC3/PS, y d) AC3/PSOH	57
4.9	Micrografías obtenidas por SEM de AC3/SiO ₂ : a) 250x y b) 1000x	58
4.10	Análisis químico puntual por SEM del AC/SiO ₂ , a) Matriz y b) Aglomerado.	59
4.11	Curva de elusión obtenida por GPC para el PS	61
4.12	Curva de elusión obtenida por GPC para el PSOH	61
4.13	Espectro de absorción en la región UV-Vis en diferentes concentraciones de los sistemas: a). AC/PS y b). AC/PSOH	62
4.14	Espectro de absorción infrarrojo obtenido para el AC	63
4.15	Espectros de absorción infrarrojo obtenido para: a) PS y b) PSOH	65
4.16	Espectros de absorción infrarrojo para el sistema PS/AC: a) AC, b) AC3/PS y c) PS	66
4.17	Espectros de absorción infrarrojo para el sistema POH/AC: a) AC, b) AC/PSOH y c) PSOH	67
4.18	Espectros de absorción infrarrojo para el sistema AC3/SiO ₂	69
4.19	Espectros de absorción RAMAN para PS y PSOH	70
4.20	Espectros Raman de: a). AC1/SiO ₂ , b) AC3/PSOH, c) AC y d) PSOH.	71
4.21	Análisis térmico del PS, realizado mediante DSC	72
4.22	Análisis térmico del PSOH, realizado mediante DSC	74

4.23	Comparación de transiciones térmicas del PS, AC3/PS, AC1/PS: a) T_g y b) T_m obtenidas por DSC	75
4.24	Comparación de transiciones térmicas del PSOH, AC3/PSOH, AC1/PSOH: a) T_g y b) T_m , obtenidas por DSC	77
4.25	Análisis termogravimétrico del AC	79
4.26	Análisis termogravimétrico para: a) PS y b) PSOH	80
4.27	Análisis termogravimétrico para: a) AC3/PS y b) AC3/PSOH	81
4.28	Análisis termogravimétrico obtenido para AC3/SiO ₂	82

NOMENCLATURA

Abreviatura	Nombre
AC	Ácido carmínico
AC1	0.8 %Wt de Ácido carmínico
AC2	0.2 %Wt de Ácido carmínico
AC3	0.05 %Wt de Ácido carmínico
AC4	1.25×10^{-2} %Wt de Ácido carmínico
AC5	3.125×10^{-3} %Wt de Ácido carmínico
AIBN	2-2'Azobisisobutironitrilo
ATC	Agente de transferencia de cadena
C	Carbono
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés)
<i>f</i>	Eficiencia del iniciador
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
GPC	Cromatografía de permeación en gel (por sus siglas en inglés)
HNO ₃	Ácido nítrico
I	Iniciador
IP	Índice de polidispersidad
IR	Infrarrojo
K_d	Constante de descomposición
K_i	Constante de iniciación
K_p	Constante de propagación
K_{tc}	Constante de terminación en cadena
M	Monómero
2-MEOH	2-Mercaptoetanol
mL	Mililitros
M_n	Peso molecular promedio en número
MO	Microscopía óptica
M_w	Peso molecular promedio en peso
N ₂	Nitrógeno

Abreviatura	Nombre
NDM	Normal-Dodecilmercaptano
OH	Hidroxilo
PM	Peso molecular
PS	Oligoestireno
PSOH	Oligoestireno con terminación hidroxilo
$R \cdot$	Radical libre
R_d	Velocidad de descomposición
R_i	Velocidad de iniciación
R_p	Velocidad de propagación
R_{tc}	Velocidad de terminación por cadena
S	Azufre
SEM	Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
Si-OH	Silanoles
St	Estireno
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta visible
$\nu_{\delta(i-p)}$	Vibración de deformación dentro del plano
$\nu_{\delta(o-p)}$	Vibración de deformación fuera del plano
ν	Vibración
ν_{sym}	Vibración simétrica
ν_{asym}	Vibración asimétrica
ν_w	Vibración por balanceo
ν_E	Vibración por estiramiento
%Wt	Porcentaje en peso
λ	Longitud de onda

Capítulo I

Introducción

En este capítulo, se describe el fundamento de la presente investigación. Posteriormente se indican los objetivos, así como la justificación, alcance e hipótesis que conlleva la realización de este trabajo.

1.1. Generalidades

La polimerización en cadena vía radicales libres ha presentado una gran versatilidad, ya que puede ser aplicada a una gran variedad de monómeros. Los polímeros resultantes pueden ser usados como materiales de empaquetamiento, recubrimientos y partes automotrices, entre otros. Estas aplicaciones requieren productos con diferentes propiedades ópticas, mecánicas y térmicas, las cuales son determinadas entre otras, por la conformación de la cadena polimérica, las interacciones entre las cadenas y los tipos de aditivos utilizados [1].

De esta manera, en la producción de polímeros orgánicos, a lo largo de su historia se han utilizado algunos agentes de transferencia de cadena, para regular el crecimiento durante la polimerización por radicales libres. Estos compuestos controlan el tamaño y peso molecular a fin de mejorar la procesabilidad y propiedades del polímero resultante; entre estos se encuentran los compuestos mercaptanos, que se han utilizado para modificar la polimerización por radicales libres del poliestireno, caucho sintético, entre otros [2].

En otro sentido, la producción de polímeros inorgánicos se ha llevado a cabo activamente en el mundo a través del proceso sol-gel. En los últimos diez años, el número de publicaciones científicas en este rubro, muestran un incremento exponencial, imponiéndose como una técnica de elección con relación a otros enfoques, debido principalmente a las bajas temperaturas de operación, y al grado de pureza del compuesto obtenido [3].

Así, durante las últimas dos décadas, la investigación de polímeros inorgánicos derivados del proceso sol-gel conteniendo pigmentos orgánicos han representado un considerable interés, debido particularmente por sus diversas aplicaciones ópticas. En este sentido, el dióxido de silicio ocupa un lugar importante debido a sus propiedades como alta dureza, porosidad, resistencia ante el desgaste y la corrosión [4-5].

Por otro lado, el poliestireno es uno de los polímeros sintéticos que, debido a sus propiedades particulares, tales como transparencia y resistencia ante diferentes factores ambientales, presentan mayor aplicación actualmente en la industria del plástico. Así, la síntesis de este polímero con un bajo peso molecular ha generado diversas investigaciones, en las que se demuestra su capacidad para interactuar con moléculas de otros compuestos [6].

En años recientes, las hidroxiantraquinonas han atraído la atención de numerosos investigadores debido a su gran lista de posibles aplicaciones relacionadas con su interesante fotoactividad. Muchas aplicaciones son basadas en sus propiedades cromáticas. Sus colores dependen en gran medida de la posición y número de sustituyentes hidroxilos. Así, dentro de este grupo, se encuentra el ácido carmínico, el cual se ha utilizado a lo largo de la historia como colorante permanente para alimentos, bebidas, cosméticos y colores artísticos. Sin embargo, en años recientes, se ha estudiado por un gran número de investigadores, los cuales han determinado en éstos una importante actividad biológica como agentes anti-tumor, así como para determinación de metales y otras especies químicas, y algunas aplicaciones ópticas [4].

A pesar de la importancia de la integración de ácido carmínico, por su potencial aplicación en óptica no-lineal, en las revisiones bibliográficas llevadas a cabo hasta la fecha, solo existen investigaciones que refieran la incorporación de este compuesto en matrices inorgánicas, no así en matrices orgánicas. Esto se puede deber a que la polaridad que posee el ácido carmínico ocasione inmiscibilidad en polímeros no polares, y solo puede ser integrado a sistemas que favorezcan su dispersión como es el caso de los oligómeros. Por lo anterior, esta investigación explora la integración de este pigmento en un polímero no polar con bajo peso molecular y con terminación hidroxilo; ambos factores tienden a favorecer la integración del ácido carmínico. En relación a lo anterior, se establece la obtención de oligoestireno, utilizando dos agentes de transferencia; el n-Dodecilmercaptano y el 2-Mercaptanoetanol, el primero mantiene el carácter no polar del oligoestireno y el otro aporta un grupo hidroxilo terminal.

Para el caso de la integración del ácido carmínico en matrices inorgánicas; se busca la adición de este pigmento en soluciones filmogénicas precursoras de SiO_2 conteniendo grupos silanoles, que favorezcan de manera temprana su interacción por puentes de hidrógeno, posibilitando enlaces covalentes entre grupos hidroxilos presentes en ambas moléculas.

1.2 Objetivos

a) Objetivo general.

Integrar el ácido carmínico en oligoestirenos de distinta funcionalidad terminal, y en una matriz de dióxido de silicio, variando las concentraciones relativas del ácido carmínico, para conocer la formación de interacciones moleculares generadas por los grupos funcionales polares que puedan estar presentes en los sistemas orgánicos e inorgánicos.

b) Objetivos específicos.

1. Obtener matrices de oligoestirenos con y sin terminación hidroxilo, utilizando el n-Dodecilmercaptano y el 2-Mercaptanoetanol como agentes de transferencia de cadena, para analizar el comportamiento del ácido carmínico en medios de polaridad diferente.
2. Obtener un sistema a base de ácido carmínico/SiO₂, mediante la incorporación del ácido carmínico en diversas concentraciones, a una solución que contenga grupos silanoles precursora de una matriz de SiO₂, para conocer las interacciones por la presencia de los grupos hidroxilo en estos sistemas.
3. Analizar las características de los distintos oligoestirenos, mediante GPC, MO, SEM, FTIR, RAMAN, DSC y TGA, para conocer su peso molecular, morfología superficial, análisis funcional y comportamiento térmico, respectivamente, y con ello confirmar tanto el bajo peso molecular del polímero como su funcionalidad principalmente.
4. Determinar las interacciones moleculares presentes en los sistemas ácido carmínico/PS, ácido carmínico/PSOH y ácido carmínico/SiO₂ variando la concentración de pigmento, a través de una caracterización morfológica-superficial y funcional por MO, SEM, UV-vis, FTIR, RAMAN.
5. Evaluar el comportamiento térmico de los sistemas ácido carmínico/PS, ácido carmínico/PSOH y ácido carmínico/SiO₂, a través de DSC y TGA, para determinar la resistencia térmica aportada por las matrices orgánica e inorgánica al pigmento.

1.3 Justificación

El uso de gran parte de los pigmentos en el mundo está siendo cada vez más restringido, debido a que algunos presentan toxicidad, alto precio y labilidad. Sin embargo, no se puede evitar su utilización, ya que son importantes en el área de la salud, en la industria alimenticia, señalamientos de tránsito, entre otras. Es por ello, que existe un gran interés para confinar los pigmentos y así evitar su contacto directo con los seres vivos y su pronta degradación.

Uno de los pigmentos naturales de más amplio uso e importancia comercial es el ácido carmínico, que en años recientes ha sido investigado como indicador de metales y otras especies químicas, así como por presentar aplicaciones ópticas. Este es un pigmento no tóxico, que manifiesta un bajo grado de estabilidad ante diversos factores ambientales y para solventar esta problemática, esta investigación aborda su confinamiento en matrices orgánicas e inorgánicas.

El empleo de una matriz de oligoestireno tiene el propósito de mejorar el proceso de interacción ácido carmínico-polímero, dado que se favorece la interpenetración del ácido carmínico en cadenas de menor longitud. Adicionalmente si al oligoestireno se le adiciona una terminación hidroxilo, esto promoverá una atracción adicional por puente de hidrógeno con la molécula del ácido carmínico.

La integración del ácido carmínico con una solución conteniendo grupos silanoles y precursora de una matriz de SiO_2 , tiende a generar un material del tipo híbrido con enlaces covalentes e interacciones puente hidrógeno. Esto ofrece la posibilidad de tener al pigmento soportado sobre una matriz inorgánica.

1.4 Alcance

El presente trabajo de investigación plantea la posibilidad de confinamiento del ácido carmínico en películas delgadas orgánicas, basadas en oligoestirenos de distinta terminación funcional, y monolitos inorgánicos basados en SiO_2 . El aporte de los grupos hidroxilos a las matrices orgánicas e inorgánicas, reside en encontrar una interacción molecular, basada en enlaces por puentes de hidrógeno, de Van Der Waals o enlace covalente, que favorezca la manifestación adecuada de coloración. Con lo anterior, se expande la posibilidad de emplear este

pigmento en fibras textiles, señalamientos de tráfico, indicadores de aguas contaminadas y en óptica no lineal.

1.5 Hipótesis

Con la obtención de los sistemas AC/PS, AC/PSOH y AC/SiO₂, se pretende determinar la formación de interacciones químicas, tales como enlaces por puentes de hidrógeno, o posibles enlaces covalentes entre las moléculas de los componentes presentes; con lo cual se podrá valorar la capacidad de los grupos OH para generar confinamiento y protección del AC. De esta manera, se esperaría que el PSOH y el SiO₂ puedan interactuar mayormente con el AC en bajas concentraciones, generando con ello una manifestación de coloración característica del carmín, así como ofrecer mayor estabilidad térmica a este pigmento.

CAPÍTULO II

Marco teórico

2.1 Polímeros y colorantes

2.1.1. Polímeros Orgánicos.

Los polímeros orgánicos son grandes estructuras basadas en una cadena principal compuesta por carbono, en la que el elevado tamaño molecular corresponde a la unión repetida de monómeros. Relativo a esto, la industria petroquímica es la base fundamental para la producción de monómeros; que se obtienen a partir de fracciones del petróleo [7].

La unión de moléculas de monómero para obtener el polímero se realiza en secuencia y la estructura molecular que resulta es una cadena de eslabones unidos entre sí, generalmente a través de fuerzas intermoleculares por enlaces covalentes, que poseen energía de enlace alrededor de 50-100 Kcal. Así también, el proceso de polimerización favorece la formación de fuerzas intra-moleculares entre unidades propagadas de una cadena polimérica con cadenas adyacentes; las fuerzas secundarias operan a distancias de 3-4 Armstrong, y pueden ser de diferentes tipos: enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de Van Der Waals [9].

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de los polímeros no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite indefinidamente. Así, es importante mencionar que la clasificación de los polímeros (Figura 2.1) puede darse en una forma muy variada y en diferentes sentidos; por tal motivo es importante presentar una relación general de lo anterior.

Estos polímeros poseen propiedades como baja conductividad eléctrica, lo que permite que participen como aislantes térmicos; son fácilmente deformables, resistentes a medios agresivos y no presentan las propiedades mecánicas de los metales y los cerámicos. Su inconveniente es que se deterioran a temperaturas relativamente bajas (200-300°C). Una parte fundamental en los polímeros orgánicos, es que son polidispersos, es decir, presentan heterogeneidad de tamaño y peso molecular. Frecuentemente, tras el proceso de polimerización se obtiene una mezcla de cadenas moleculares que, presentando la misma estructura química, difieren en su tamaño o grado de polimerización, obteniéndose un peso molecular promedio [8].

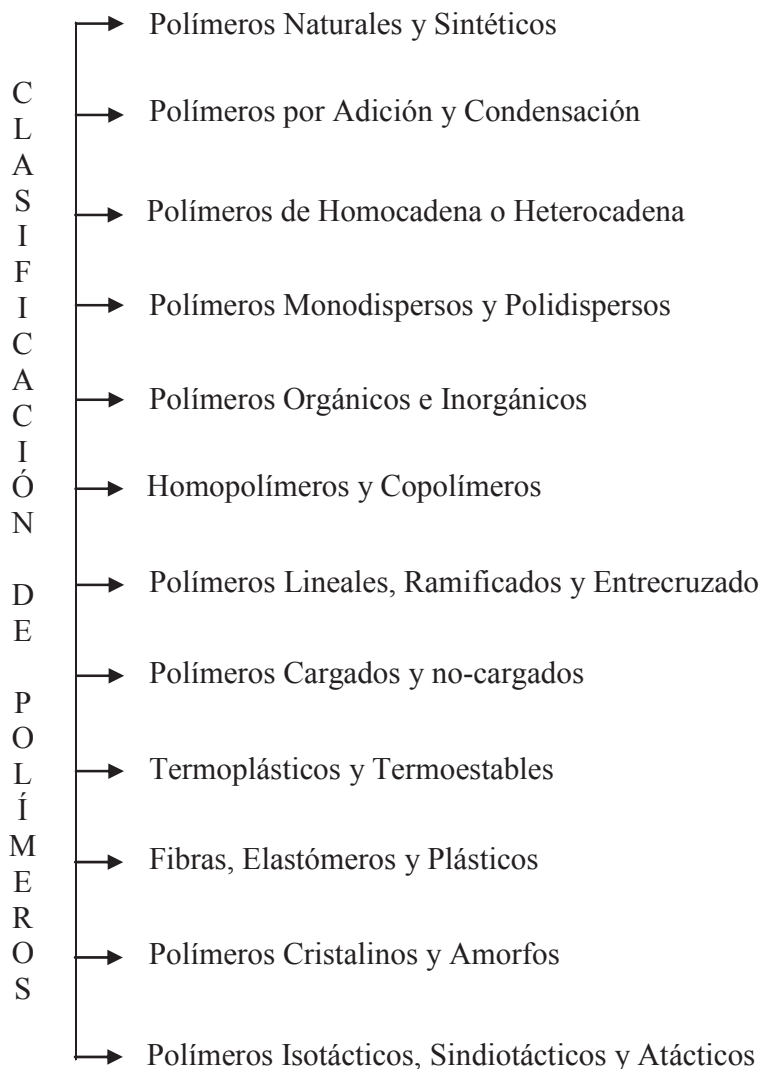


Figura 2.1. Clasificación de polímeros [9].

Los polímeros se clasifican de varias formas, según se ha citado, sin embargo, el método más utilizado es en función de su comportamiento mecánico y térmico (Tabla 2.1). A continuación se describe esta última clasificación.

- a) Termoplásticos.** Son polímeros que funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, que se estabiliza al enfriar. Esta clasificación comprende aproximadamente el 90% de los polímeros. Son termoplásticos el poliestireno, polimetacrilato de metilo, acetato de polivinilo, PVC.

- b) Termoestables.** También llamados termofijos, son polímeros que están formados por moléculas de cadenas largas, a menudo sin ramificaciones. Conservan su forma al calentarse, debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas entre sí por uniones covalentes, por ejemplo resinas epoxi entrecruzadas, poliuretanos, bakelita.

Tabla 2.1. Comparación entre polímeros termoplásticos y termoestables [9].

Termoplásticos	Termoestables
• Son formados mediante polimerización por adición, con una cadena larga polimérica principal lineal sin ramificaciones. • Se ablandan fácilmente por calentamiento, debido a que las fuerzas secundarias entre las cadenas individuales pueden romperse fácilmente por calor o presión. • Pueden reutilizarse y volver a formarse • Son usualmente blandos, débiles y menos frágiles. • Pueden ser recuperados a partir del desgaste • Son usualmente solubles en solventes indicados	• Son formados mediante polimerización por condensación y se forman estructuras con redes tridimensionales. • Estos no se ablandan ante el calentamiento. En calentamientos prolongados, sin embargo, se provoca que estos polímeros se carbonicen. • No se pueden reutilizar y volver a formarse • Son usualmente duros, fuertes y más frágiles • Estos no se pueden recuperar del desgaste • Debido a los fuertes enlaces y por sus entrecruzamientos, son insolubles en casi todos los solventes orgánicos

Las aplicaciones para los polímeros cada día son más recurrentes en nuestra sociedad. El desarrollo de materiales poliméricos sintéticos ha provocado que la velocidad de crecimiento de su producción y consumo este superando ampliamente a la de otros materiales convencionales. Así, el empleo de los polímeros presenta múltiples posibilidades de aplicación en la automoción y aeronáutica, además de construcción, embalaje, agricultura y medicina [10].

2.1.2. Polímeros Inorgánicos.

Los polímeros inorgánicos, también llamados cerámicos, son sustancias con alto peso molecular, cuyas moléculas son obtenidas a partir de enlaces covalentes entre pequeñas moléculas, y además presentan ausencia de hidrocarburos en su cadena principal. Algunos ejemplos comunes de valor industrial son los vidrios, silicones y polifosfacenos. En general, estos polímeros consisten en macromoléculas que contienen algunos grupos metálicos y no metálicos, tales como fosfuros, polímeros de silicio, germanio, polímeros metal-alcóxidos, organometaloxanos, siloxanos, entre otros [11].

Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, además poseen estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión; se observa mayor grado de cristalinidad y temperatura de transición vítrea [12].

De esta manera, los materiales cerámicos han incrementado su importancia respecto de los PO, como resultado de la combinación de los siguientes factores:

- El agotamiento de los reservas de combustibles fósiles en el mundo.
- La demanda en el incremento de las nuevas tecnologías, en conjunto con los problemas ambientales para la degradación de basura asociada con los polímeros orgánicos.

Por otra parte, estos materiales pueden sintetizarse a través de distintos métodos, siendo el proceso sol-gel el mayormente utilizado actualmente, debido a diferentes consideraciones que serán abordadas en el apartado 2.4. En este sentido, los polímeros inorgánicos a través del proceso sol-gel, presentan aplicaciones en varias formas especiales, descritas a continuación.

a) Monolitos. Son geles en masa, formados y procesados sin agrietamiento. Los monolitos presentan interés debido a sus formas complejas que pueden ser obtenidas a temperatura ambiente. Las principales aplicaciones de los monolitos son ópticas: fibras ópticas, lentes y otros componentes, vidrios con índice refractivo graduado, y espumas transparentes (aerogeles). La calidad del vidrio final depende en gran medida de la calidad del precursor del gel. Si el precursor tiene alguna grieta, el vidrio final también tendrá una grieta. Así, la preparación de un monolito libre de grietas es quizás el paso más importante en el proceso sol-gel [11].

b) Películas delgadas y recubrimientos. Las películas delgadas y los recubrimientos representan las primeras aplicaciones comerciales de la tecnología sol-gel. Las películas delgadas (normalmente $< 1 \mu\text{m}$ de espesor) son formadas por inmersión o hilado usando poca materia prima y deben ser procesadas rápidamente sin agrietamiento. Sus aplicaciones son recubrimientos de alta reflexión o antireflexión, recubrimientos resistentes al rayado, difusión y barreras para oxidación, así como películas dieléctricas [11].

c) Polvos. Los polvos cerámicos y granos son comúnmente utilizados como catalizadores, pigmentos, abrasivos y rellenos, y son empleados en dispositivos electro-ópticos y magnéticos. Las potenciales ventajas de los polvos sol-gel sobre los polvos convencionales (con frecuencia mezclas físicas de minerales y químicos) son el control de la forma y el tamaño, homogeneidad en la escala molecular, y aumento de reactividad [11].

d) Partículas. Son fáciles de procesar en microestructuras uniformes. Se utilizan de acuerdo a sus propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas de dispersión de partículas, formas deseables como varas, elipsoides, cilindros y obleas [13].

e) Fibras. Los geles fibrosos son retirados de los soles a temperatura ambiente, y después convertidos a fibras cerámicas o vítreas a través de calentamiento a temperaturas cercanas a 100-200°C. Recientemente, se han obtenido varios tipos de fibras de vidrio: sílice, alúmina-sílice y de zirconia-sílice; fibras cerámicas: SiC, zirconia, alúmina y titania [13].

En general, las aplicaciones de los polímeros inorgánicos varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, hasta vidrio, fibras y abrasivos. Además son empleados en la construcción, como abrasivos y herramientas de corte, fibras, elastómeros, películas, lubricantes y catalizadores [14].

2.1.3. Polímeros híbridos

Estudios recientes [15-18] han demostrado la capacidad de combinación que presentan los polímeros orgánicos con diferentes compuestos inorgánicos. En relación a esto, los polímeros híbridos estructuralmente poseen una fracción orgánica y una inorgánica. Esta combinación es

realizada para mejorar las propiedades que posean ambos componentes. Un material híbrido se encuentra en la interface entre mezcla y compuesto, y generalmente estos materiales poseen mayor porcentaje de compuestos inorgánicos.

Las técnicas sol-gel han sido explotadas para producir cerámicos cristalinos y no-cristalinos. Con la flexibilidad de su técnica, compuestos orgánicos han sido incorporados dentro de redes entrecruzadas de sol-gel para producir materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Existen tres rutas conocidas para alcanzar esto [17]:

1. Debido a la naturaleza porosa de los óxidos de geles creados a partir de sol-gel, los orgánicos pueden ser impregnados dentro de los huecos y de esta manera formar los híbridos. No hay enlaces covalentes por esta ruta.
2. En una segunda ruta, el compuesto orgánico puede ser agregado a la reacción sol-gel antes de la gelación, cuando la mezcla está aún en estado líquido. De esta manera, la gelación del óxido inorgánico atrapa al componente orgánico con las tres redes dimensionales. De igual manera, por este camino no se presentan enlaces covalentes.
3. La tercera ruta para hacer híbridos por sol-gel implica una reacción propiamente funcionalizada con moléculas orgánicas directamente dentro de la red inorgánica. Los híbridos que se hacen por esta técnica involucran orgánicos con bajo peso molecular; además, existen enlaces covalentes entre los componentes orgánicos e inorgánicos

2.1.4. Pigmentos y colorantes

El color es un fenómeno físico asociado a las infinitas combinaciones de la luz, relacionado con diferentes longitudes de onda en la zona visible del espectro electromagnético. Por su parte, la primera teoría general relativa al color y su estructura molecular fue realizada por Witt (1876), quien reconoció que todos los tintes conocidos contienen grupos con anillos arilos y enlaces no-saturados, como $C=O$, $-N=O$ o $-N=N-$, denominados *cromóforos*. El color intenso se descubrió a partir de grupos cromogénicos atacando débilmente los sustituyentes básicos como son los grupos $-OH$ o $-NH-$, llamados *auxocromos* [19].

Por otra parte, los materiales colorantes son sustancias químicas que interactúan con la luz. Resulta especialmente interesante aquel espectro de la luz que puede ser percibido por el ojo humano. Existen algunas condiciones que debe cumplir una sustancia para que proporcione color,

y que a su vez provocan que estos productos sean costosos debido a su complejidad estructural [20], a continuación se enlistan algunas de estas condiciones:

- Tener un fuerte poder colorante, es decir, con poca cantidad de sustancia se debe conseguir gran superficie coloreada.
- Debe tener solidez, es decir, debe ser resistente a los agentes atmosféricos y la luz.
- Se debe conseguir una buena adherencia al sustrato.
- Se tiene que conseguir un buen nivelado, esto es, uniformidad de color en el proceso de teñido.
- Tiene que tolerar otros colorantes que puedan mezclarse.
- Debe ser fácilmente aplicable.

De esta manera, los materiales colorantes se dividen en dos grupos: tintes y pigmentos. Si bien, técnicamente los conceptos de pigmento y tinte (colorante) son algo ambiguos, la principal discrepancia radica en que un colorante es aquel que presenta un tamaño de partícula pequeño, buena solubilidad en diferentes solventes y, posee una estructura amorfa, por lo que tiene la capacidad de absorber luz; frente a esto, los pigmentos presentan tamaño de partícula más grande, son insolubles en solventes polares, presentan propiedades de dispersión de luz, y por lo tanto forman partículas cristalinas [21].

Por otro lado, cuando se presentan sobre un sustrato, modifican selectivamente la luz incidente de reflexión o transmisión. Un tinte se disuelve o penetra de un estado en el cual se pierde su estructura cristalina. Por el contrario, un pigmento es insoluble y no es afectado por el sustrato en el cual ha sido incorporado. Estas características inherentes entre tintes y pigmentos han permitido diferenciar perfiles ambientales y toxicológicos [22].

Los tintes tienen propiedades absorbentes que solo pueden usarse en materiales transparentes tales como películas, líquidos y plásticos; pueden ser de origen natural o sintético, y entre los conocidos antiguamente son índigo, púrpura, carmesí, cochinilla (carmin), azafrán. A diferencia de los tintes solubles, los pigmentos presentan una solidez máxima, por lo que son utilizados en materiales sintéticos que en muchas ocasiones estarán expuestos a influencias meteorológicas como radiación solar, humedad y calor. Algunos pigmentos clásicos son blanco plomo, óxidos de plomo, vermilion (sulfuro de mercurio), ocre, ultramarino e índigo [21].

Muchas aplicaciones especiales de los materiales colorantes son relacionadas con la forma en la cual absorben y emiten la luz. La capacidad de una molécula de tinte para absorber depende críticamente de su orientación con respecto al vector eléctrico de la luz incidente, la polarización de la absorción. Un factor decisivo para la cada vez mayor relevancia de los pigmentos orgánicos son los crecientes debates sobre cuestiones medioambientales y las correspondientes restricciones legales, en virtud de las cuales se han podido sustituir en su mayor parte los pigmentos con contenidos de metales pesados [19].

La preocupación por su seguridad ha hecho que los colorantes artificiales hayan sido estudiados en forma exhaustiva por lo que respecta a su efecto sobre la salud, reduciéndose generalmente su campo de aplicación. También la presión del público ha llevado a muchas empresas a revisar la formulación de sus productos y sustituir, cuando es económica y tecnológicamente factible, cambiar los colorantes artificiales por otros naturales [19].

2.2 Poliestirenos

El poliestireno (PS) es un polímero sintético aromático, cuya materia prima es el monómero del estireno (St), el cual es un hidrocarburo líquido extraído del petróleo. El PS tiene facilidad para combinarse con pinturas, pues es hidrofóbico, con propiedades de aislamiento térmico y ópticas, puesto que tiene baja cristalinidad [8].

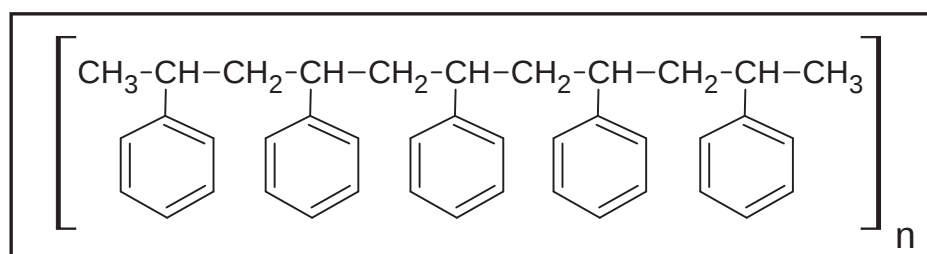


Figura 2.2. Estructura química del poliestireno.

La polimerización en solución de poliestireno, requiere de un proceso de purificación, en el cual es necesario precipitar la solución polimérica obtenida. En la Tabla 2.2 se muestra una relación de precipitantes para el PS, de acuerdo al solvente utilizado en la reacción.

Tabla 2.2. Relación de solventes/precipitantes afines al PS [23].

Solvente	Precipitante
Acetona	THF
Acetona	Cloroformo
Acetona	Metanol
Benceno	Hexano
Benceno	Etanol
Benceno	Metanol
Tolueno	Etanol
Tolueno	Isopropanol
Tolueno	Metanol

Los PS comerciales poseen cadenas rígidas abultadas que proveen buena resistencia, con alta estabilidad dimensional; presentan un peso molecular promedio en el rango de 50,000-150,000. Son semicristalinos y presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) aproximada de 100°C, lo que hace que sea fácil de fabricar en otros productos. En cuanto a las limitantes que presenta el PS, se encuentran que es algo quebradizo debido a los hidrógenos bencílicos lábiles; tiene pobre resistencia al impacto debido a la cadenas poliméricas rígidas y además tiene baja capacidad de reacción con el tiempo (luz UV, oxígeno y ataque por ozono) [24].

Una gran variedad de productos son formados a partir de poliestireno a nivel mundial, incluyendo utensilios para cocina, vasos, juguetes, tapas de audio casetes, partes para cámara, contenedores de cosméticos, mangos de cepillo, partes de computadora y muebles de oficina.

2.2.1. Influencia del peso molecular

El proceso de polimerización produce algunas cadenas, las cuales tienen un número definido de moléculas y por lo tanto un peso molecular definido. Aproximadamente entre 5000-10000, es el PM mínimo para las aplicaciones más prácticas de los polímeros. Cuando un peso molecular (PM) de una muestra es determinado por algún método, el valor obtenido considera todas las fracciones presentes en el polímero; por lo cual, es necesario calcular la aportación de cada fracción. De esta manera, el PM de un polímero no es una cantidad absoluta y el valor de un polímero dado puede variar con el método de su determinación; así, el PM promedio en número

($\bar{M}_n$) y el PM promedio en peso ($\bar{M}_w$) puede ser simplificado de acuerdo a las siguientes expresiones [24]:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde N_i es el número de moléculas, o el número de moles de estas moléculas, teniendo un peso molecular M_i ; por su parte, W_i corresponde a la fracción en peso de la molécula M .

Una parte importante dentro de la determinación de PM para los polímeros, es conocer su índice de polidispersidad (IP), definiéndose como la razón entre $\bar{M}_w / \bar{M}_n$. La polidispersidad del PM en las fracciones del polímero se debe principalmente a la variación del grado de polimerización de cada fracción formada durante el proceso de reacción. Por lo tanto, los valores de IP son altamente dependientes del tipo de procesamiento del polímero (Tabla 2.3). Así, para un polímero monodisperso el IP es igual a 1.

Tabla 2.3. Variación de IP de acuerdo al tipo de polimerización [9].

Técnica/condiciones	IP
Polimerización por radicales libres	
Control de temperatura preciso	1.5-2
Control de temperatura moderado	2-5
Sin control de temperatura	8-10
Polimerización iónica	
Con catalizador homogéneo	<1.5
Con catalizador heterogéneo	>10
Policondensación	2/3
Polímeros coordinados y polímeros con muchas ramificaciones	>20

Así, la interrogante de los PM satura el área completa de las ciencias químicas. El problema general del tamaño y forma de las moléculas de los polímeros radica en el fondo de la

ciencia e ingeniería de los polímeros. Si el PM y la distribución de pesos moleculares son conocidos junto con un buen entendimiento de la conformación de las cadenas poliméricas, muchas propiedades reológicas y mecánicas pueden ser predichas. De esta manera, cabe mencionar una clasificación de acuerdo al PM de los polímeros [25].

1. *Oligómeros*. Este tipo de polímero presenta solo algunas unidades repetidas, teniendo un grado de polimerización de no más de 10 a 100. Algunos autores [24] asumen un rango de PM de no más de 500 a 10000 g/mol para esta clasificación. Los polímeros teniendo un grupo reactivo en solo un extremo son llamados macrómeros, o macromonómeros, y son destinados para promover reacciones.
2. *Telómero*. Algunas veces usado para materiales con PM muy grandes, este es usado principalmente para polímeros cuyo PM están en el rango de los oligómeros. Esto refiere especialmente a aquellos materiales formados por reacciones de transferencia de cadena.
3. *Telequéllico*. Esta denominación es usado para oligómeros y telómeros con grupos funcionales en ambas terminaciones.
4. *Pleistómeros*. Este término es usado para polímeros con PM demasiado alto, es decir, con PM más grandes de 1×10^7 g/mol.

2.2.2. Oligoestirenos

De acuerdo al apartado anterior, es preciso denominar a los PS que poseen bajo peso molecular como oligoestirenos. La distribución de pesos moleculares es una característica importante de los polímeros porque esto puede afectar significativamente las propiedades del polímero. Por ejemplo, un oligoestireno se comporta diferente manera que un PS de alto peso molecular, puesto que el oligoestireno exhibirá diferentes propiedades que un PS, tales como menor T_g , menor resistencia a la tensión, entre otras. Así, un oligoestireno presentará mayor área para una posible interacción intermolecular con algún compuesto químico.

Como se ha mencionado, existen algunos polímeros lineales que pueden poseer grupos terminales, presentes en muy bajas concentraciones; así, estos grupos podrían generar una posible interacción intermolecular con moléculas similares. En este sentido, existen medios químicos o físicos para medir cuantitativamente en qué proporción se encuentran los grupos funcionales terminales, tal como se muestra a continuación [25]:

- Titulación, usando indicadores o técnicas potenciométricas.
- Análisis elemental de grupos terminales con elementos específicos.
- Mediciones de actividad de un grupo terminal por etiqueta radioactiva.
- Espectroscopía UV, mediante un cromóforo característico.
- Espectroscopía FTIR y RMN, es posible conocer la presencia de algún grupo funcional.

Diversos Investigadores [6, 26-29] presentan estudios sobre la síntesis de oligoestirenos, en los que se demuestra la capacidad de estos polímeros para interactuar con moléculas de otros compuestos; así también en estas investigaciones se manifiesta que se han obtenido oligómeros con estructuras químicas bien definidas, y que además su interacción depende fuertemente de la longitud de la cadena que presenten estos compuestos.

En este sentido, estudios realizados por Chen M. y K. Furusawa (1996), demuestran la síntesis de oligoestirenos con terminación hidroxilo (PSOH) para estudiar su comportamiento de adsorción/desorción irreversible con alúmina, en el que se demuestra que el grupo funcional permite la interacción fuertemente a través de los poros del material inorgánico.

2.3 Agentes de transferencia

2.3.1. Polimerización por radicales libres en cadena

Este mecanismo de polimerización es muy versátil que puede ser aplicado a una gran variedad de monómeros. Los materiales poliméricos resultantes pueden ser usados en aplicaciones, desde materiales empaquetadores y recubrimientos, hasta partes automotrices. Estas aplicaciones requieren materiales con diferentes propiedades, las cuales son determinadas entre otras cosas, por la microestructura de la cadena polimérica, las interacciones entre las cadenas y los tipos de aditivos. De esta manera, en la polimerización por radicales libres es imposible obtener un polímero en el cual todas las cadenas tengan exactamente la misma estructura [1].

El mecanismo de polimerización por radicales libres (Tabla 2.4), es iniciado por especies reactivas R producidas a partir de un iniciador. Las especies reactivas (radicales libres) son agregadas a la molécula del monómero por apertura de enlace para formar un nuevo radical. El proceso es repetido según numerosas moléculas de monómero sean agregadas sucesivamente a la propagación continua del centro reactivo. El crecimiento del polímero es terminado en algún

punto por destrucción del centro reactivo por una reacción apropiada dependiendo de las condiciones de la reacción [8].

Tabla 2.4. Descripción de etapas de polimerización por radicales libres en cadena [8].

Etapas	Características	Ecuaciones generales
Iniciación	• Un iniciador se divide homolíticamente • El par electrónico de un monómero vinílico de doble enlace C-C es susceptible a ser atacado fácilmente por un radical libre. • La velocidad de iniciación controla la velocidad del proceso de polimerización de radicales libres.	$I \xrightarrow{K_d} 2R \cdot$ $R_d = k_d[I]$ $R \cdot + M \xrightarrow{K_i} RM \cdot$ $R_i = 2k_i \cdot f \cdot [I]$
Propagación	• Es una reacción bimolecular producida por la adición sucesiva de monómeros al nuevo radical libre.	$RM \cdot + M \xrightarrow{K_p} RMM \cdot$ $R_p = k_p[R - M \cdot][M]$
Terminación (transferencia de cadena)	• La reacción en cadena comienza a detenerse, debido a la inestabilidad de los radicales que han dejado de seguir produciendo radicales libres. • Dos cadenas en crecimiento se acoplan, estableciendo un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas.	$RM \cdot + \cdot MR \xrightarrow{K_{tc}} RMMR$ $R_{tc} = 2k_{tc}[M \cdot - R]^2$

Donde I es el iniciador, K_d es la constante de descomposición, $R \cdot$ es el radical libre generado y R_d se refiere a la velocidad de descomposición; por su parte, M es el monómero, $M \cdot$ es el monómero libre, K_i es la constante de iniciación, f es la eficiencia del iniciador y R_i se refiere a la velocidad de iniciación; K_p es la constante de propagación y R_p se refiere a la velocidad de propagación; K_{tc} es la constante de terminación en cadena y R_{tc} se refiere a la velocidad de terminación en cadena.

2.3.2. Mecanismo de transferencia de cadena

La transferencia de cadena es una reacción de cadena-interrumpida, que resulta en un decremento del tamaño de la propagación de cadena del polímero. El efecto de la transferencia de cadena en la velocidad de polimerización depende si la velocidad de reiniciación es comparable con la propagación original de radicales [8].

Es importante mencionar que el 2-2-Azobisisobutironitrilo (AIBN), es uno de los iniciadores mayormente utilizados debido a que satisface las condiciones tales como viabilidad, solubilidad en un amplio rango de monómeros y su facilidad de manejo [1].

En algún punto, la propagación de la cadena del polímero detiene su crecimiento y termina. Dos radicales reaccionan con cada uno por combinación o acoplamiento, o más rara vez, por desproporciónación, en el cual un radical hidrógeno (que es β en un radical central) es transferido a otro radical. La terminación puede ocurrir solo por una combinación de acoplamiento y desproporciónación [1].

La desproporciónación incrementa cuando los radicales de la propagación son estéricamente estorbados o tienen más β -hidrógenos disponibles para transferir. De este modo, para St, Metilacrilato y acrilonitrilo la terminación es por acoplamiento, mientras que para el metilmetacrilato la terminación es por combinación y desproporciónación [1].

2.3.3. Agentes de transferencia de cadena

Los agentes de transferencia de cadena (ATC) son necesarios para controlar el tamaño y peso molecular a fin de que el producto tenga buena procesabilidad y otras propiedades requeridas para su uso. Un decremento en la velocidad de polimerización, generalmente se observa al incremento de la concentración del ATC. El decremento es más prominente con los compuestos de cadena corta, como el butanetriol o el 2-mercaptanoetanol (2-MeOH), pues son más solubles y su difusión es más libre [2].

Los mercaptanos (tioles) son una importante clase de compuestos usados en la industria para controlar el peso molecular de los polímeros. Los mercaptanos como el dodecil-terciario y el normal-dodecil mercaptano (NDM) han sido ampliamente usados como agentes de transferencia de cadena (Tabla 2.5), para modificar la polimerización por radicales libres en poliestireno, SBR caucho, ABS y otros polímeros [30].

Tabla 2.5. Constantes de transferencia de cadena para Mercaptanos [31].

Agente de Transferencia de Cadena	Temperatura (°C)	Monómero	C_s
Etil mercaptano	50	Estireno	17.1
n-Butil mercaptano	60	Estireno	21
t-Butil mercaptano	50	Estireno	15.4
n-Amil mercaptano	40	Estireno	21
n-Hexil mercaptano	99	Estireno	15.3
n-Octil mercaptano	50	Estireno	19
sec-Octil mercaptano	99	Estireno	3.2
n-Octil mercaptano	50	Estireno	4.3
n-Dodecil mercaptano	60	Estireno	18.7
n-Tetradecil mercaptano	50	Estireno	19
n-Octadecil mercaptano	99	Estireno	14.7

La actividad de la transferencia de cadena no es restringida solo a los mercaptanos, sin embargo, su eficiencia de la transferencia de cadena y el efecto que generan en la velocidad de polimerización decreciente con el incremento del tamaño de cadena. Por ejemplo, el n-dodecil mercaptano fue encontrado que tiene escaso efecto en la velocidad de polimerización de estireno. El uso de mercaptanos funcionalizados en la síntesis de polímeros con bajo peso molecular para varias aplicaciones ha sido reportado. El 2-MeOH fue usado para obtener oligómeros aplicados al moldeo por inyección reactiva y en sólidos fuertes con superficies revestidas [31].

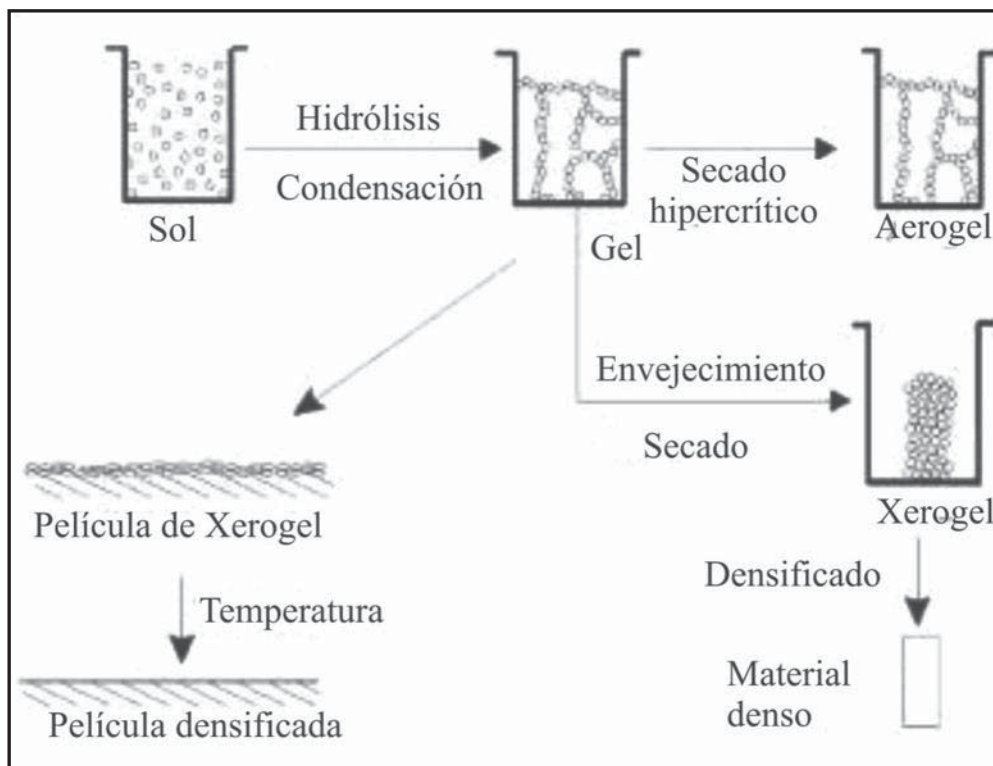
2.4 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel (Figura 2.3) es un método químico que permite la producción de una amplia gama de materiales inorgánicos y compuestos híbridos, obtenidos en forma de recubrimientos, monolitos, películas delgadas, nanopartículas, entre otras. Los productos sol-gel presentan una estrategia de preparación común, utilizando temperaturas relativamente bajas y constan de un proceso relativamente sencillo [17].

Este proceso implica la generación de suspensión de partículas coloidales (sol) de dimensiones lineales entre 1nm y 1 µm, la cual es subsecuentemente convertida mediante vía

polimérica, en gel, que es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la fase dispersa es líquida. Un gel tiene una viscosidad tan alta que ya no es posible que fluya, además de presentar baja elasticidad. La gelación ocurre cuando los eslabones formados entre partículas sol de sílice, producidas a partir de hidrólisis y condensación, hasta tal punto que se forma un agregado gigante a través del recipiente que lo contiene [32].

Figura 2.3. Diagrama general para el proceso sol-gel [11].



El producto de las transiciones sol-gel se conoce como *alcogel*. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, se genera un *xerogel*. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un *aerogel*. Los *aerogeles* tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio. Los *xerogeles* son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos; estos pueden utilizarse como soporte de catalizadores, conductor iónico y como precursores para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación [11]. El proceso sol-gel posee algunas ventajas tales como:

- Control de pureza en reactivos, homogeneidad en la mezcla de precursores, y de la microestructura.
- Posibilidad de síntesis en formas útiles no tradicionales con propiedades muy controladas.
- Preparación a temperaturas bajas, de materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

En general, la técnica sol-gel ha sido utilizada para obtener recubrimientos de sílice protectores a la oxidación y corrosión sobre distintos metales (aceros, aluminio, plata). Estos recubrimientos pueden mejorar su microdureza y/o resistencia a la abrasión [33].

a) Dióxido de silicio

El silicio es un compuesto químico tetravalente que en su forma natural, no está presente en el medio ambiente, pero si bajo la forma de sílice o silicato. La sílice o dióxido de silicio es un mineral de forma bruta SiO_2 , constituida por tetraedros SiO_4 ligados entre sí, por sus extremos. Esta puede ser cristalina (cuarzo, tridimita o cristobalita) o amorfa. La comprensión de este polimorfismo derivando del arreglo de diferentes tetraedros en el seno de la estructura, permiten modular las propiedades físico-químicas de esos materiales [16].

Por otro lado, el dióxido de silicio (Figura 2.4) posee enlace covalente, además de que no tiene iones metálico, y cada oxígeno es un átomo de puente entre dos átomos de silicio (cada átomo de silicio está entre cuatro átomos de oxígeno). Por lo tanto se puede clasificar como una estructura reticular [14].

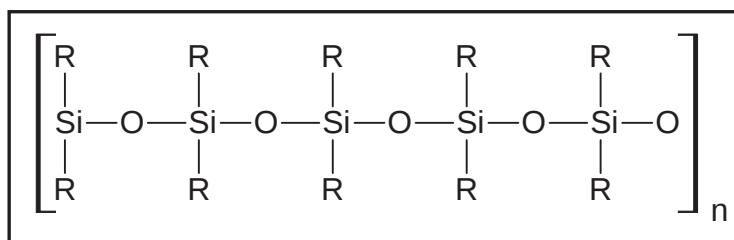


Figura 2.4. Estructura química del dióxido de silicio.

La estructura del vidrio es similar a la de un líquido, no existe un arreglo definido. Este polímero presenta excelentes propiedades mecánicas como son: alta dureza, alta porosidad; así

también, presenta estabilidad química ante solventes importantes. Su alto grado de fusión le permite tener estabilidad térmica a temperaturas elevadas [34].

Desde las civilizaciones primitivas, los compuestos de sílice han sido utilizados en la composición de numerosos materiales (instrumentos de corte), o para decoración (vitrales de iglesia). Hoy en día, el auge de nuevas tecnologías permite abordar al silicio y sus derivados de manera diferente en el cuadro de la fabricación de entidades a escala nanométrica permitiendo la generación de materiales con propiedades originales [16].

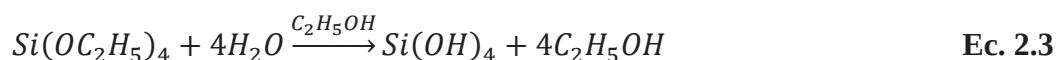
El método sol-gel de preparación de vidrios es activamente estudiado en principales laboratorios de todo el mundo y, en los últimos diez años, el número de publicaciones científicas en este rubro, muestran un incremento exponencial. La química sol-gel se impone como una técnica de elección en relación a otros enfoques, como el alto costo. El interés de este proceso proviene de la búsqueda por un método loable para producir vidrios homogéneos de alta fusión para los procesos de cerámicos de vidrio, difícilmente obtenidos por fusión [3].

b) Reactividad con varios alcóxidos

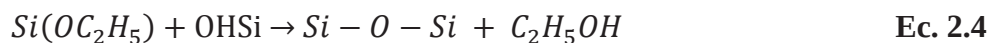
Los precursores más comúnmente utilizados en los procesos sol-gel son los alcóxidos metálicos, ya que pueden reaccionar fácilmente con el agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta conducir a un oxi-hidróxido metálico amorfo; el alcohol producido por la hidrólisis es fácilmente removido durante el proceso.

La reactividad de los metales alcóxidos depende de la tensión del nucleofílico (agua) y la electronegatividad del átomo de metal. La electronegatividad es definida como la fuerza de atracción de los electrones en un enlace covalente, y de esta manera se varía de átomo a átomo. Como regla general para los alcóxidos, la electronegatividad y la reactividad son inversamente proporcionales [35].

Hidrólisis. Para la preparación de soles de sílice, el precursor más comúnmente usado es el tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis producida bajo condiciones ácidas (Ecuación 2.3), se lleva a cabo cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente afín, a menudo utilizando el etanol, para producir un hidroximetálico.



Condensación. Por su parte, la reacción de condensación permite la formación de una red polimérica tridimensional de un metal u óxido de silicón, obteniendo como subproductos moléculas de agua y alcohol, como se muestra en las siguientes expresiones.



Envejecimiento. Después de la gelación, el sistema aún continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y estructurales, debido a la incorporación de monómeros presentes en la fase líquida a la gran estructura del polímero inorgánico, ocurriendo de esta manera, la etapa de envejecimiento. Es preciso mencionar que en este período, el gel que se forma se compacta, eliminando así una fracción considerable de solvente.

Secado. Esta etapa tiene como objetivo eliminar la mayor cantidad posible de solvente presente en los monolitos de SiO_2 .

c) Factores que influyen en el proceso sol-gel.

1. *Influencia del catalizador.*

Las reacciones sol-gel inmiscuyen alcóxidos de silicón que generalmente requiere un catalizador para incrementar la velocidad de reacción. Este puede ser una base o un ácido. Los ácidos tienden a incrementar la velocidad del paso de hidrólisis, por promoción de la protonación del grupo alcoxi, el cual presenta un pequeño efecto en el paso de policondensación. Por su parte, las bases incrementan ambos pasos: hidrólisis y policondensación. Esto ocurre debido a la presencia de especies OH y Si-O, las cuales son más nucleofílicas que el agua y el silanol, promoviendo un ataque rápido al silicón. Las reacciones con catalizador básico proporcionan un producto altamente ramificado, partículas densas. En condiciones bajo catalizador ácido, se generan especies lineales referidas como un agregado de difusión limitada [36].

2. *Influencia del agua.*

El agua participa de manera importante en la cinética de la reacción y la estructura final del material. Se ha observado que la velocidad de reacción de hidrólisis es de primer orden con respecto a la concentración de agua bajo catalizador ácido e independiente de la concentración de agua bajo catalizador básico. Para el efecto en la estructura de gelado, agregando cantidades insuficientes de agua se tiende a promover una estructura lineal. Incrementando la cantidad de agua en la reacción se tiende a densificar la estructura como evidencia por un incremento en la dimensión fractal. Un camino conveniente para expresar la cantidad de agua empleada en la reacción sol-gel, es a través de la velocidad de hidrólisis, h , definido como la razón de moles de agua por mol de metal alcóxido. Para h menor que dos, el agua formada por la condensación es favorecida [32].

3. *Influencia del solvente.*

Variando el solvente en la reacción sol-gel, se varían las interacciones presentes. Esto resulta cambiando la velocidad total de la reacción; de manera general, el efecto del solvente en la velocidad puede ser categorizado por lo siguiente:

- Promoviendo la velocidad más rápida, con solventes apróticos no polares (dioxano).
- Promoviendo velocidades intermedias, con solventes apróticos polares (acetonitrilo).
- Promoviendo velocidades lentas, con solventes próticos polares (metanol, formamida).

Los solventes próticos polares tienden a desactivar los reactivos por estabilización de sus cambios y disolviendo los alcóxidos metales, por lo tanto, bajan lentamente la velocidad de reacción. Así, los enlaces de hidrógeno pueden tomar lugar entre un solvente polar y las especies de silicón desaceleran la reacción por un camino de impedimento estérico [37-38].

2.5 **Ácido carmínico**

El ácido carmínico (AC; ácido 7- α -D-glucopiranosil-9,10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxo- 2-antracenocarboxílico; ácido 7- β -D-glucopiranosil-9,10-dihidro- 3,5,6,8-tetrahidroxi- 1-metil-9,10-dioxo-2- antracenocarboxílico), es un pigmento natural orgánico

extraído a partir del cuerpo seco del insecto hembra *Dactylopius coccus L. Costa* (Figura 2.5), denominado grana o *cochinilla*, que es criado en las planta de nopal. Estos insectos de 3-5 mm de largo, se identifican por la presencia de una secreción blanca parecida a un algodón. Entre 80,000-100,000 insectos son requeridos para producir un kilogramo de cochinilla seca para exportación. La cochinilla es producida en algunas ciudades del mundo, siendo Perú el primer productor mundial (78%); México es de los principales productores. Dentro de los mayores importadores de este colorante se encuentra Europa, EUA y Japón [39-43].



Figura 2.5. Insectos de cochinilla hembra: a) Vista superficial sobre planta de nopal; b) Vista microscópica y c) Cuerpo hembra apisonado [41].

La cochinilla contiene aproximadamente 10 % de AC; materia coloreada de color púrpura brillante y soluble en agua que es un C-glucósido, derivado de la antraquinona. Los insectos contienen también aproximadamente 10 % de grasa y 2 % de cera. El AC (Figura 2.6) es una preparación de cochinilla que contiene un 50 % de ácido carmínico [44].

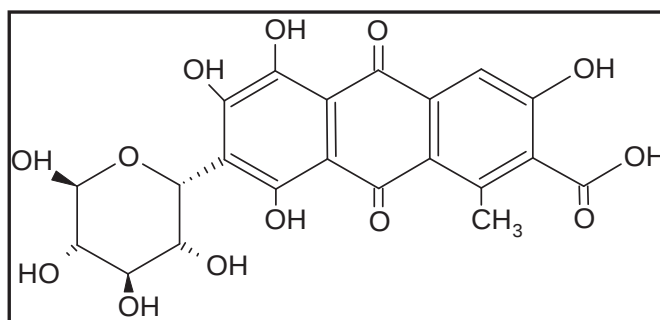


Figura 2.6. Estructura química del ácido carmínico.

El AC puro es comercializado como polvo o como soluciones con concentraciones en el intervalo de 1-10 %Wt; su nivel de pureza está entre el 50-60%. Este pigmento compite con el rojo betanin y con los antocianinos como colorante de alimentos, y una de sus desventajas es insolubilidad en bajo pH. El carmín es utilizado como pigmento o colorante; cuando se emplea como pigmento (líquido), el método de coloración es por disolución y en ella la intensidad es directamente proporcional a su pureza. En cambio, cuando se usa como colorante (sólido), el método de coloración es por dispersión (distribución del color a lo largo de todo el material), de tal manera que la coloración no es proporcional a su pureza. [44-46].

El AC es el colorante con mejores características tecnológicas entre los naturales, pero se utiliza cada vez menos debido a su alto precio. Presenta estabilidad ante el calor y la luz, es soluble en agua y alcoholes, no se conocen efectos adversos para la salud. Entre sus principales aplicaciones está su utilización como agentes colorantes e indicadores [47-49].

En años recientes, el AC también ha sido probado para exhibir una importante actividad biológica como agente anti-tumoral. Además, este pigmento ha sido usado como una herramienta analítica para la determinación de metales y otras especies químicas. El AC ha llamado la atención de investigadores, para estudiar su fotodegradación, propiedades de fluorescencia, comportamiento ácido-base y procesos de fotoenvejecimiento [4].

a) Integración ácido carmínico-polímeros orgánicos

Las hidroxiantraquinonas han llamado la atención de muchos investigadores, debido a su gran lista de posibles aplicaciones relacionadas con su interesante fotoactividad. Muchas aplicaciones se basan en la posición y número de sustituyentes hidroxilos [4].

Actualmente en diversas revistas de interés científico (*Scirus, American Chemical Society, Interscience*), no se ha encontrado reportes sobre integración de AC con algún polímero orgánico. Así, para una integración de AC con distintos oligoestirenos, probablemente puedan generarse en base a tres factores: a) En la integración AC/PS se pueden generar interacciones del tipo Van Der Waals y polares por su azufre (S); por otro lado en la b) Integración AC/PSOH, se pueden generar interacciones Van Der Waals, polares por su azufre (S) y por su grupo OH, y covalente. Esta última generada por una condensación entre grupos hidroxilos del PSOH y el hidrógeno del grupo ácido del AC (Figura 2.7).

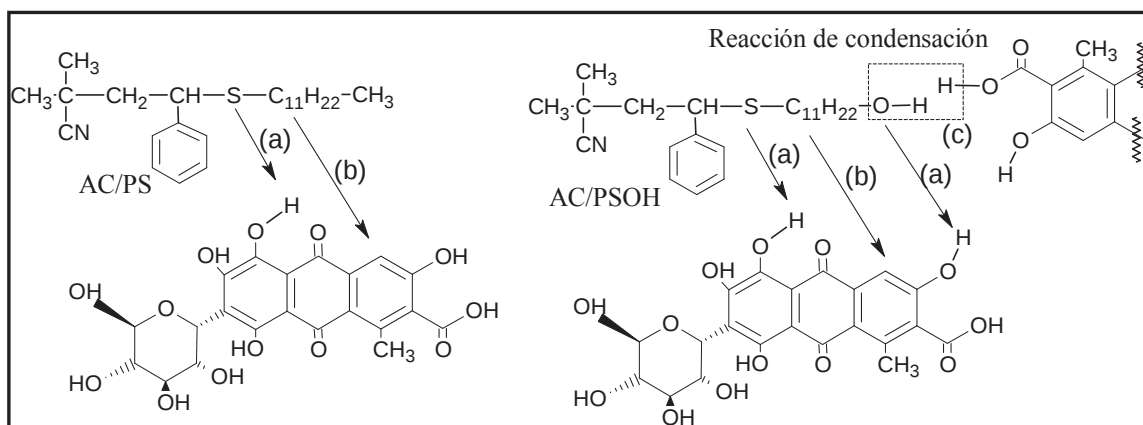


Figura 2.7. Interacciones AC/PS, AC/PSOH: a) Polar, b) Van Der Waals y c) Covalente.

b) Integración ácido carmínico-polímeros inorgánicos

Recientemente, la integración de AC en diversos materiales inorgánicos ha sido investigada. Estudios realizados en 2005 [5, 39], sobre el efecto en las propiedades ópticas en películas delgadas de SiO_2 al integrarlas con AC; en el que se muestra que este pigmento puede ser usado como agente efectivo para producir una intensa coloración en vidrios sintetizados por el proceso sol-gel. Así, la matriz de SiO_2 aumenta la estabilidad del color creado por el AC, aunque depende en gran medida de la estructura vítrea. Así también, existen reportes de investigaciones realizadas sobre la síntesis de materiales híbridos a partir de quimisorción de AC en dióxido de titanio nanocrystalino; la molécula del pigmento actúa como un estabilizador de electrones, donando o aceptando electrones, según sea requerido. Este material híbrido constituye una eficiente plataforma para recolectar luz, y para algunos dispositivos optoelectrónicos [50].

En otro sentido, al integrarse AC en una solución precursora de matriz de SiO_2 , puede conducir a reacciones químicas de condensación, que permitan la formación de enlaces covalentes entre ambas moléculas (Figura 2.8).

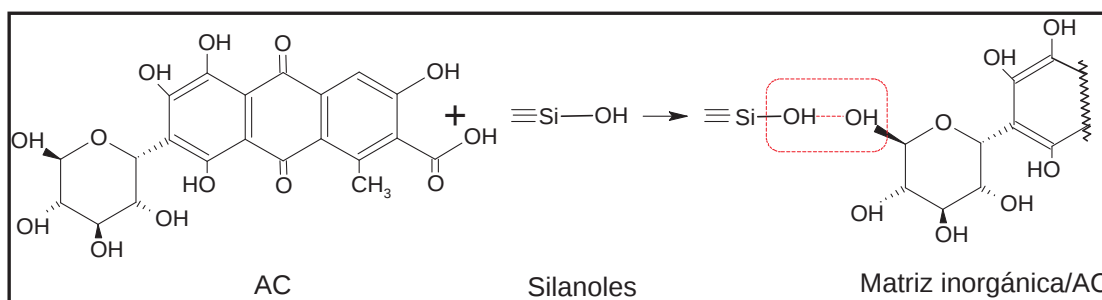


Figura 2.8. Reacción general de AC con estructuras reticulares de silanoles.

2.6 Técnicas de caracterización

En esta sección se describirá el empleo de diversas técnicas de caracterización en los materiales poliméricos, permitiendo conocer la morfología que posee, su estructura y composición molecular, las transiciones térmicas involucradas, y el peso molecular que posee.

2.6.1. Análisis morfológico superficial

Mediante estos análisis se puede tener conocimiento sobre la naturaleza física superficial que poseen diversos sólidos. Así, se señalará la importancia del uso de las técnicas microscópicas para la caracterización de polímeros.

a) Microscopía óptica (MO)

Este es el método clásico para obtener información acerca de la conformación superficial de los materiales. La MO consiste en un conjunto de lentes que permiten aumentar el tamaño de los objetos en estudio, puesto que a simple vista no podrían ser estudiados. La MO involucra dos principios: magnificación, para tener la capacidad de aumentar el tamaño de una imagen; y resolución, que permite producir una imagen nítida. Esta técnica alcanza una resolución máxima de 0.2 μm , debido a que se encuentra limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Así, la MO permitirá establecer parámetros previos a un estudio más minucioso, sobre los materiales inmiscuidos [51].

b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con esta técnica, la información sobre la morfología superficial de los materiales aumenta considerablemente. En un microscopio electrónico se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversas señales. En las micrografías, las áreas oscuras corresponden a zonas de baja reflectividad y las áreas blancas a zonas rugosas y relieves superficiales. Es importante recubrir metálicamente las muestras, para permitir la conductividad de la superficie, y así eliminar la estática y aumentar la reflectividad electrónica [52].

2.6.2. Determinación de peso molecular

Existen diversos métodos experimentales para determinar el peso molecular promedio que posee un polímero. Actualmente la cromatografía de permeación en gel (GPC) es la técnica más utilizada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. Se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Los materiales de relleno de la columna son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso. Las moléculas de mayor tamaño se arrastran con el disolvente, tardan menos tiempo en atravesar la columna y son las primeras en abandonarla, mientras que las de tamaño menor son retenidas durante un tiempo superior. A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción recogida. Para conocer los valores de los pesos moleculares se requiere un calibrado con patrones [8-9,25].

2.6.3. Análisis espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos (Figura 2.9) han sido aplicados en gran medida para la caracterización de materiales poliméricos. Comúnmente, los métodos más empleados para el análisis e identificación de polímeros, son resonancia magnética nuclear (NMR) e infrarrojo (FTIR). En el caso de UV-vis y RAMAN se utilizan en algunas ocasiones para proveer información adicional útil. Así, este conjunto de técnicas permite detectar la presencia de las principales características estructurales de las moléculas [9].

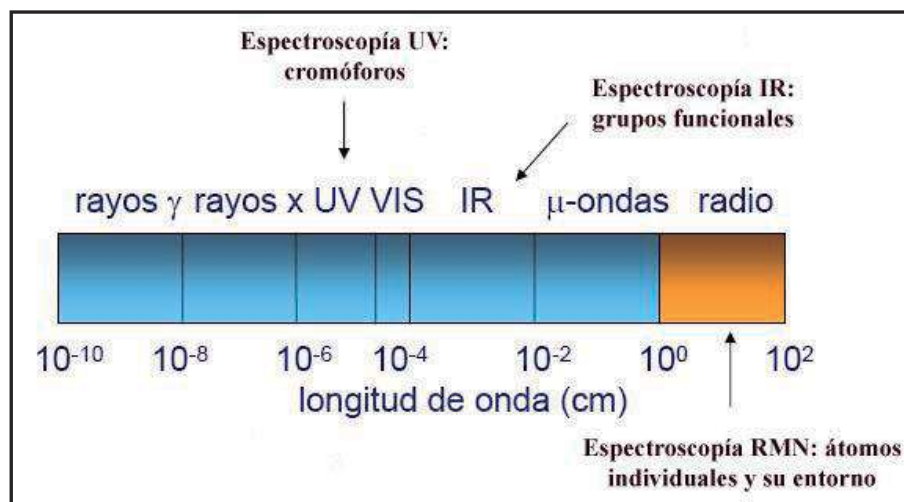


Figura 2.9. Representación de la región espectroscópica.

a) Espectroscopía UV-vis

La región del espectro de absorción denominada UV-vis, engloba las radiaciones perceptibles por el ojo humano. Esta técnica aporta poca información estructural, sin embargo, presenta multitud de aplicaciones en análisis cuantitativo. El cálculo de concentraciones en esta región, mediante la Ley de Lambert-Beer, constituye la base de los métodos designados bajo el término general de colorimetría. Las bandas de espectro UV son anchas debido a que incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía. Los hidrocarburos saturados son transparentes en el UV cercano. Los compuestos orgánicos (cetonas, aminas, derivados nitrados, entre otros) responsables de la absorción en la región UV-vis se denominan grupos cromóforos [53].

b) Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso basada en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades internas como: composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc. Por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo [54-56].

c) Espectroscopía RAMAN

La teoría de la dispersión RAMAN, demuestra que el fenómeno está relacionado con los cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Sin embargo, los tipos de grupos funcionales que identifican cada uno de estos espectrómetros, permite que éstas técnicas sean complementarias. Los espectros RAMAN se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo con un espectrómetro adecuado [54-56].

2.6.4. Análisis Térmicos

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas cuyo objetivo es la determinación del comportamiento térmico de un material en función de la temperatura o del tiempo. En el campo de los polímeros las técnicas más usuales son: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis Termogravimétrico (TGA).

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Normalmente en una calorimetría rutinaria se registran cuatro barridos. En el primer barrido se obtiene información acerca de la fusión de una muestra cristalizada directamente en el proceso de polimerización. Inmediatamente después de la fusión se procede el enfriamiento lento de la muestra para observar la cristalización del fundido (2° barrido); posteriormente se realiza un segundo calentamiento (3° barrido) para verificar la fusión de la muestra cristalizada a partir del fundido y la reproducibilidad de las fusiones observadas. Por último, después de haber sometido la muestra a un enfriamiento rápido, se hace un tercer calentamiento (4° barrido) que permite determinar la temperatura de transición vítrea del material.

En los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes que pueden manifestarse por DSC para un polímero cristalino, son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). En los polímeros amorfos la T_g es la única transición que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte en los muy cristalinos la T_g es difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero. Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico) [57-59].

En estudios realizados por *Ueberreiter K.* (1938) [61] se demuestra el incremento en la T_g con respecto al incremento del PM del polímero. Así también, el análisis teórico de Fox y Flory (1954), indican que la relación general entre estos parámetros, se relaciona con la temperatura de transición vítrea correspondiente a un peso molecular infinito ($T_{g\infty}$), como se describe en la ecuación 2.6.

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad \text{Ec. 2.6}$$

De esta manera, si se sustituyen los valores correspondientes para el poliestireno de $T_{g\infty} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $K = 1.8 \times 10^5$, la expresión 2.6 puede simplificarse como sigue:

$$T_g = 100\text{ }^{\circ}\text{C} - \frac{1.8 \times 10^5}{M_n} \quad \text{Ec. 2.7}$$

En general, los factores que incrementan la energía requerida para el inicio del movimiento molecular incrementan la T_g ; por lo tanto, el decremento de los requerimientos de energía disminuye la T_g . Así también, aplicando el análisis teórico de Fox y Flory [61] es posible advertir la modificación que sufre la T_g con respecto al PM, mostrado en la Figura 2.10.

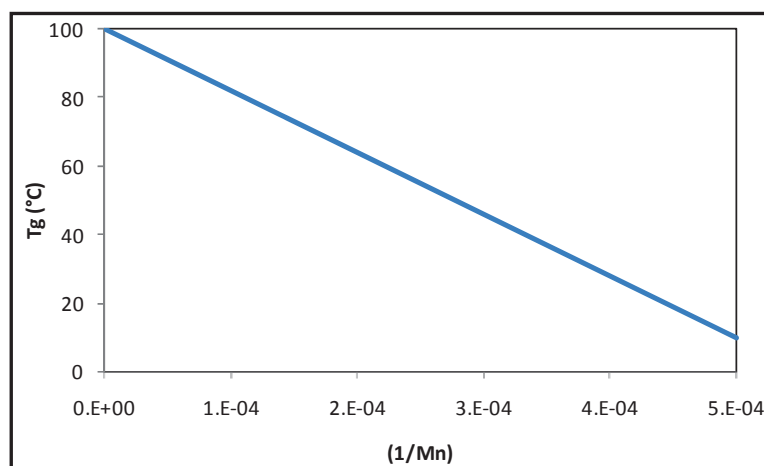


Figura 2.10. Temperatura de transición vítrea de poliestireno en función de $1/M_n$.

b) Análisis termogravimétrico (TGA)

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico. También es posible medir el gradiente de la variación del peso con la temperatura o el tiempo, constituyendo el análisis térmico diferencial. El TGA representa una forma fácil y rápida para analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede utilizarse como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero [57-59].

Capítulo III

METODOLOGÍA

3.1 Desarrollo experimental

En este apartado se indican los reactivos y solventes empleados en la etapa experimental; así como el procedimiento para la obtención y caracterización de los productos requeridos.

3.1.1. Reactivos y Solventes

Ácido carmínico (AC; $C_{22}H_{20}O_{13}$).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Pigmento de color rojo carmín, que se obtiene de la grana o cochinilla del nopal. Se disuelve fácilmente en agua, etanol, metanol, con un alto grado de disolución en tetrahidrofurano (THF).

Ácido nítrico (nitric acid; concentrate, HNO_3 Aldrich, 7697-37-2).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro y corrosivo, de color amarillento que se obtiene por oxidación del amoníaco. Se mantiene en lugar seco y protegido de los rayos UV, a temperatura ambiente.

Agua desionizada (H_2O ; 99%, Comeli, API 115).

Se utiliza tal y como se recibe. Líquido incoloro e inodoro.

2-2' Azobisisobutironitrilo (AIBN; 98%, Aldrich, 78-67-1).

El AIBN, se recrystaliza dos veces. En un matraz bola provisto de un refrigerante se colocan 20 gramos de AIBN y 300 mL. de metanol. Se calienta a ebullición y se deja a reflujo hasta obtener una disolución translúcida, enseguida, se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Los cristales formados se filtran y llevan a peso constante. Este procedimiento se repite dos veces. El AIBN recrystalizado se mantiene protegido de la radiación UV y de la humedad.

1-Dodecanethiol (n-Dodecyl Mercaptan; NDM $\geq$ 98%, Aldrich, 112-55-0)

Sin tratamiento inicial. Líquido incoloro, que debe mantenerse protegido de la luz solar. Para su empleo es importante considerar que es bastante reactivo con materiales combustibles. Sus vapores causan fuerte irritación en ojos, y debe evitarse el contacto con la piel y respiración.

Estireno (styrene; ReagentPlus, St, $\geq$ 99%, Aldrich, 100-42-5).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro de aspecto aceitoso, olor dulce y penetrante. En cantidades altas afecta al sistema nervioso ocasionando debilidad muscular y náuseas. Se mantiene bajo refrigeración. Inflamable, perjudicial en caso de inhalación, irritante para ojos y piel.

Etanol (alcohol etílico absoluto; 99.9%, J.T.Baker 64-17-5).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, fácilmente inflamable. Es soluble en agua, y en diversas sustancias orgánicas e inorgánicas cuando se mezcla en estado anhidro. Se mantiene en lugar seco.

2- mercaptano Etanol (2-mercaptoethanol; 2-MEOH, 98%, Aldrich, 60-24-2).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. El reactivo se mantiene bajo refrigeración y protegido de la radiación UV. Líquido ligeramente amarillo, de olor muy penetrante y desagradable. Altamente tóxico por ingestión, inhalación y absorción cutánea. Inflamable y con un alto riesgo explosión.

Metanol (alcohol metílico; 99%, J.T. Baker).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, inflamable. Provoca envenenamiento y ceguera. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

Nitrógeno (Nitrógeno de alta pureza N_2 , 99%, Infra, UM 1066).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Gas incoloro, inodoro, no tóxico, no irritante. Se mantiene en cilindro a presión y lugar seco a temperatura ambiente.

Tetraetilortosilicato (tetraethyortosilicate; TEOS, 99%, Aldrich, 78-10-4)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Combustible líquido irritante para la piel, ojos y sistema respiratorio. Protegido de la humedad ya que es altamente higroscópico.

Tetrahidrofurano (tetrahydrofuran; THF, Aldrich 109-99-9).

Se utiliza tal y como se recibe sin tratamiento previo. Líquido incoloro, con olor característico. En el sistema respiratorio puede ocasionar lesiones rigurosas en las mucosas nasales. Es inestable a altas temperaturas y presiones y podría reaccionar con agua con alguna liberación de energía, pero no violentamente. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

Tolueno (Toluene; 99%, Aldrich, 108-88-3).

Se destila con agitación constante, bajo atmósfera de argón regulada. El solvente se mantiene bajo refrigeración. En su empleo se debe de considerar que es inflamable, peligroso riesgo de incendio. Severos efectos tóxicos por ingestión, inhalación y adsorción cutánea.

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los reactivos y solventes empleados para la síntesis.

Reactivos y solventes	Fórmula	PM (g/gmol)	ρ (g/cm ³)	b.p. (°C)	m.p. (°C)
AC	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	492.38	-	-	136
Ácido nítrico	HNO ₃	63.01	1.49	121	-42
AIBN	C ₈ H ₁₂ N ₄	164.21	1.08	105	-103
ST	C ₈ H ₉	104.15	0.906	145	-31
TEOS	C ₈ H ₁₀ SiO	208.33	0.933	168	-86
Agua	H ₂ O	18.02	1	100	0
Etanol	C ₂ H ₆ O	46.06	0.789	78	-78
Metanol	CH ₄ O	32.04	0.79	65	-94
N ₂	N ₂	14.01	1.125	-196	-210
THF	C ₄ H ₈ O	72.11	0.889	66	-109
Tolueno	C ₇ H ₈	92.14	0.865	75	-95
NDM	C ₁₂ H ₂₆ S	202.41	0.845	92-95	-
2-MEOH	C ₂ H ₆ SO	78.13	1.114	157	-100

3.1.2. Obtención de polímeros orgánicos

a) Síntesis de oligoestirenos (PS)

La síntesis de oligómeros de poliestireno (PS) (Figura 3.1) se realizó mediante una polimerización en solución en un reactor enchaquetado de vidrio con capacidad para 1 L. En él, se adicionaron los reactivos de acuerdo al siguiente orden: St como monómero; n-dodecilmercaptano (NDM) se utilizó como agente de transferencia de cadena (ATC); y 2-2-Azobisisobutironitrilo (AIBN, como iniciador) disuelto en tolueno.

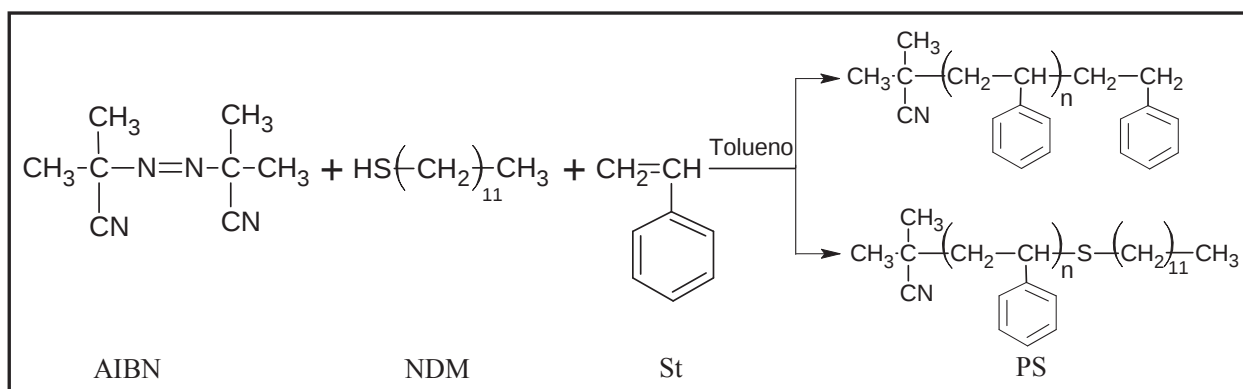


Figura 3.1. Reacción general para la obtención de PS.

Para la preparación de la matriz de PS, se utilizaron los reactivos AIBN/St/NDM, a relación molar de $1.57 \times 10^{-2}/3.909/1.16 \times 10^{-1}$ respectivamente; en este proceso el tolueno participa como solvente, el cual es independiente de la reacción y se agrega en una relación aproximada en volumen de 1:1 con respecto al monómero (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Relación de reactivos empleados para la síntesis de PS.

Relación	AIBN	St	NDM
Molar (moles)	1.57×10^{-2}	3.909	1.16×10^{-1}
Peso (gr)	2.592	407.14	23.47
Volumen (ml)	-	450	27.78

En la parte superior del reactor (Figura 3.2a) se encuentran cuatro entradas (una central, y tres circundantes). En la entrada central se coloca la barra de agitación y en la restantes se colocan indistintamente: un termómetro, una válvula para colocar vacío, y una aguja de vidrio

para agregar nitrógeno (N_2) y extraer oxígeno simultáneamente. Alrededor del reactor se encuentra la chaqueta; a través de la cual se hace circular agua desionizada con temperatura controlada por un recirculador (Figura 3.2b) *REFRIGERATED CIRC Model 1197P (VWR International)*. En la parte inferior del reactor se encuentra una válvula de muestreo, mediante la cual es posible extraer los productos de la reacción.

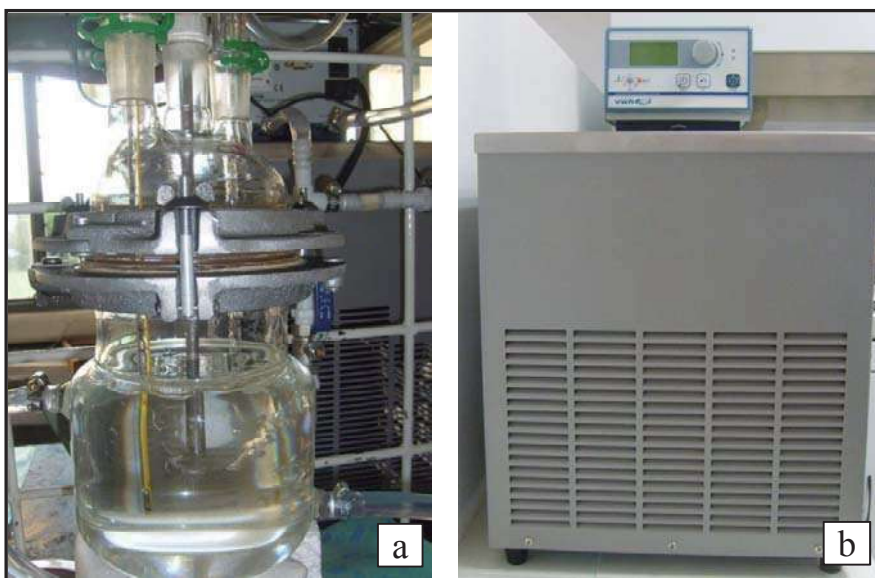


Figura 3.2. Equipo de reacción de polimerización de oligoestirenos: a) Reactor de polimerización; y b) Recirculador.

Manteniendo agua de recirculación a 60 °C, sin adicionarse a la chaqueta del reactor, se comienza el proceso de adición de los reactivos (sin AIBN) y solvente en el reactor. En seguida es colocada la tapa del reactor, en la cual se coloca la agitación y se abre la válvula de vacío, sin temperatura y sin introducción de N_2 . El reactor permanece en estas condiciones durante 15 minutos aproximadamente, con el propósito de lograr extraer la mayor cantidad posible de oxígeno (O_2). Posteriormente, se cierra la válvula de vacío y se abre la válvula de flujo de agua del recirculador; además se coloca el termómetro y se inicia el flujo constante de N_2 . Una vez que se han alcanzado 70°C en el interior del reactor, se agrega mediante una jeringa de adición el AIBN disuelto en 100 mL de tolueno, comenzando con ello el proceso de polimerización; empleando agitación constante de 450 rpm, durante 4 hrs. La extracción de oxígeno en el sistema en estudio es imprescindible, pues su presencia inhibe el proceso de polimerización.

b) Síntesis de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH)

La síntesis del oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en un reactor con condiciones similares a las utilizadas para la síntesis de PS. Los reactivos se introdujeron en el reactor de acuerdo al siguiente orden: St como monómero; 2-MEOH se utilizó como ATC de grupos hidroxilo (OH); y AIBN disuelto en tolueno. La reacción general se ilustra en la Figura 3.3.

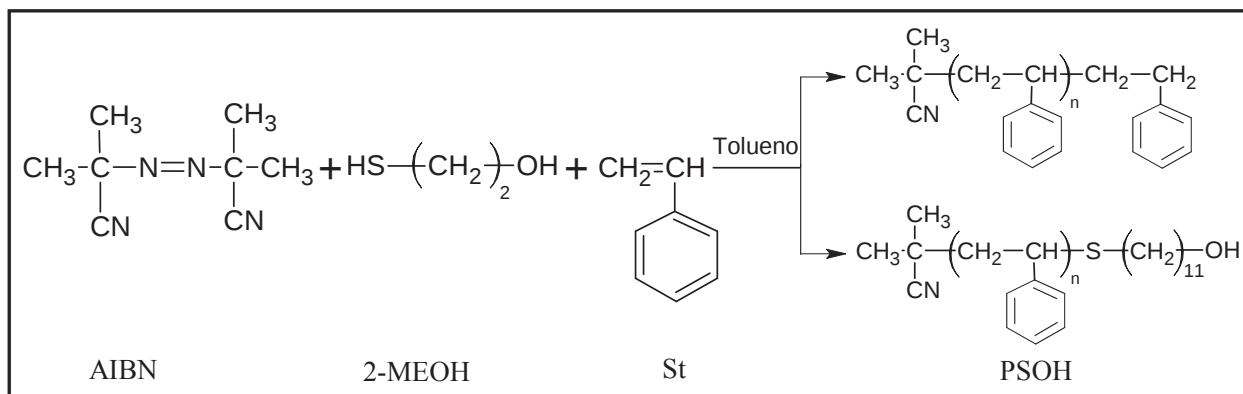


Figura 3.3. Reacción general para la obtención de PSOH.

La relación molar empleada fue AIBN/St/2-MEOH, fue de $1.57 \times 10^{-2}/3.909/3.96 \times 10^{-1}$ respectivamente (Tabla 3.3). El tolueno se agrega en una relación de 1:1 en volumen con respecto al monómero. La reacción se llevo a cabo con flujo de N_2 constante, a temperatura de 60°C y agitación constante de 450 rpm, durante 4 hrs.

Tabla 3.3. Relación de reactivos empleados para la síntesis de PSOH.

Relación	AIBN	St	2-MEOH
Molar (moles)	1.57×10^{-2}	3.909	3.96×10^{-1}
Peso (gr)	2.592	407.14	30.947
Volumen (ml)	-	450	27.78

En investigaciones anteriores [63] se ha estudiado la síntesis de polímeros con terminación hidroxilo: utilizando AIBN, 2-MeOH y St. En éstas se revelan los diferentes parámetros de reacción más significativos:

- La temperatura influye en el rendimiento del producto.
- La concentración del agente de transferencia, influye directamente sobre el PM.
- La concentración de monómero, presenta diferencias significativas en el peso molecular.

c) Proceso de purificación y secado

En este tipo de polimerización se requiere realizar un proceso que permita la purificación de los polímeros, extrayendo solventes y restos de reactivos que pudiesen estar presentes en la solución polimérica. Para esto:

- La solución obtenida del reactor es concentrada en un rotavapor *LABOROTA 4000/HEIDOLPH* (Figura 3.4a), el cual permite extraer solventes y reactivos residuales a presión reducida, manteniendo preferentemente al oligómero.
- Con la solución polimérica concentrada, se inicia la precipitación del polímero en metanol a baja temperatura (aproximadamente a 4°C). Este proceso debe realizarse adicionando gota a gota (Figura 3.4b) la solución concentrada sobre un vaso de precipitados de 2 L. con agitación continua y vigorosa de 1100 rpm, esto se logra mediante una *PARRILLA/AGITPLACA CERAM 18X18CM* (Fisher Scientific; modelo 11-100-49SH).

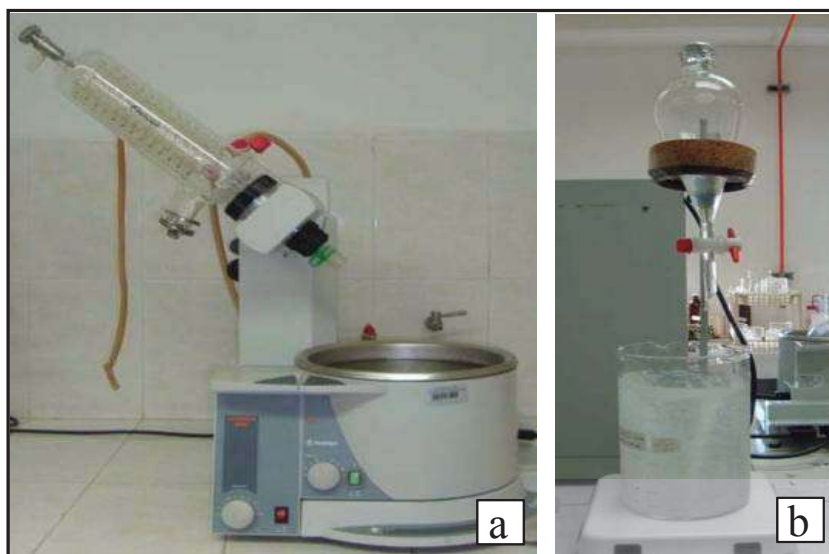


Figura 3.4. Equipos utilizados para purificación de oligómeros: a). Rotavapor; y
b). Equipo de precipitación

Después de la precipitación, se sigue con la decantación de la solución precipitante, para separar el oligómero y tenerlo en condiciones de colocarlo en pequeñas porciones en cajas Petri y secarlo en la estufa/Programable Vacuum (*Fisher Scientific Isotemp*; modelo 282A) (Figura 3.5a) a temperatura de 45°C durante 8 horas y posteriormente se lleva a una $T=60^{\circ}\text{C}$ con vacío de 21.6 cm. de Hg, durante 4 horas. Esto promueve la eliminación del tolueno y mercaptano (sin reaccionar) contenido aún en el polímero. La etapa final de extracción de los solventes, es por medio del *DRY-AIR* (*INDUTRIES, INC*; modelo ARID-X 18) (Figura 3.5b); eliminando restos de aroma que pueda contener aún el oligómero, y así obtener un producto con mayor pureza.

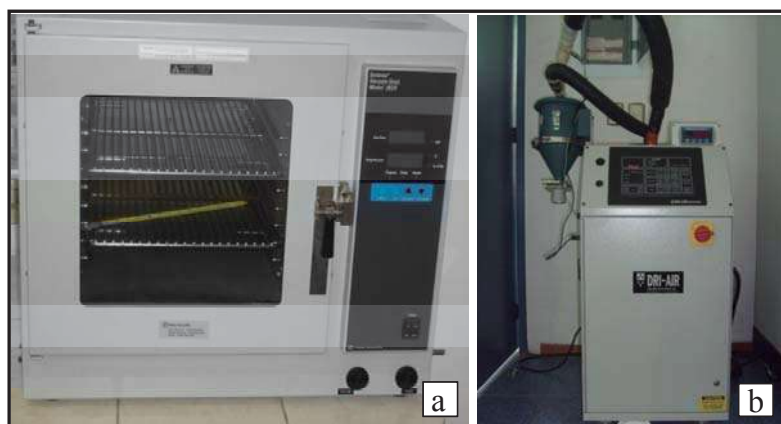


Figura 3.5. Equipos utilizados para etapa de secado de producto: a) Estufa con vacío; y b) Secador por aire caliente.

3.1.3. Preparación de polímeros inorgánicos por el proceso sol-gel

En la Tabla 3.4 se muestra la relación de reactivos utilizados en el proceso sol-gel.

Tabla 3.4. Relación de reactivos utilizados en el proceso sol-gel.

Reactivo	Relación Molar (moles)	Volumen (mL.)	Peso (g)
Etanol	4	15	11.835
TEOS	1	15	13.995
Agua	16	20	20
HNO ₃	2×10^{-2}	5.6×10^{-2}	8.34×10^{-2}

Los reactivos se agregaron de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Sobre una parrilla PARRILLA/AGITPLACA CERAM 18X18CM (Fisher Scientific; modelo 11-100-49SH) un baño de aceite y sobre el mismo se introduce un vaso de precipitado de 100 mL conteniendo etanol y un agitador magnético. En este sistema se mantienen las siguientes condiciones temperatura constante de 60°C y 1100 rpm.
- Manteniendo la temperatura de 60 °C, se agrega la solución precursora (TEOS) y permanece en agitación constante durante 15 minutos.
- Posterior a este tiempo, se adiciona lentamente una solución previamente preparada a partir de ácido nítrico disuelta en agua desionizada; la mezcla se mantiene con las condiciones citadas de temperatura y agitación constante, durante 60 minutos.

A partir de lo anterior se generan las reacciones de hidrólisis y condensación, simultáneamente, obteniéndose una solución filmogénica, la cual contiene reactivos sin reaccionar y grupos silanoles. Estos últimos son útiles para generar una interacción con los grupos OH's del AC.

3.1.4. Integración de ácido carmínico en polímeros

a) Integración del sistema AC/PS

Para la integración AC/PS se requiere un solvente afín a ambos. Siendo el THF el mejor disolvente para ambos compuestos. Así, se procede con el procedimiento de integración:

1. *Disolución de materias primas.* Esto se llevo a cabo mediante la adición del PS y AC en diferentes vasos de precipitado de 50 mL, conteniendo THF. Este proceso requirió agitación constante de 600 rpm y temperatura aproximada de 35°C durante 2 horas (Tabla 3.5).
2. *Integración de PS y AC.* Una vez que se tienen ambas soluciones disueltas adecuadamente se procede a mezclarlas en un solo vaso de precipitados de 100 mL. Este proceso se llevo a cabo a T=35°C, con agitación constante de 600 rpm durante 4 hrs.

3. *Eliminación de solventes.* Finalizado el proceso de agitación, se hacen orificios en la cubierta (papel aluminio) de los vasos de precipitados, y permanece a la temperatura de 35 °C, durante 8 hrs aproximadamente.
4. *Formación de películas delgadas.* Después de eliminar cierta cantidad de solvente, la viscosidad de la muestra es “considerable” y se colocan gotas de cada muestra de aproximadamente 2 mL sobre un portaobjetos. De esta manera permanece a temperatura ambiente (25°C), resguardándose en una caja (durante 8 hrs) para evitar la contaminación de las películas.
5. *Secado del producto.* Finalmente las películas delgadas de AC/PS, se introducen en la estufa/Programable Vacuum (Fisher Scientific Isotemp; Model 282A), para lograr eliminar la mayor cantidad de solvente del sistema en estudio. Permanece de esta durante 8 hrs, aumentándose gradualmente su temperatura hasta alcanzar una $T=65^{\circ}\text{C}$.

Tabla 3.5. Relación de muestras de PS integrado con diferentes concentraciones de AC.

MUESTRA	%Wt AC	W _{PS} (g)	W _{AC} (g)
AC5/PS	3.125×10^{-3}	2	6.25×10^{-5}
AC4/PS	1.25×10^{-2}	2	2.5×10^{-4}
AC3/PS	0.05	2	1×10^{-3}
AC2/PS	0.2	2	4×10^{-3}
AC1/PS	0.8	2	0.0161

* Relaciones basadas en estudios previos de diluciones [62] y trabajos anteriores [5].

b) Integración del sistema AC/PSOH

La integración del AC en matrices de PSOH, fue realizada mediante un procedimiento semejante al del sistema AC/PS. En la Tabla 3.6 se describen las diferentes concentraciones de AC utilizadas para la formación de películas delgadas del sistema AC/PSOH.

Tabla 3.6. Relación de muestras de PSOH integrado con diferentes concentraciones de AC.

MUESTRA	%Wt AC	W _{PSOH} (g)	W _{AC} (g)
AC5/PSOH	3.125×10^{-3}	2	6.25×10^{-5}
AC4/PSOH	1.25×10^{-2}	2	2.5×10^{-4}
AC3/PSOH	0.05	2	1×10^{-3}
AC2/PSOH	0.2	2	4×10^{-3}
AC1/PSOH	0.8	2	0.0161

c) Integración del sistema AC/SiO₂

En este apartado se describe el seguimiento al proceso sol-gel, para la integración de las estructuras reticulares de silanoles con AC en la etapa previa de gelación. Así, este proceso consta de lo siguientes pasos: 1) Integración con ácido carmínico, 2) Condensación y gelación, 3) Envejecimiento y secado.

1. Integración con ácido carmínico.

El AC se agrega a la solución filmogénica obtenida anteriormente (apartado 3.1.3). Para lograr este objetivo, se siguió el procedimiento citado a continuación:

- Se realizó una disolución del AC en etanol. La disolución se realizó en vasos de precipitado de 50 mL, variando la concentración del AC (Tabla 3.7). Las condiciones empleadas fueron: T= 40 °C, agitación constante 500 rpm, durante 30 minutos.

Tabla 3.7. Relación de muestras de SiO₂ integrado con diferentes concentraciones de AC.

MUESTRA	%Wt AC	W _{SiO₂} (g)	W _{AC} (g)
AC5/SiO ₂	3.125×10^{-3}	2.799	1×10^{-4}
AC4/SiO ₂	1.25×10^{-2}	2.799	4×10^{-4}
AC3/SiO ₂	0.05	2.799	1.4×10^{-3}
AC2/SiO ₂	0.2	2.799	5.6×10^{-3}
AC1/SiO ₂	0.8	2.799	2.26×10^{-2}

- Para la integración de AC en matrices inorgánicas, se adicionan alícuotas de 10 mL de solución sol-gel (que posee teóricamente 3 mL de TEOS) a cada uno de los vasos de precipitados que contiene la solución del pigmento en etanol. Este proceso permanece durante 30 minutos a condiciones estables de temperatura (40 °C) y agitación (600 rpm).

Transcurridos 30 minutos para la integración de AC en la solución inorgánica, se deja enfriar a temperatura ambiente (25 °C), demorándose alrededor de 1 hora en alcanzar esta temperatura (Figura 3.6).

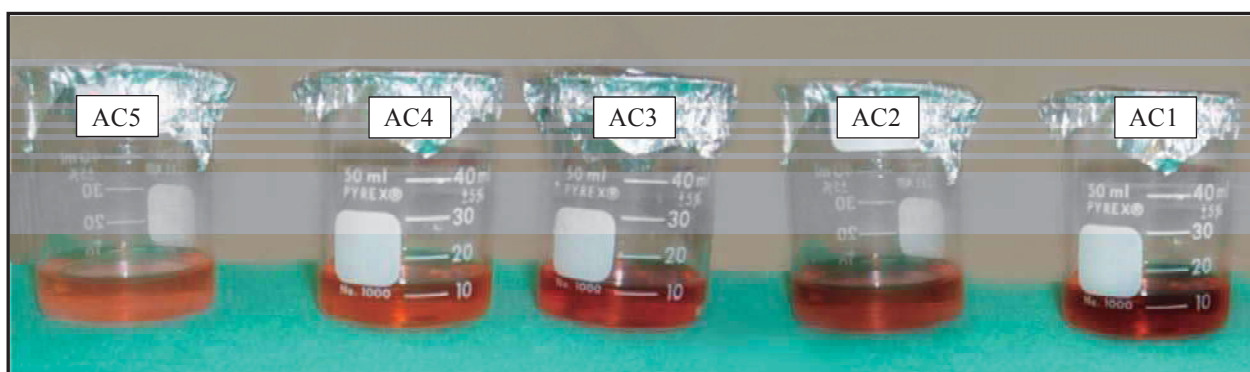


Figura 3.6. Proceso de integración de AC en matrices inorgánicas.

2. Condensación y gelación.

La reacción de condensación ocurre simultáneamente con la reacción de hidrólisis, y finaliza en el momento en que la solución muestra una apariencia gelatinosa. Para ello, se agregaron alícuotas de 2.5 mL de la solución inorgánica conteniendo diferentes concentraciones del AC, en recipientes de plástico (2 cm. de diámetro), con tapa de plástico que previamente fue perforada con seis orificios del diámetro de una aguja, para permitir la evaporación del etanol y con ello, generar la gelación [34]. De esta manera, se pretende que exista una reacción de los grupos silanoles con la molécula del ácido carmínico.

Los frascos con muestras de diferentes concentraciones de AC, fueron colocados a condiciones ambiente de temperatura y presión hasta alcanzar el punto de gelación en una caja de material acrílico (Figura 3.7), que mantuviera uniformemente las condiciones para el conjunto de muestras, así como para evitar su contaminación. El tiempo estimado en lograr el punto de gelación fue de diez días.



Figura 3.7. Muestras de solución inorgánica conteniendo AC, en proceso de gelación.

3. *Envejecimiento y Secado*

El tiempo para el envejecimiento del material fue de ocho días, produciéndose monolitos con tamaños altamente definidos. Por otro lado, con el fin de evitar la fractura de este material, fue preciso realizar un calentamiento en forma gradual, partiendo de temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 85 °C, en un periodo de 23 horas.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1. Microscopía óptica (MO)

La caracterización para observar la morfología de los productos se realizó mediante un microscopio óptico *Leica DMR-XA* (Figura 3.8) con contraste de fases a 40x. El poder de resolución del microscopio es de 200 nm-0.4µm. Las observaciones se realizaron con muestras colocadas en portaobjetos.



Figura 3.8. Microscopio óptico utilizado.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para realizar el estudio de la superficie de las muestras obtenidas se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL modelo JSM5800 IV. Las muestras fueron recubiertas con oro. El SEM proporciona mayor información sobre la morfología superficial de los materiales que no sean analizados eficientemente con MO.

3.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La distribución de peso moleculares $\overline{M}_n$ y $\overline{M}_w$, así como el índice de polidispersidad (IP) de los oligómeros se registró en un GPC WATERS 1525, BINARY HPLC (Figura 3.9). Se utilizó THF para el proceso de disolución (aproximadamente 20 hrs).



Figura 3.9. Equipo empleado para análisis de pesos moleculares en polímeros.

3.2.4 Espectroscopía UV visible

Los espectros emitidos por UV-vis, fueron analizados mediante un equipo Lambda 40, de Perkin Elmer (Figura 3.10a). Las películas se colocaron en portaobjetos para analizar la concentración de AC contenida en las matrices orgánicas e inorgánicas.

3.2.5. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los espectros arrojados por infrarrojo, se registraron en un espectrómetro FTIR TENSOR 27 BRUKER (Figura 3.10b). Como referencia interna se formaron pastillas de bromuro de potasio con las muestras analizadas.



Figura 3.10. Equipos empleados para análisis espectroscópico a) UV-vis; y b) FTIR.

3.2.6. Espectroscopía RAMAN

Los espectros registrados por RAMAN, se obtuvieron a partir de RAMANFLEX 400, de PERKIN ELMER (Figura 3.11).



Figura 3.11. Equipo empleado para espectroscopia RAMAN.

3.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para estudiar las propiedades térmicas de los productos se utilizó el equipo DSC 822^o METTLER TOLEDO (Figura 3.12a). Las muestras se colocaron en crisoles de aluminio (4 μ L) y fueron analizadas bajo atmósfera de argón (50 cc/min). Se realizó un primer barrido a 80 $^{\circ}$ C, posteriormente se enfrió hasta -10 $^{\circ}$ C; y finalmente se llevo a cabo el barrido definitivo hasta 450 $^{\circ}$ C. La velocidad de calentamiento utilizada en cada barrido fue de 10 $^{\circ}$ C/min.

3.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado por medio de un equipo METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851^o (Figura 3.12b). Los TGA se realizaron con crisoles de 4 μ L, bajo

atmósfera de argón con un flujo de 50 cc/min. La velocidad de barrido fue de 10°C/min, llevándose la muestra hasta 280 °C.

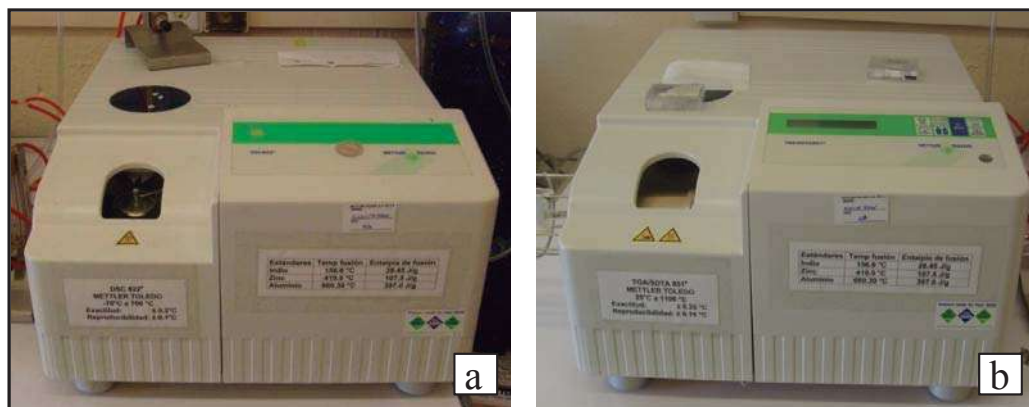


Figura3.12. Equipos empleados para análisis térmico: a) DSC y b) TGA.

Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

4.1 Polímeros Obtenidos y su integración con el ácido carmínico

En este apartado se analizan los resultados relativos a las interacciones en los sistemas PS, PSOH y SiO₂; AC/PS, AC/PSOH, y AC/SiO₂.

a) AC integrado al PS

Oligoestireno (PS): De acuerdo al proceso de polimerización llevado a cabo, se puede señalar que las condiciones de reacción planteadas para la obtención del PS son viables y estables. La reacción programada a 60 °C, incrementó su temperatura en 10 °C, en forma inmediata (debido a la reacción exotérmica); así, la reacción transcurrió a 70 °C durante 4 horas.

La solución polimérica obtenida presentó un aspecto incoloro, de olor característico debido a los residuos de monómero, solvente y ATC sin reaccionar; así también, una consistencia de escasa viscosidad. Esta última situación es atribuida al bajo peso molecular del polímero (oligómero). Por lo anterior, mediante el uso del rotavapor se obtuvo aproximadamente una solución concentrada al 60% de su volumen original. En esta solución se observó un incremento de viscosidad, con un color ligeramente amarillento. Cuando esta solución se precipita sobre metanol, se obtiene un producto altamente viscoso; esto se debe a que el polímero aún posee impurezas, tales como residuos de monómero sin polimerizar y solventes. Por lo cual se repitió el proceso de purificación, para obtener un producto de mayor dureza y cohesión. Al final de este proceso el PS presentó color blanco, en forma de polvo y de consistencia ligeramente blanda (Figura 4.1); obteniéndose un rendimiento promedio de 85%.

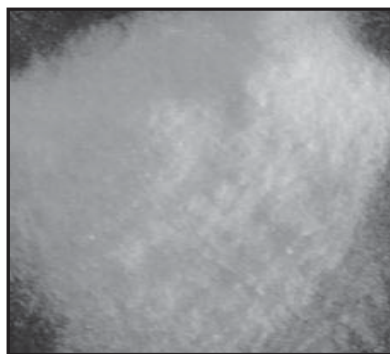


Figura 4.1. Polvo de PS purificado.

Ácido Carmínico/PS: La integración del AC sobre el PS permitió la formación de películas delgadas de AC/PS sobre portaobjetos (Figura 4.2). Observándose que en sus diferentes concentraciones de AC exhibía alta fragilidad que conducía a su fractura y agrietamiento. En la Tabla 4.1 se indican las observaciones de manera independiente de cada película.

Tabla 4.1. Observaciones sobre las películas del sistema AC/PS.

Muestra	Observaciones
AC5/PS	Uniformidad y tenue color rosa pálido en la película con alta transparencia
AC4/PS	Uniformidad y tenue color carmín en la película con media transparencia
AC3/PS	Uniformidad del color carmín en la película y baja transparencia
AC2/PS	Homogeneidad del color carmín en la película y poca transparencia
AC1/PS	Heterogeneidad en la película debido a saturación ligera del color carmín

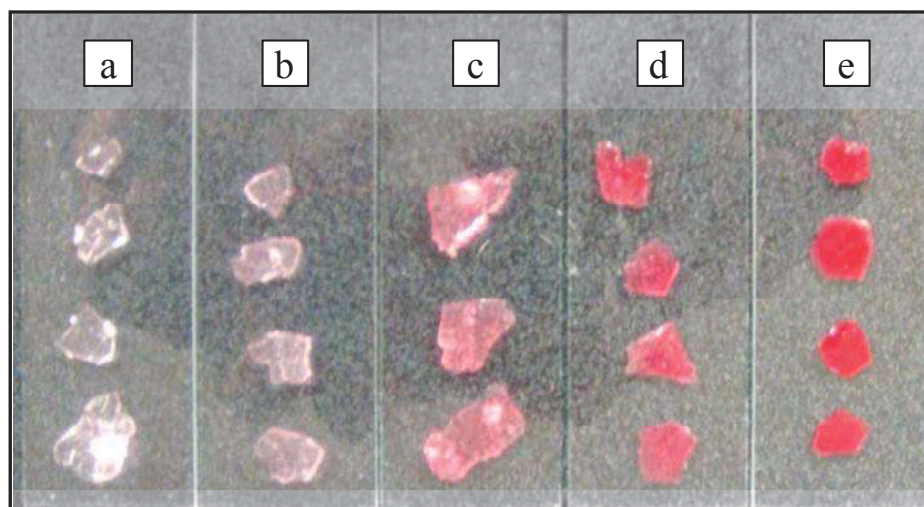


Figura 4.2. Películas de AC/PS con incremento en la concentración del AC: a) 3.125×10^{-3} , b) 1.25×10^{-2} , c) 0.05, d). 0.2, y e) 0.8 %Wt AC.

a) AC integrado al PSOH

Oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH): Se obtuvo una solución de escasa viscosidad, que al ser concentrada en el rotavapor originó una solución concentrada al 65% de su volumen original, observándose una solución notablemente viscosa, con un color ligeramente amarillento. El PSOH fue purificado presentando un producto ligeramente duro, de color blanco, quebradizo (Figura 4.3), con un rendimiento promedio de 82.78%.

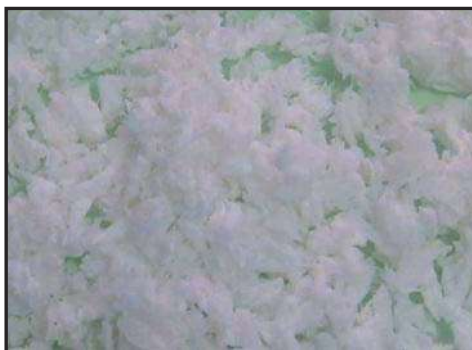


Figura 4.3. PSOH obtenido posterior a la purificación.

Ácido Carminico/PSOH: Las películas delgadas de AC/PSOH (Figura 4.4) fueron colocadas en portaobjetos y al igual que para el sistema AC/PS estos polímeros mostraron respectivamente resultados visuales similares; sin embargo, las películas de AC/PSOH, oponían menor resistencia a su separación del portaobjetos, manteniendo su integridad dimensional. Esta situación denota mayor firmeza en este sistema con respecto a la matriz AC/PS.

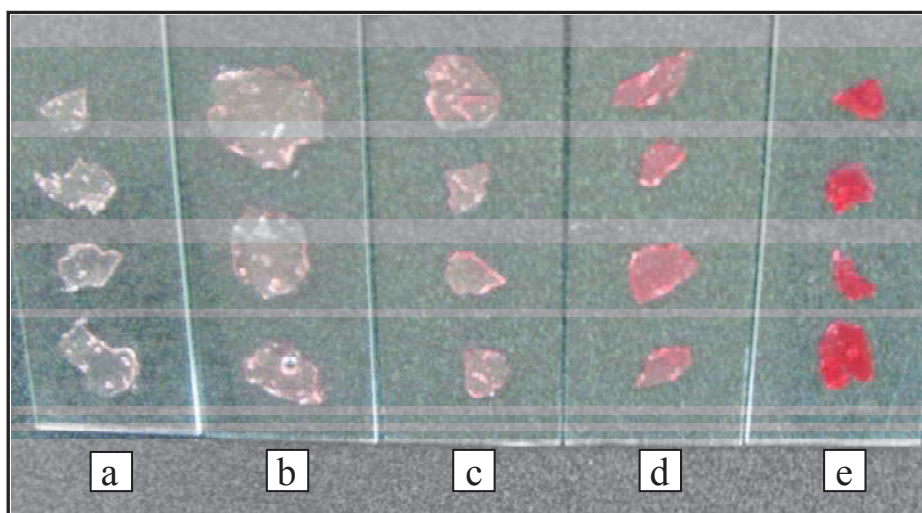


Figura 4.4. Películas de AC/PSOH con incremento en la concentración del AC. a) 3.125×10^{-3} , b) 1.25×10^{-2} , c) 0.05, d) 0.2, y e) 0.8 %Wt AC.

b) AC integrado al SiO₂

La generación de grupos silanoles en la solución filmogénica obtenida mediante el método sol-gel, satisfizo una fácil integración con la solución del AC en etanol. Durante el proceso de integración, realizado a temperatura de 40°C, se observó una propagación instantánea

del color carmín en la solución inorgánica, provocando reconocer la diferencia en las concentraciones del AC.

El proceso de gelación y envejecimiento se extendió aproximadamente hasta dieciocho días. Percibiéndose que los monolitos de AC/SiO₂ habían perdido la suficiente cantidad de solvente para llegar al sólido, mostrando color uniforme en las matrices inorgánicas. En algunos casos se pudo observar monolitos con fracturas y agrietamiento; los cuales fueron sometidos a estudio, ya que la presente investigación aborda el análisis del grado de integración presente entre ambos componentes.

Al finalizar el proceso de secado, se observó una notable transparencia del sistema AC/SiO₂, con un más alto grado de agregación y solidificación respecto al proceso previo de gelación y envejecimiento; mostrando ligera pérdida de color en función del tiempo y la temperatura de secado. Esto último se puede atribuir a una menor disolución del AC en SiO₂, ya que el solvente removido fungía como agente de interacción, y su eliminación dio paso a la formación de clústeres de AC en la matriz de SiO₂. Esta observación no se puede atribuir, a un efecto de degradación térmica del AC, ya que su temperatura de descomposición es de 136°C aproximadamente. En la figura 4.5 se muestra la apariencia de los monolitos al finalizar este proceso.

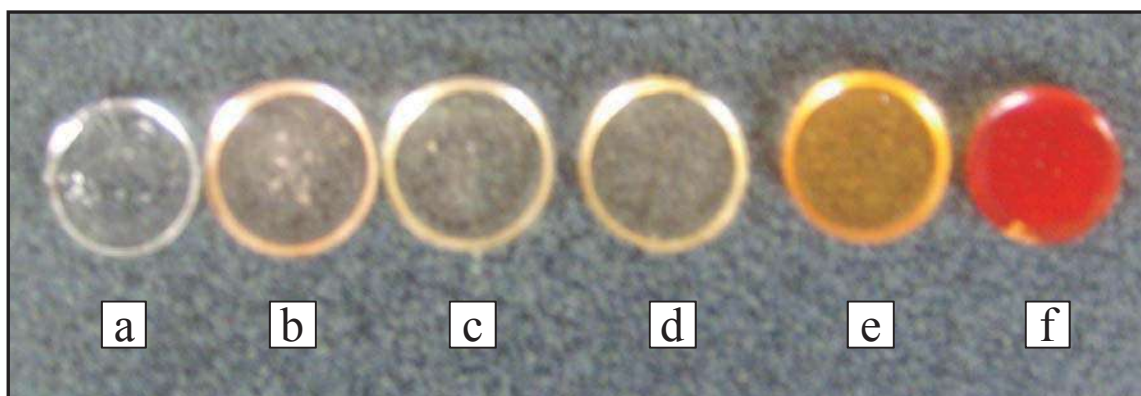


Figura 4.5. Monolitos de AC/SiO₂ con incremento en la concentración del AC: a) 0, b) 3.125×10^{-3} , c) 1.25×10^{-2} , d) 0.05, e) 0.2, y f) 0.8 %Wt AC.

De acuerdo a las matrices obtenidas, es posible observar una manifestación adecuada de coloración a concentraciones menores al 0.2 %Wt del AC, mostrando ligera saturación de color a 0.8 %Wt en los sistemas analizados.

4.2 Caracterización de los materiales obtenidos

4.2.1. Microscopía óptica (MO)

AC/Matrices orgánicas: La MO representa el primer análisis superficial aplicado a las matrices de diferente naturaleza e integradas con AC. De esta manera, en la Figura 4.6a y 4.6b se derivan las micrografías obtenidas a aumento de 40x para el PS y PSOH, respectivamente; en las cuales se observa la semejanza entre ambas matrices.

Por su parte, el estudio por MO se aplicó a los sistemas AC/PS (Figuras 4.6c, 4.6e y 4.6g) y AC/PSOH (Figuras 4.6d, 4.6f y 4.6h), seleccionando las muestras representativas con concentraciones de 3.125×10^{-3} , 0.05 y 0.8 %Wt de AC, respectivamente, para conocer su morfología superficial. Así, de manera general se puede advertir que conforme se incrementa la concentración del AC en ambas matrices se genera una mayor saturación del pigmento, lo cual es excesivo en la composición de 0.8 Wt% del AC. En otro sentido, a concentraciones menores al 0.05%Wt del AC se puede percibir mayor retención de partículas del AC hacia el interior de la matriz del PSOH en comparación con la matriz del PS; lo que advierte mejor asociación del AC con la matriz del PSOH, observándose de manera substancial al comparar las Figuras 4.6e y 4.6f.

AC/Matriz inorgánica: Para el sistema AC/SiO₂ se obtuvieron micrografías a 40x de aumento de las muestras representativas entre las concentraciones empleadas: 3.125×10^{-3} , 0.05, y 0.8% Wt de AC.

Por MO es posible observar que a concentraciones menores a 0.05 %Wt de AC (Figuras 4.7a y 4.7b, respectivamente), existe una matriz continua de SiO₂ con algunos disgregados derivados del AC, cambiando ligeramente en su tamaño, no así en la dispersión sobre la superficie del monolito.

Se destaca que la tonalidad de la superficie es afectada en función del incremento en la concentración del AC. Esto sugiere que ciertas moléculas de AC se disolvieron casi en su totalidad en la matriz del SiO₂; valorándose la interacción entre los grupos OH, presentes en los silanoles remanentes y aquellos pertenecientes a moléculas del AC.

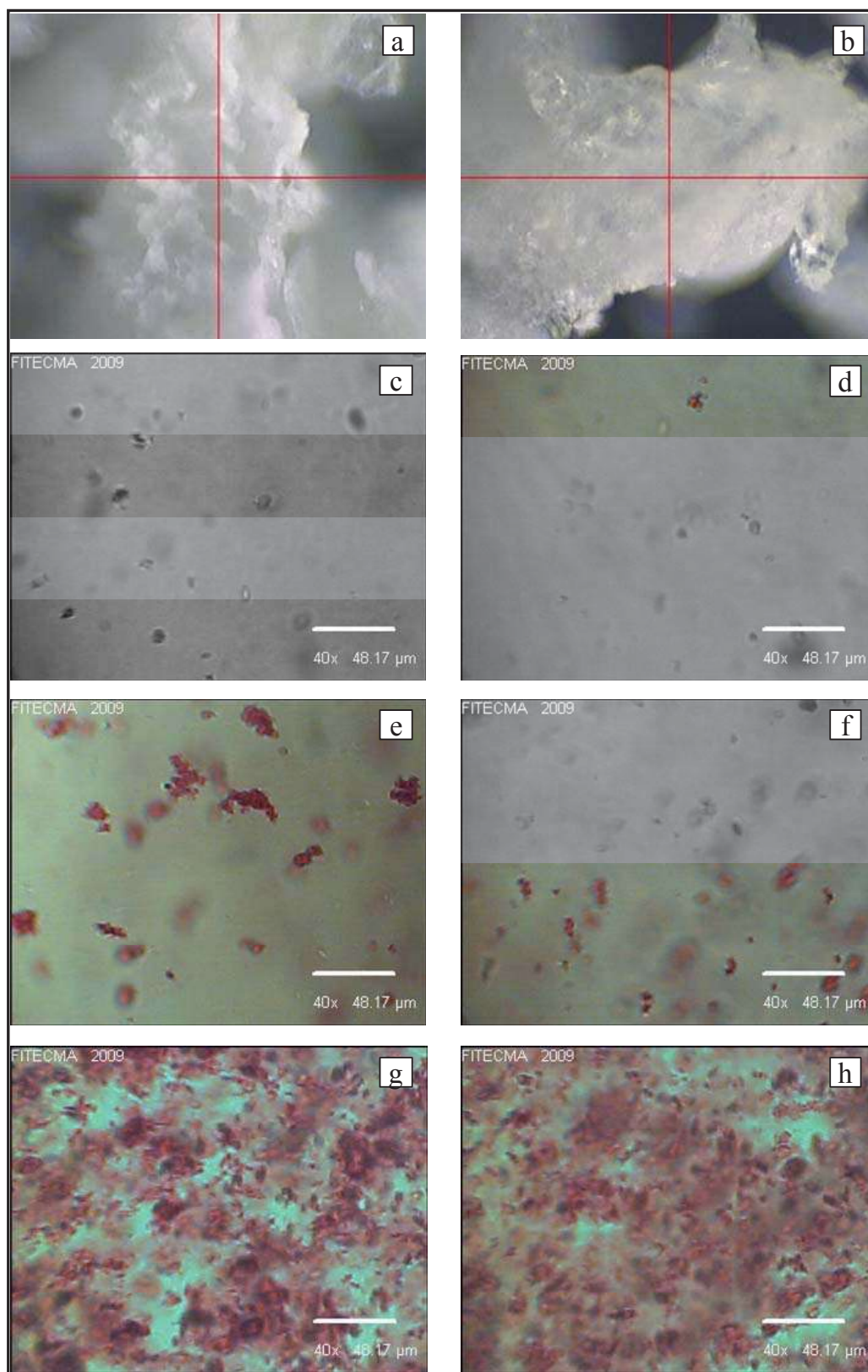


Figura 4.6. Micrografías obtenidas a 40x por MO de: a) PS; b) PSOH; c) AC5/PS, d) AC5/PSOH, e) AC3/PS, f) AC3/PSOH, g) AC1/PS y h) AC1/PSOH.

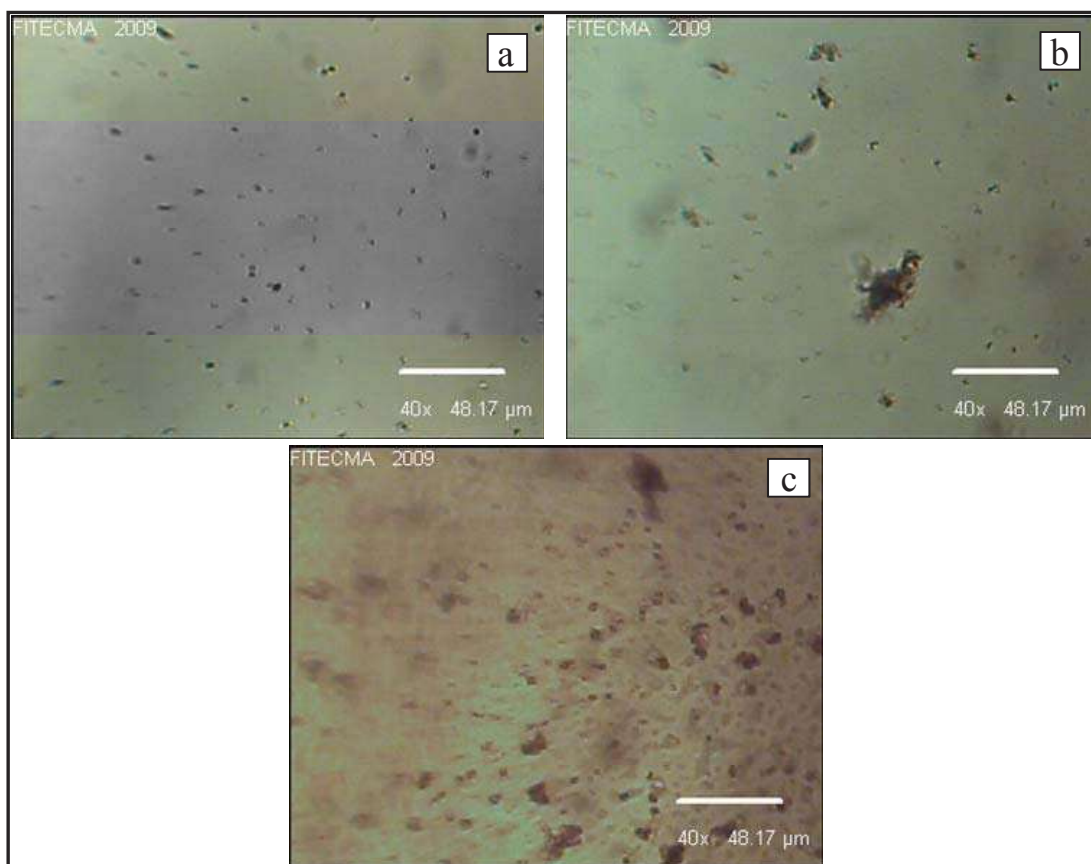


Figura 4.7. Micrografías de AC/SiO₂ con concentración a) 3.125×10^{-3} b) 0.05 y c) 0.8 %Wt de AC, obtenidas a un aumento de 40x por MO.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

AC/Matrices orgánicas: Esta técnica fue aplicada a las matrices de oligoestirenos, para observar la textura, estructura y el tamaño de los aglomerados con mayor precisión. La Figura 4.8 muestra las micrografías obtenidas para las matrices de PS y PSOH con concentración de 3.125×10^{-3} y 0.05 %Wt de AC, a través de SEM a una ampliación de 250x.

La Figura 4.8a corresponde al sistema AC5/PS, donde es notable la aglomeración de las partículas de AC, las cuales presentan una longitud aproximada de $25 \pm 5 \mu\text{m}$. Por su parte, la Figura 4.8b se refiere al sistema AC5/PSOH, donde se exhiben partículas de pigmento del orden de $1 \mu\text{m}$ aproximadamente, las cuales presentan mayor dispersión y menor tamaño respecto a la matriz del PS. Esto último revela que existe mayor integración del pigmento AC en la matriz de PSOH con respecto a la del PS.

A través de la Figura 4.8c (sistema AC3/PS), se observa una matriz continua, con la presencia de algunas partículas dispersas sobre la superficie del PS de aproximadamente $25\text{ }\mu\text{m}$ (espesor); sin embargo, es más prominente la presencia de partículas de AC de mayor tamaño (de hasta $50\text{ }\mu\text{m}$ de espesor), aglomeradas en la región central de esta micrografía. De manera general, se puede establecer que la aglomeración de partículas de pigmento es recurrente en un sistema AC/PS, lo cual es independiente de la concentración del AC.

La micrografía de la Figura 4.8d corresponde al sistema AC3/PSOH, donde se puede observar una matriz orgánica continua, con presencia de partículas de pigmento del orden de $20\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ de longitud, localizándose irregularmente en forma dispersa en algunas regiones de la matriz. De esta manera, se advierte que la dispersión de partículas de AC es recurrente en ambas matrices de PSOH, mostrando independencia de la variación de concentración del pigmento.

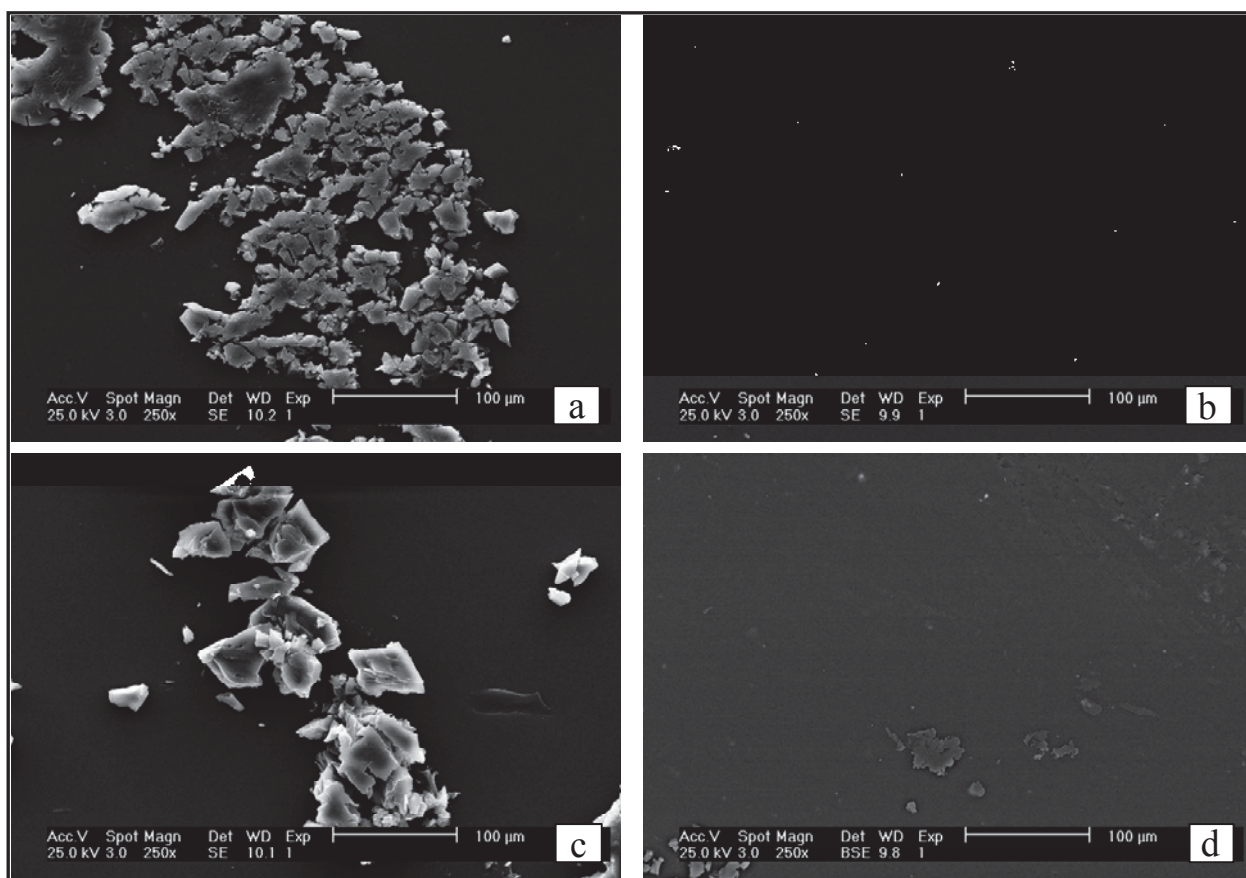


Figura 4.8. Micrografías por SEM a ampliación de 250x de: a) AC5/PS, b) AC5/PSOH, c) AC3/PS y d) AC3/PSOH.

AC/Matriz inorgánica: para el sistema AC/SiO₂ se presenta un análisis por SEM para la matriz con concentración de 0.05 %Wt de pigmento; las micrografías fueron obtenidas a ampliación de 250x (Figura 4.9a) y a 1000x (Figura 4.9b). La Figura 4.9a muestra la existencia de una matriz inorgánica con numerosas partículas interconectadas a lo largo de la superficie del SiO₂, que pueden atribuirse a la presencia de AC sin disolver. En la Figura 4.9b, se percibe con mayor detalle la estructura de estas partículas disgregadas y de la matriz de SiO₂. Se estima que éstas son discontinuas y su longitud transversal máxima es de 20 ± 5 μm aproximadamente.

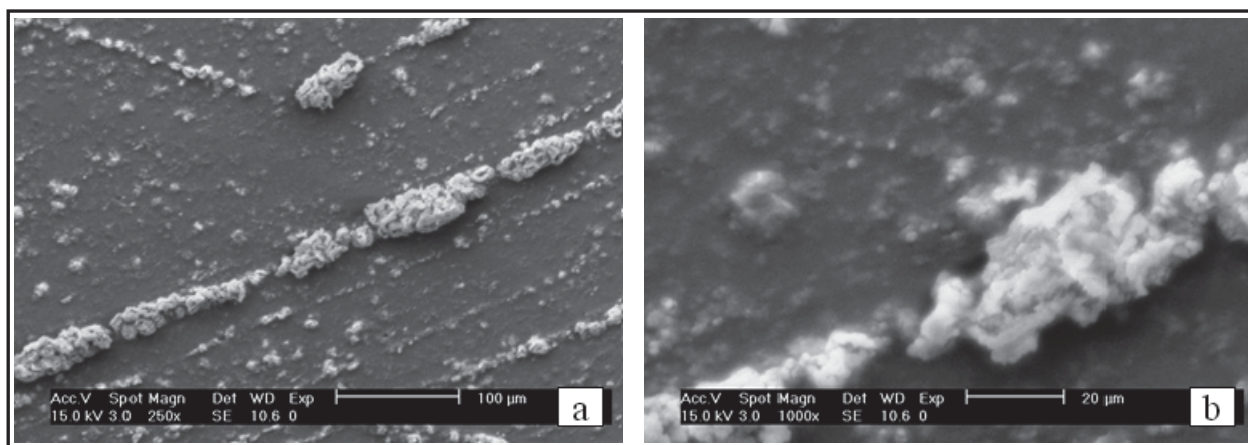


Figura 4.9. Micrografías obtenidas por SEM de AC3/SiO₂: a) 250x y b) 1000x.

Debido a la presencia de un número considerable de aglomerados, se requirió llevar a cabo un análisis químico puntual (a magnificación de 250x) obtenido a partir de SEM. Este estudio fue aplicado para conocer la presencia de posibles elementos correspondientes a la molécula del AC en puntos representativos de la superficie de la matriz y de los aglomerados formados, y así conocer una posible interacción entre los componentes del sistema.

La Figura 4.10a corresponde al análisis aplicado a la superficie de la matriz; mientras que la presencia puntual de elementos en la región con aglomerados son representados en la Figura 4.10b.

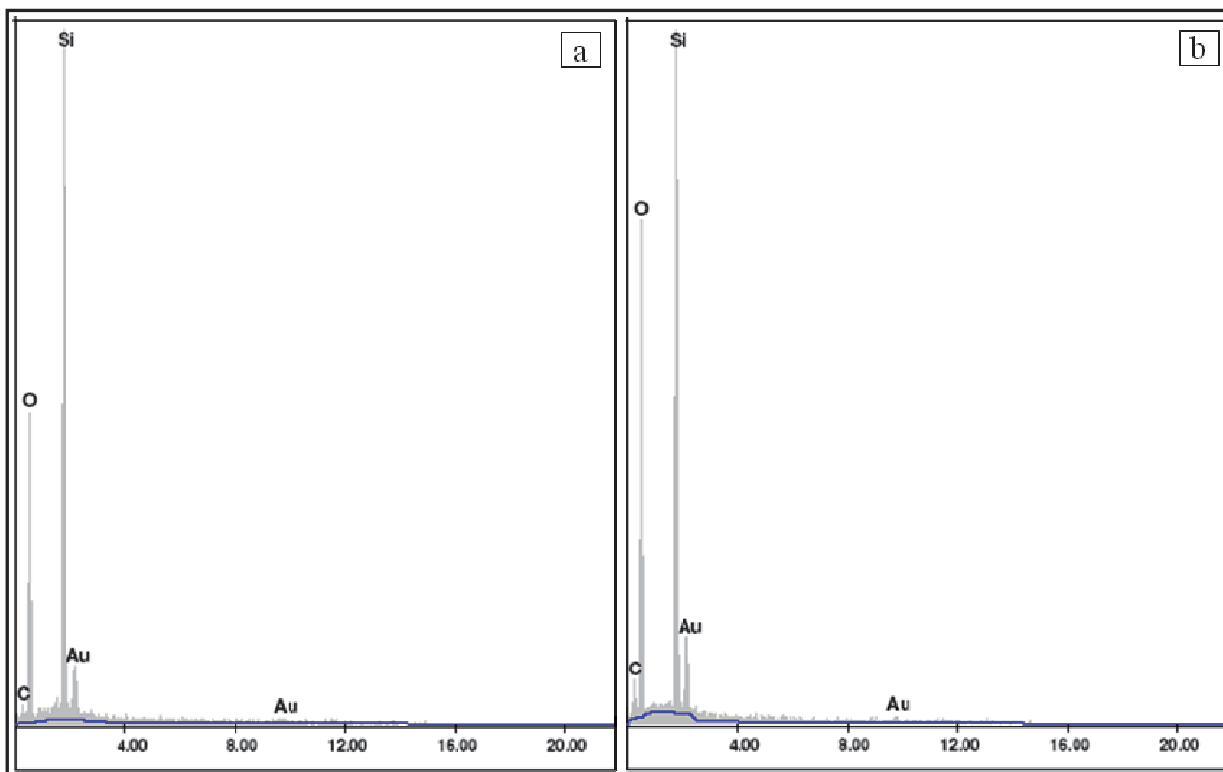


Figura 4.10. Análisis químico puntual por SEM del AC3/SiO₂, a) Matriz y b) Aglomerado.

La Tabla 4.2 se establecen los %Wt y % Atómico (%At) de los elementos presentes en el sistema AC3/SiO₂, a través del análisis químico por SEM.

Tabla 4.2. Relación cuantitativa de elementos presentes en el sistema AC3/SiO₂.

Elemento	%Wt _{matriz}	%Wt _{aglomerado}	%At _{matriz}	%At _{aglomerado}
Carbono	11.16	17.14	18.02	25.6
Oxígeno	39.62	44.49	48	49.89
Silicio	49.22	38.37	33.98	24.51
Total	100	100	100	100

Tanto en la matriz como en el aglomerado de la muestra AC3/SiO₂ se indica la presencia de carbono (elemento presente en el pigmento orgánico) en 11 y 17 %Wt, respectivamente. La diferencia de 6 %Wt del carbono entre los sistemas analizados, permite aludir que existe una considerable interacción entre la matriz inorgánica y el pigmento orgánico, en virtud de que el AC se encuentra en ambas fracciones y que los disgregados observados son producto del secado.

4.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La importancia de analizar mediante GPC los polímeros orgánicos, permiten confirmar la existencia de polímeros con bajo peso molecular. De esta manera, se realizó este estudio al PS y al PSOH, en los que se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.3, donde se confirma que tanto el PS como el PSOH son de bajo peso molecular y pueden ser considerados como oligómeros. Para la muestra de PS se obtiene un $M_n=2850$ y el valor de $M_w=10922$. Para las muestras de PSOH se obtuvo un $M_n=3394$ y de $M_w=5457$.

Tabla 4.3. Pesos moleculares e índices de polidispersidad obtenidos para poliestirenos.

Muestra	M_n	M_w	MP	M_z	M_{z+1}	I.P.
PS	2850	10922	1864	63258	147481	3.832229
PSOH	3394	5457	2915	10384	17648	1.607823

En base a lo anterior se puede advertir la eficacia de los agentes de transferencia NDM y 2-MEOH para reducir el peso molecular del PS y PSOH respectivamente. Así también, utilizando NDM y el 2-MEOH durante el proceso de polimerización se esperaba sintetizar polímeros de PM entre los 1000 y 10,000 g/gmol, lo cual se logró mediante las condiciones tomadas en consideración.

El índice de polidispersidad (I.P) obtenido para el PS fue de 3.8, el cual fue relativamente más alto que para el PSOH (1.6). La gráfica presentada en la Figura 4.11, presenta la amplitud de la curva ($dwt/d(\text{Log}M)$) que puede traducirse como una mezcla extensiva de macromoléculas de distintos tamaños dentro del rango indicado. Esto probablemente se haya debido a una adición inadecuada de sustancias en el reactor, o bien a la expulsión inapropiada de oxígeno presente en el interior del reactor ya que el oxígeno compite con el AIBN en el proceso de generación de radicales libres. En este caso, la temperatura no es un factor a considerar para la gran polidispersidad que se obtuvo, puesto que el control de temperatura durante la reacción fue propicio, de acuerdo al equipo de reacción utilizado.

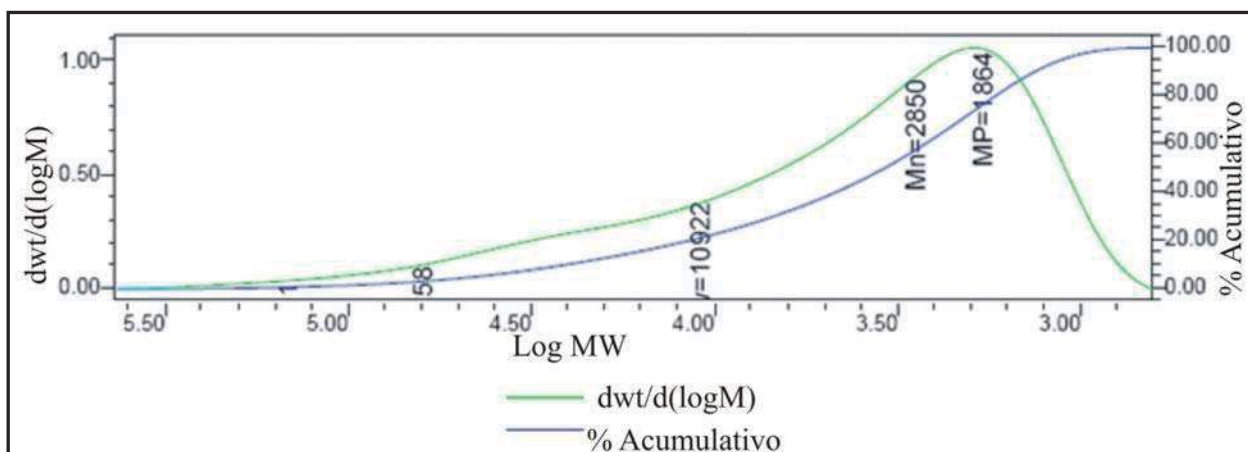


Figura 4.11. Curva de elución obtenida por GPC para el PS.

El IP de 1.6 para el PSOH es admisible, puesto que se encuentra dentro del intervalo para polimerizaciones realizadas por radicales libres (1.5-2) publicado por Bahadur P. (2005).

En la Figura 4.12 muestra la gráfica correspondiente a la curva de elución del análisis cromatográfico realizado al PSOH, donde es posible percibir una curva relativamente estrecha. De esta manera puede advertirse cierta homogeneidad entre el tamaño de las macromoléculas formadas en este oligómero. Donde la interferencia del oxígeno no es tan significativa que en las polimerizaciones realizadas por NDM. Estos datos sugieren que existe una importante conveniencia de utilizar el 2-MEOH para reducir el tamaño del peso molecular, con bajo IP.

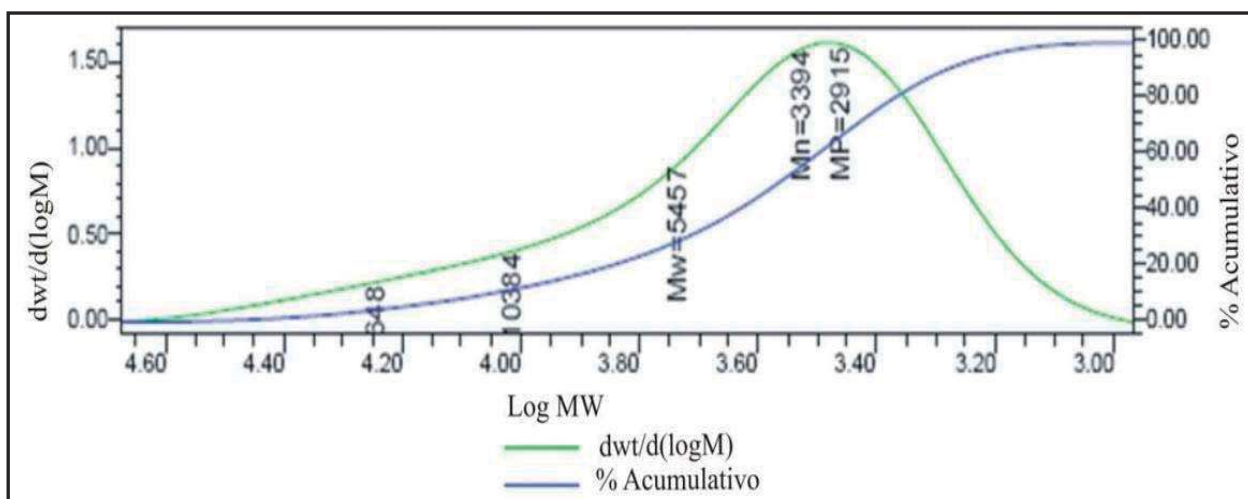


Figura 4.12. Curva de elución obtenida por GPC para el PSOH.

4.2.4. Espectroscopía UV-vis

Este tipo de espectroscopía se aplicó a las matrices orgánicas con diferentes concentraciones de AC. La luz de longitud de onda (λ) analizada fue entre 300-800 nm.

De esta manera, en la Figura 4.13 se indican las bandas que corresponden al AC1/PS, AC2/PS, AC3/PS, AC4/PS, AC5/PS indicadas por (A), (B), (C), (D) y (E), respectivamente, en la Figura 4.13a. Asimismo, en la Figura 4.13b, se indican las bandas correspondientes al AC1/PSOH, AC2/PSOH, AC3/PSOH, AC4/PSOH, AC5/PSOH indicadas por (A), (B), (C), (D) y (E), respectivamente.

En los espectros de absorción de las Figuras 4.13, se puede advertir la presencia de algunos grupos absorbentes del pigmento orgánico. Las bandas preponderantes son $\lambda=320$ y $\lambda=520$ nm (indica que el compuesto es de color rojo intenso) que se deriva del grupo carbonilo (C=O) y de dobles enlaces conjugados (-C=C-) del AC respectivamente. Ambas bandas sufren un decaimiento en función de la reducción de la concentración del AC; mostrando nula manifestación de color a concentraciones menores a 0.05×10^{-2} %Wt de AC.

Si bien, en ambas matrices es similar la pérdida de absorbancia respecto a la disminución de concentración de AC, al analizar estas gráficas se puede advertir que el sistema AC/PSOH presenta mayor conjugación de dobles enlaces, puesto que absorbe a una λ mayor que en el sistema AC/PS. Esto significa que la matriz de PSOH posibilita que se presente una alta manifestación del color, de acuerdo a la preferencial interacción con AC.

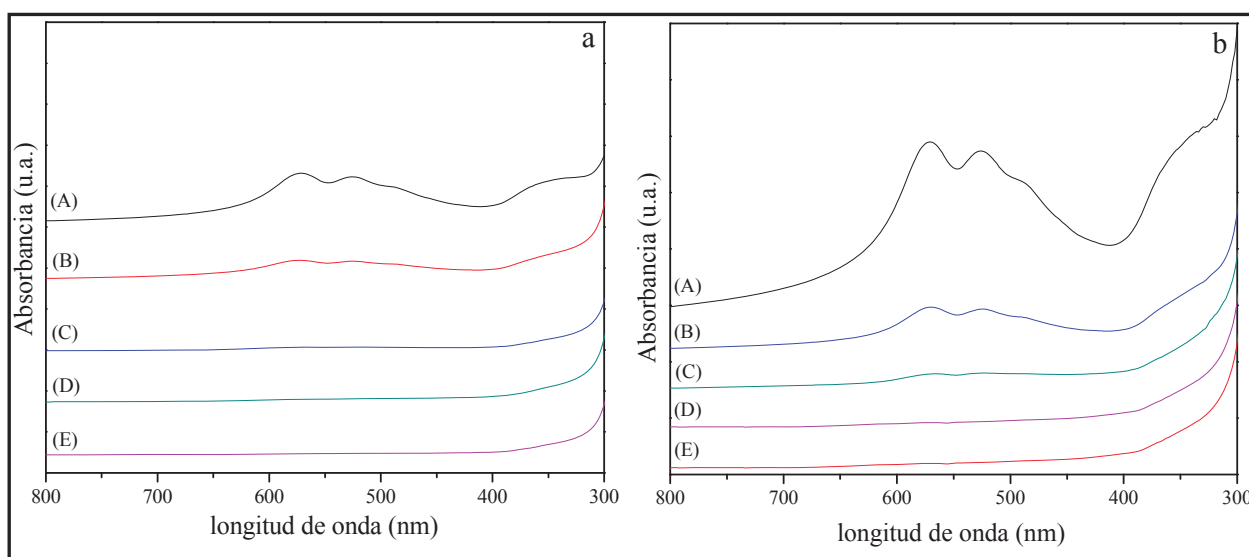


Figura 4.13. Espectro de absorción en la región UV-Vis para: a) AC/PS y b) AC/PSOH.

4.2.5. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

a) FTIR del AC

La Figura 4.14 muestra el FTIR correspondiente al AC. A 3296 cm^{-1} se observa la señal característica del grupo OH. Esta banda se debe a la vibración por estiramiento, por la presencia de fuertes enlaces intermoleculares unidos al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en la molécula del AC; asimismo, de acuerdo a la forma que presenta, posiblemente se deba a una concentración alta de este grupo [54]. Así también, se observan las frecuencias características de la vibración por estiramiento de los grupos hidrocarbonados, localizándose la vibración asimétrica del CH_3 a 2926 cm^{-1} , fácilmente distinguida por la cercanía del CH_2 a un número de onda de 2854 cm^{-1} .

Las frecuencias características del AC se indican en la Tabla 4.4. El grupo $\text{C}=\text{O}$ presenta un pico a 1648 cm^{-1} . A 1569 cm^{-1} , se observa una banda fuerte por las vibraciones por estiramiento del anillo aromático carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$). A 1470 cm^{-1} está la banda de vibración, por la deformación asimétrica del grupo CH_3 . Así también, se observa la deformación del grupo OH a 1292 cm^{-1} y la vibración por estiramiento del enlace $\text{C}-\text{OH}$ a 1081 cm^{-1} .

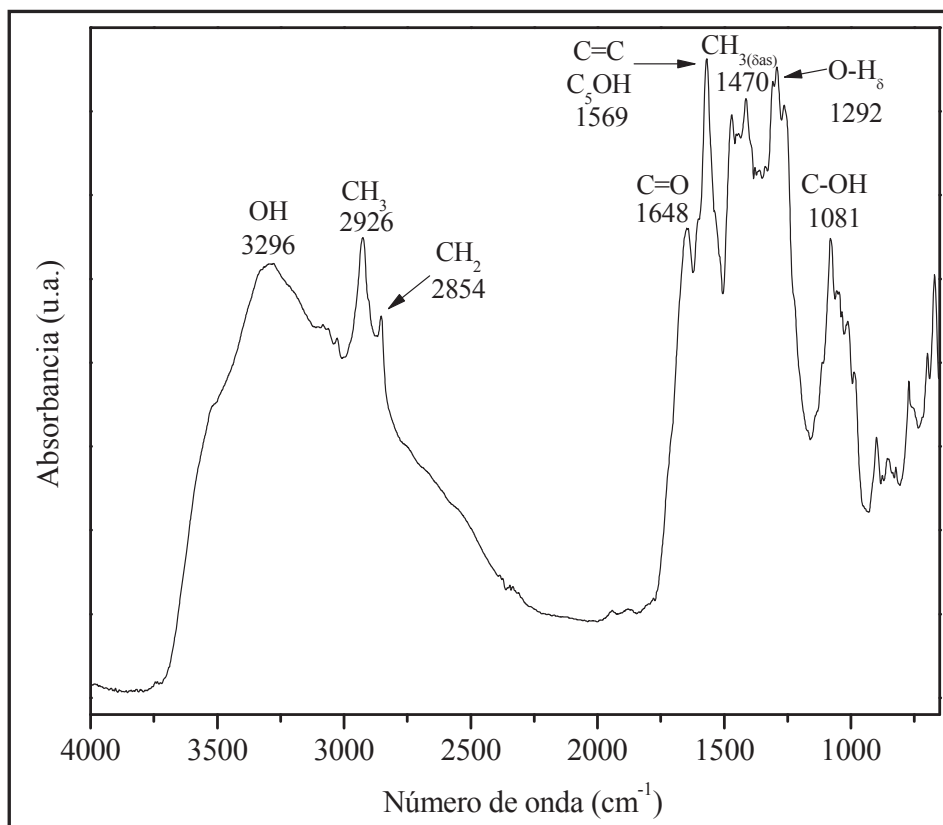


Figura 4.14. Espectro de absorción infrarrojo obtenido para el AC.

Tabla 4.4. Bandas de absorción características por FTIR para el AC.

Grupo funcional	Tipo de vibración	Posición aproximada (cm ⁻¹)	Frecuencias (cm ⁻¹)
O-H	ν	3550-3230	3296
CH ₃ (asym)	ν_{asym}	2950 $\pm$ 25	2926
CH ₂ (sym)	ν_{sym}	2870-2840	2854
C=O(aromático)	ν	1690 $\pm$ 50	1648
C=C	ν	1590-1565	1569
CH ₃ (asym)	ν_{δ}	1480-1440	1470
O-H	$\nu_{\delta(i-p)}$	1440-1260	1292
C-OH	ν_E	1085-1030	1081

b) FTIR de matrices orgánicas

En la Figura 4.15 se representan los espectros del PS y PSOH, obtenidos mediante FTIR. En el espectro del PSOH se observa la presencia del OH (3450 cm⁻¹), manifestando presencia de enlaces intramoleculares con este oligómero, que de acuerdo a la forma en que es percibida, es posible que se trate de una concentración muy baja de este grupo [54]. Así también, se observa un pequeño hombro a 3583 cm⁻¹, que indica la posible presencia de un monómero [55].

En ambos espectros de la Figura 4.15 se muestran las frecuencias características del poliestireno; observándose las bandas de absorción correspondientes a la vibración asimétrica del grupo metilo (CH₃) a una frecuencia de 2922 cm⁻¹ y la vibración simétrica del grupo etilo (CH₂) a 2850 cm⁻¹. Además se pueden observar las bandas por sobretono del grupo benceno monosustituido aproximadamente a 1800 cm⁻¹; en la región de 1601 cm⁻¹ se encuentra la banda que indica la absorción típica del grupo alqueno C=C, mientras que en la frecuencia 1450 cm⁻¹ se encuentran las interacciones relativas a la tensión asimétrica producida por el grupo metileno (CH₂). La banda ubicada en la región 1382 cm⁻¹ del espectro generado por el PSOH, que probablemente se deba a la vibración por deformación en el plano del grupo OH.

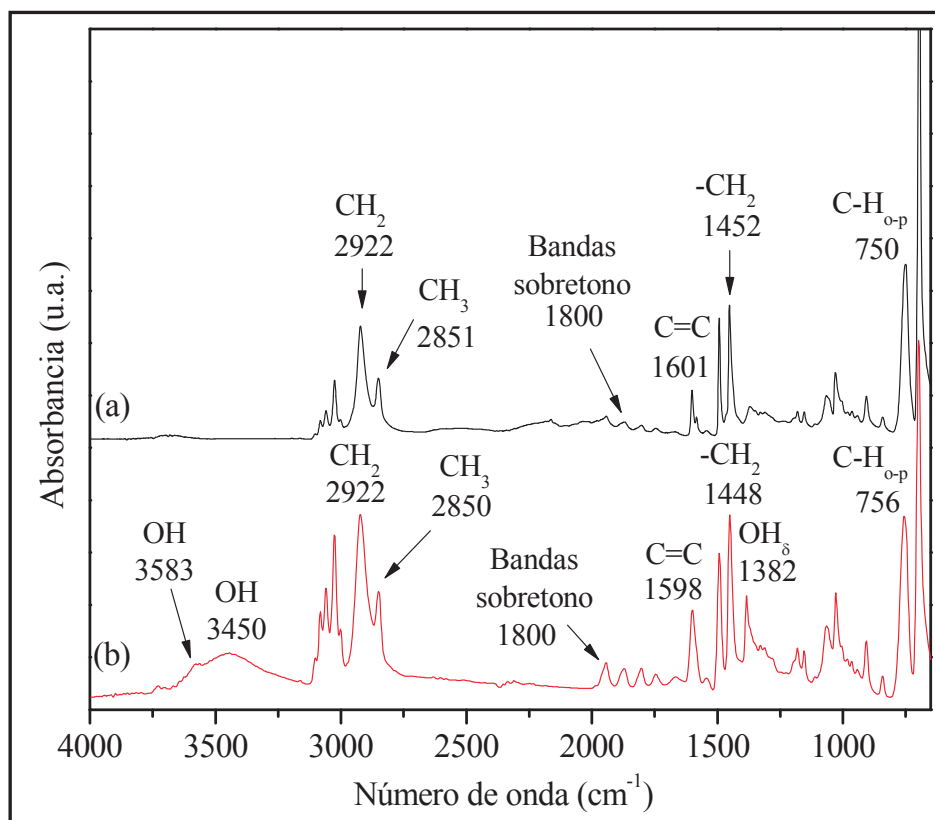


Figura 4.15. Espectros de absorción infrarrojo obtenido para: a) PS y b) PSOH.

En la Tabla 4.5 se representan las frecuencias de absorción FTIR encontradas para los oligómeros.

Tabla 4.5. Bandas de absorción características por FTIR para oligoestirenos.

Grupo funcional	Vibración	Posición (cm ⁻¹)	Frecuencias (cm ⁻¹)
O-H (presencia monómero)	ν_w	3550 $\pm$ 35	3575
OH	ν_E	3590-3400	3450
CH ₃ (asym)	ν_{asym}	2950 $\pm$ 25	2922
CH ₂ (sym)	ν_{sym}	2870-2840	2850
Bandas sobretono			
	$\nu_{\delta(o-p)}$	1700-2000	1800
C=C	ν	1625-1590	1601
-CH ₂ (asym)	ν	1480-1440	1450
O-H	$\nu_{\delta(i-p)}$	1440-1260	1382

c) FTIR del sistema AC/matrices orgánicas.

Se presenta los espectros de las matrices de oligoestirenos de PS y PSOH que contiene la concentración de 0.05%Wt de AC, ya que es una muestra representativa, semejante a la apariencia de los espectros con diferentes concentraciones de pigmento.

FTIR para el sistema AC/PS: La Figura 4.16 muestra los espectros obtenidos por FTIR para el AC3/PS, AC y PS de forma comparativa. El espectro generado para el sistema AC3/PS, es semejante al ofrecido por el PS, ya que sus frecuencias son prácticamente las del PS, aunque la absorbancia más intensa para el AC3/PS. Así también, se observa que este sistema no presenta la banda característica del grupo OH ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) a pesar de contener AC. Esto se puede deber a la baja concentración del AC. Así también, existe una baja interacción (Fuerzas de Van der Waals) entre ambos compuestos (AC y PS), ya que no se registra mayor variación de las bandas y picos característicos del PS.

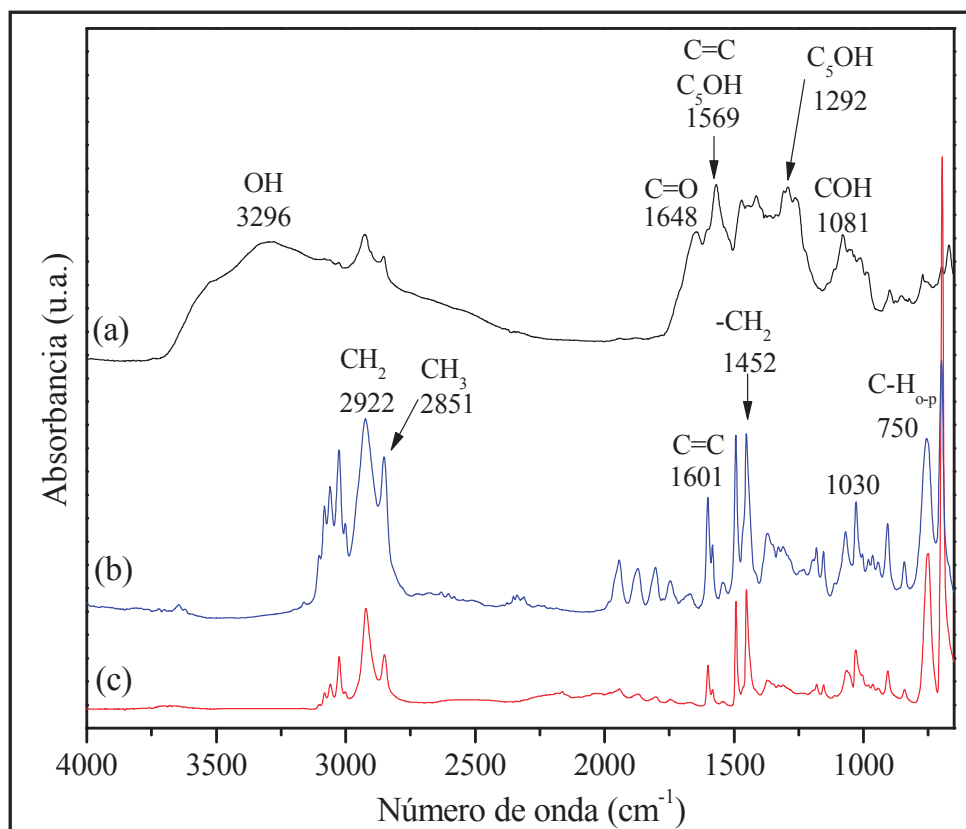


Figura 4.16. Espectros de absorción infrarrojo para el sistema AC/PS: a) AC, b) AC3/PS y c) PS.

FTIR para el sistema AC/PSOH: este sistema es analizado en la Figura 4.17, donde además se muestran como referencia los espectros de los compuestos utilizados AC y PSOH. En el espectro del sistema AC/PSOH se advierte que la absorbancia posee mayor intensidad que en el caso del PSOH, y que básicamente presentan las frecuencias particulares del PSOH.

En un análisis de los espectros en la región de los $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ se determina la existencia de un *desplazamiento ligero* de la banda del grupo OH. Este desplazamiento es hacia la derecha, lo que sugiere posibles interacciones, dando una tensión angular por atracciones de Van der Waals, o bien debido a enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno.

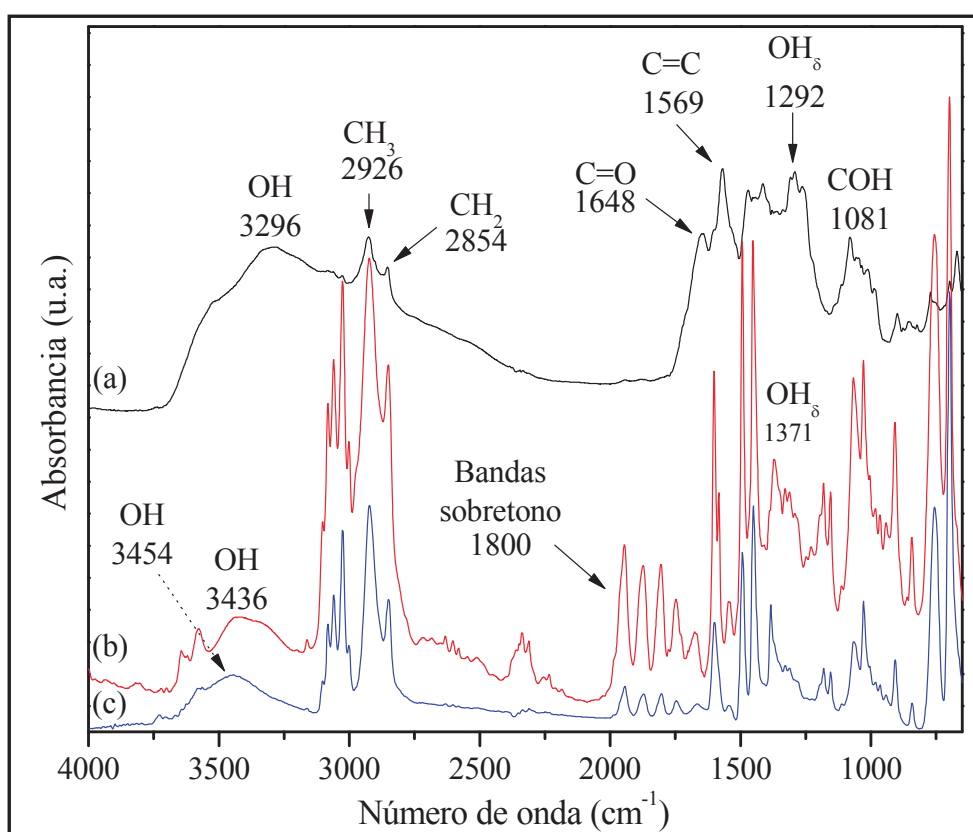


Figura 4.17. Espectros de absorción infrarrojo para el sistema AC/PSOH: a) AC, b) AC3/PSOH y c) PSOH.

La Tabla 4.6 muestra una comparación analítica entre el AC puro, el sistema AC/PSOH y el PSOH, con respecto a la ubicación de las frecuencias características para el grupo OH. Los resultados mostrados demuestran la existencia de interacción molecular entre las moléculas del AC y del PSOH, debido a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno, o bien a un posible

enlace covalente. De esta manera, es posible advertir que este tipo de enlaces favorecen una manifestación de coloración natural del carmín, al disgregar mayormente las partículas del AC en la matriz de PSOH.

Tabla 4.6. Comparación de bandas de absorción por FTIR para el sistema PSOH/AC.

Grupo funcional	Tipo de vibración	AC	PSOH	PSOH/AC
OH (presencia monómero)	ν_w	-	3586	3575
OH	ν_E	3296	3454	3436
O-H	$\nu_{\delta(i-p)}$	1292	1382	1371

a) FTIR del sistema AC/matrices inorgánicas

FTIR para el sistema AC/SiO₂: La Figura 4.18 muestra las bandas y picos del sistema AC/SiO₂ para AC con una concentración de 0.05%Wt, determinada por FTIR. En la frecuencia 3269 cm⁻¹ se localiza la banda característica del grupo OH, que de acuerdo a la forma en que es absorbida, es debido a la presencia del ácido carmínico en esta muestra. Así también, es posible observar la banda de vibración por estiramiento del grupo C=O aromático a una frecuencia de 1640 cm⁻¹; por otro lado, la banda generada a 1384 cm⁻¹ obedece a la vibración simétrica del grupo CH₃.

Las bandas localizadas entre 900 cm⁻¹ y 1200 cm⁻¹ pertenecen a la matriz inorgánica (Tabla 4.7). Así, en la posición 1087 cm⁻¹ del espectro se ubica la banda principal del grupo siloxano (Si-O-Si) provocada por vibración asimétrica; además es posible percibir la banda de vibración por estiramiento correspondiente al grupo silanol (Si-OH), ubicada a 951 cm⁻¹. En 801 cm⁻¹ se percibe la banda característica para el grupo Si-O-Si, con vibración de tensión simétrica del átomo de oxígeno.

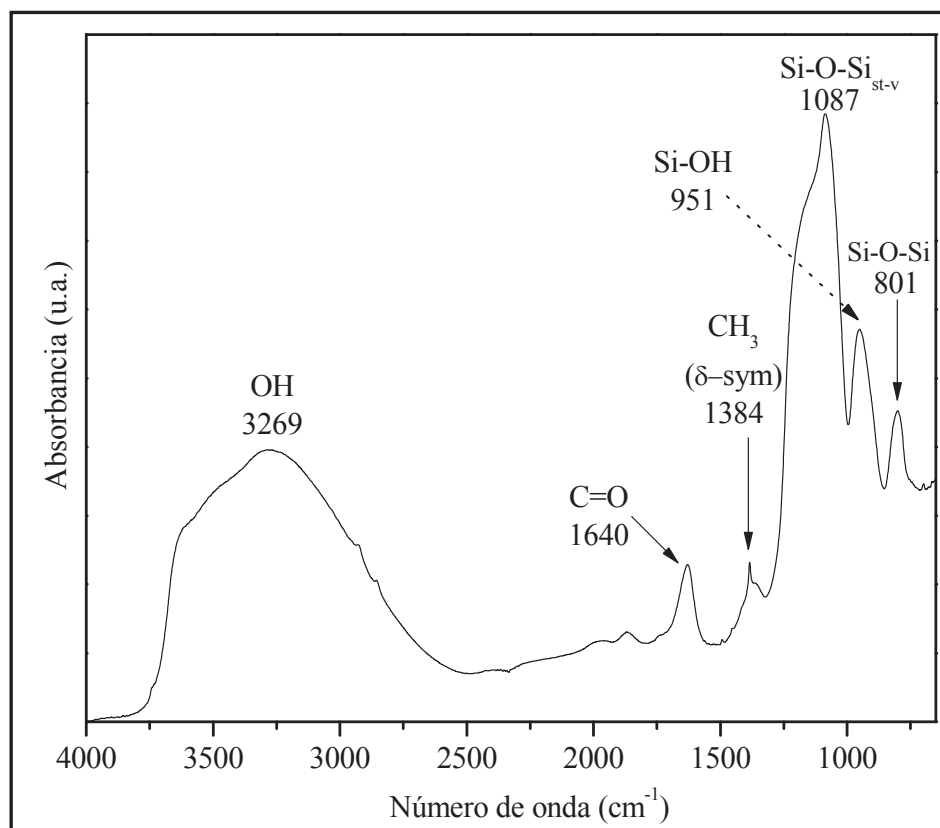


Figura 4.18. Espectros de absorción infrarrojo para el sistema AC3/SiO₂.

Tabla 4.7. Bandas de absorción características por FTIR para el sistema AC/SiO₂.

Grupo funcional	Tipo de vibración	Posición aproximada (cm ⁻¹)	Frecuencias (cm ⁻¹)
OH	ν_E	3590-3400	3450
C=O _(aromático)	ν	1690 $\pm$ 50	1640
CH _{3(sym)}	ν	1390-1370	1384
Si-O-Si	ν_{asym}	1100-1000	1087
Si-OH	ν_E	955-835	951
Si-O-Si	ν_{sym}	800-850	801

De esta manera, los resultados arrojados por esta técnica, demuestran la evidencia de la existencia de interacción por fuerzas intermoleculares en el sistema AC/PSOH, por un desplazamiento de la banda del OH, respecto de la ubicación de la banda de este grupo en la molécula del PSOH. Por su parte, en el sistema AC/PS, no es posible observar este

desplazamiento de la banda correspondiente al OH perteneciente al AC, debido a la baja concentración proporcional del pigmento respecto a la matriz orgánica.

En otro sentido, en el análisis para el sistema AC/SiO₂ es notable la presencia de una estructura en base a sílice, pues se observan claramente bandas que caracterizan a este compuesto; además de corroborar la presencia de grupos silanoles en los monolitos obtenidos.

4.2.6. Espectroscopía RAMAN

RAMAN para el sistema PS y PSOH: En la Figura 4.19 se exhiben los espectros del PS y PSOH, y se observa la relación entre las bandas existentes de ambos compuestos, así como para confirmar la estructura química de estos polímeros. Las bandas y picos exhibidas son análogas a las absorbidas por el FTIR (Tabla 4.8). La banda localizada en la frecuencia de los $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, está relacionada a la vibración del grupo OH. Esta confirmación del grupo OH para el PSOH por RAMAN es importante ya que esta técnica está más especializada a compuestos hidrocarbonados.

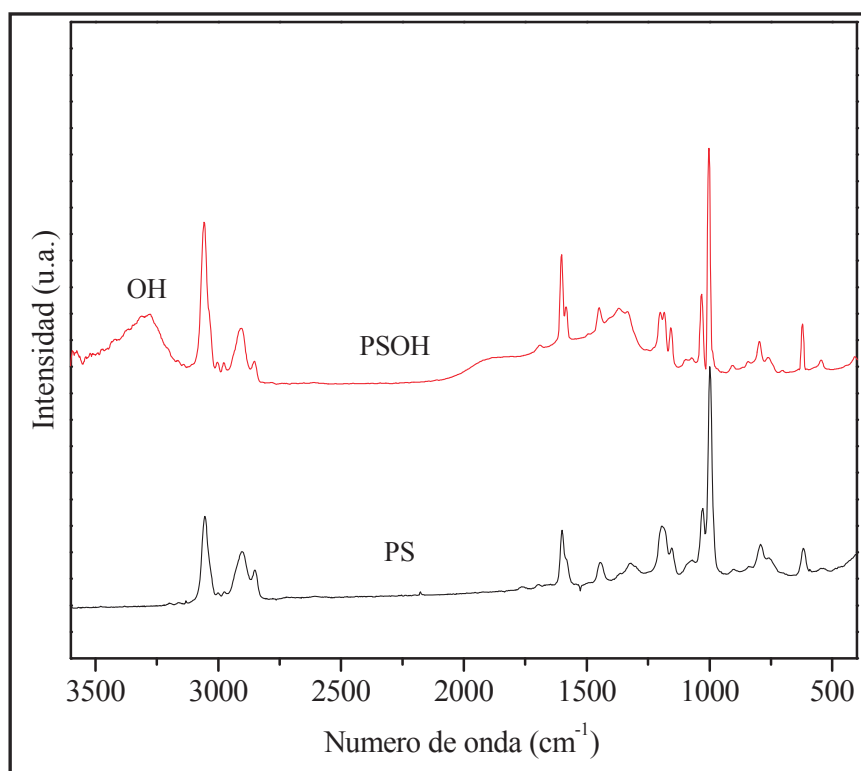
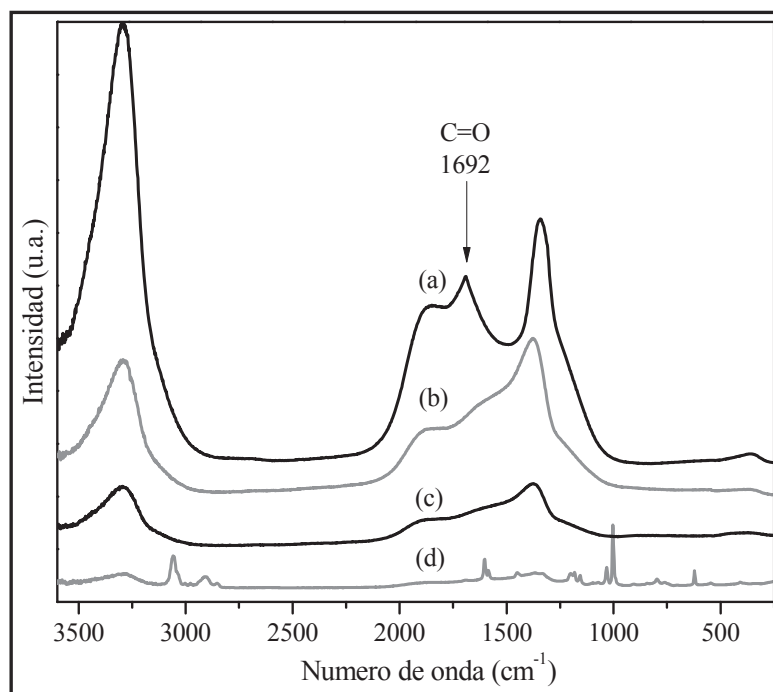


Figura 4.19. Espectros de absorción RAMAN para PS y PSOH.

Tabla 4.8. Bandas características de espectroscopía Raman para PS y PSOH.

Grupo funcional	Tipo de vibración	Frecuencias PS (cm ⁻¹)	Frecuencias PSOH (cm ⁻¹)
OH	ν_E	-	3278
CH	$\nu_{aromático}$	3055	3058
CH ₃ (asym)	ν_{asym}	2905	2906
CH ₂ (sym)	ν_{sym}	2853	2852
C=C	ν	1600	1602
-CH ₂ (asym)	ν	1447	1450
O-H	$\nu_{\delta(i-p)}$	-	1370

RAMAN para el sistema PSOH, AC AC/PSOH y AC/SiO₂. La Figura 4.20 muestra los espectros obtenidos por Raman, para el (a) AC/SiO₂, (b) AC/PSOH, (c) AC y (d) PSOH. La alta fluorescencia del AC, limita la aplicación de la espectroscopía Raman, ocultando bandas características correspondientes al AC. Sin embargo, al agregar el AC en matrices tanto orgánicas como inorgánicas, la banda característica del grupo OH presenta mayor intensidad; así también, es notable la presencia de la banda típica del grupo C=O, en el AC al integrarse con el SiO₂.


Figura 4.20. Espectros Raman de: a) AC₃/SiO₂, b) AC₃/PSOH, c) AC y d) PSOH.

4.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante el DSC es posible predecir las propiedades del polímero en estudio. Entre ellos, punto de fusión (T_m) del polímero, que para el poliestireno se ha reportado una temperatura aproximada de 400°C . Así también, la temperatura de transición vítrea (T_g) de los oligoestirenos sintetizados, y si se exhibe alguna modificación al ser integrado con el AC.

a) DSC del PS

Las transiciones térmicas para el PS obtenidas mediante DSC, son mostradas en la Figura 4.21. En este termograma se pueden observar dos transiciones. La primera a 37°C , que se atribuye a la T_g . Esta temperatura es extremadamente baja comparada con la reportada para polímeros de alto peso molecular que es de 108°C , pero adecuada si se considera que se trata de un oligomero, en los cuales la T_g es menor en función de la reducción de su peso molecular.

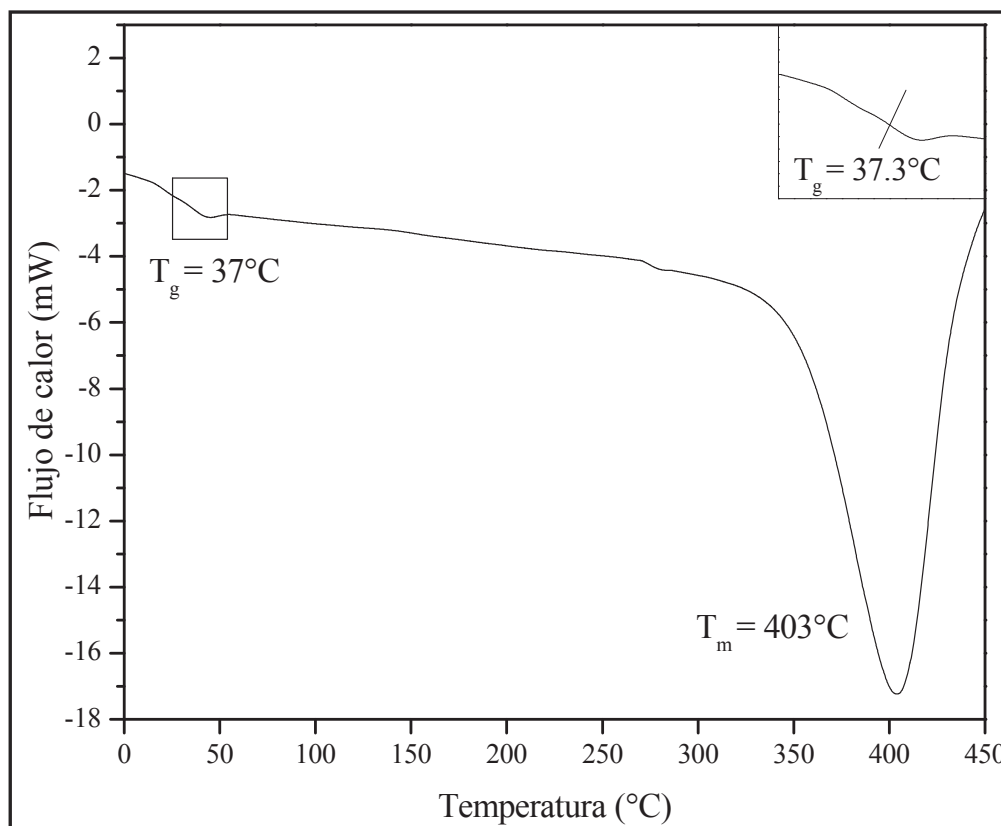


Figura 4.21. Análisis térmico del PS, realizado mediante DSC.

De acuerdo a los estudios realizados por *Fox y Flory* (1954), al tener un oligómero, es natural encontrar una T_g notablemente baja. Así, al aplicar la Ecuación 2.7, se puede corroborar esta T_g obtenida experimentalmente; al sustituir el valor de $M_n=2850$ (Tabla 4.2) obtenido para PS se tiene que:

$$T_g = 100^{\circ}\text{C} - \frac{1.8 \times 10^5}{2850} = 36.8^{\circ}\text{C} \quad \text{Ec. 4.1}$$

El valor teórico de 36.8°C obtenido y el real de 37.3°C , son muy cercanos, con una diferencia de 0.5°C , lo cual confirma que la T_g obtenida es real y puede ser considerada para análisis posteriores. También indica que el comportamiento de este polímero es totalmente apolar como lo es el PS.

Una segunda transición térmica se ubica a 403°C la cual corresponde a la fusión del oligómero (T_m). En este sentido, el PS presenta cierta cristalinidad, donde por amplitud de la curva de fusión se puede establecer que los cristales formados poseen una alta polidispersidad en forma y tamaño.

b) DSC del PSOH

En la figura 4.22 se representa la gráfica generada a partir de los resultados del estudio térmico por DSC para el PSOH, en la que se puede percibir varias transiciones. A una temperatura de 54°C se aprecia un cambio en la pendiente con respecto a un flujo de calor mayor, que es propia de una transición generada por la T_g . Esta temperatura permite observar que existe una moderada movilidad intermolecular, generando con ello el paso de estado vítreo a líquido en el polímero.

Por otro lado, mediante el empleo del análisis teórico de *Fox y Flory*, es posible determinar un valor aproximado para la T_g que permita validar los resultados experimentales, esto es demostrado al sustituir el $M_n=2850$ (Tabla 4.2) en la expresión 2.7, se tiene para el PSOH que,

$$T_g = 100^{\circ}\text{C} - \frac{1.8 \times 10^5}{3394} = 47^{\circ}\text{C} \quad \text{Ec. 4.2}$$

El valor teórico de 47 °C obtenido y el real de 54.0 °C, son cercanos, con una diferencia de 7.0 °C, lo cual confirma que la T_g obtenida es real y puede ser considerada para análisis posteriores. Esta diferencia de 7.0 °C, donde la T_g teórica se puede traducir como un efecto de integración anormal entre moléculas, lo cual puede haberse dado la asociación polar extra dado por los grupos OH's que estos oligómeros de PSOH poseen.

Al continuar con el incremento de la temperatura, se puede apreciar que existe un cambio endotérmico significativo a una temperatura de 404°C, lo cual es propio de la temperatura de fusión (T_m) de la parte cristalina de polímeros que presentan esta identidad química. En esta transición, las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente, desplazándose unas sobre otras. La amplitud de la curva es un indicativo de que existen cristales de diferente tamaño.

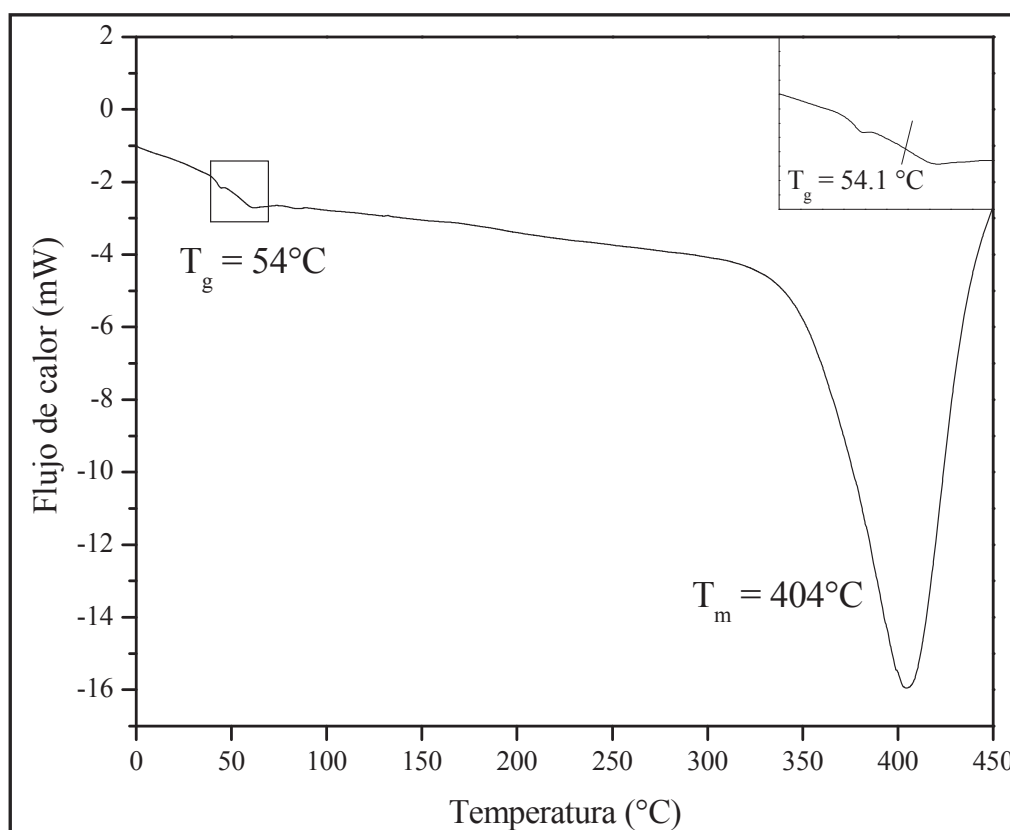


Figura 4.22. Análisis térmico del PSOH, realizado mediante DSC.

c) DSC del AC/PS

La figura 4.23 muestra las transiciones térmicas obtenidas por DSC para la matriz de PS, así como para AC3/PS, y AC1/PS; estos últimos con 0.05 y 0.8 %Wt de AC. En la gráfica (a) se presenta la transición térmica relacionada a la T_g . En relación al PS con una T_g de 37.3 °C, esta presenta una reducción de valor en función de la presencia del AC (5 °C). Primero a 33.44 °C para el AC3/PS y de 32.54 °C AC1/PS. Esta primera reducción de valor se debe a la interferencia que provocan las partículas del AC entre las moléculas de PS, originando con ello una mayor movilidad intermolecular bajando el valor de la T_g . Por otro lado, esta reducción de la T_g del PS indica que existe una importante dispersión del AC a nivel molecular. Con el incremento de la concentración del AC como en AC1/PS, no se advierte una reducción del T_g , por el contrario se observa que existe una saturación del sistema y que no se aprecia mayor integración del AC. La reducción de la T_g del AC3/PS respecto al AC1/PS, esta dado solo por el proceso de dispersión, ya que ambos valores son muy cercanos con 0.9 °C de diferencia, siendo este valor no significativo para un análisis comparativo.

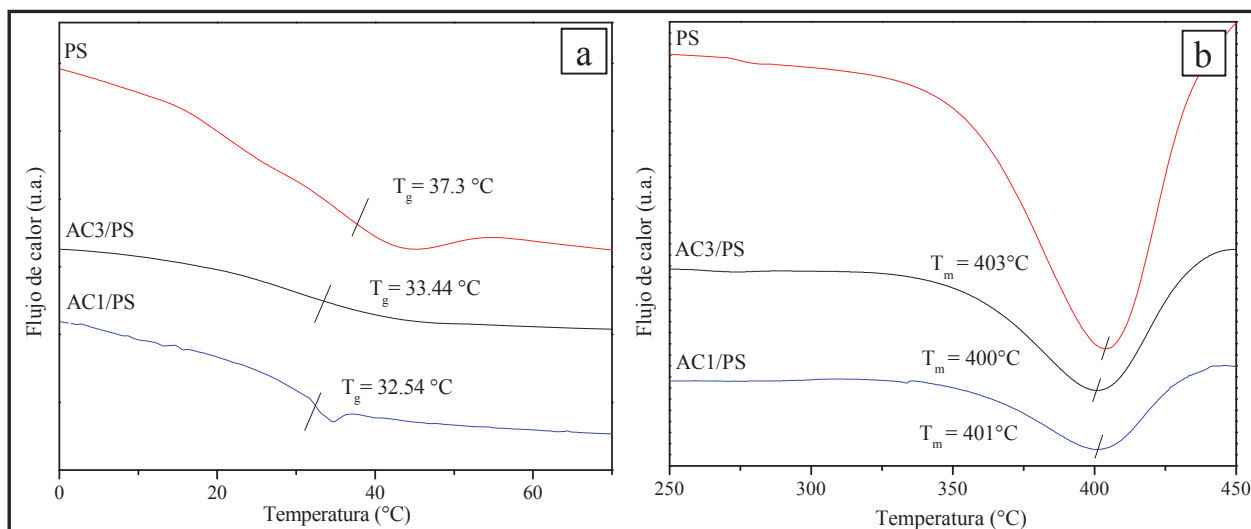


Figura 4.23. Comparación de transiciones térmicas del PS, AC3/PS, AC1/PS: a) T_g y b) T_m , obtenidas por DSC.

Por otro lado, la transición térmica generada por la fusión de la parte cristalina de este polímero, es presentada en la Figura 4.23 (b). La modificación de la T_m es bastante pequeña en relación a la integración con el AC. Esto significa que hay mayor afectación en la estructura del

PS por la adición del AC. En este sentido, en la Tabla 4.9 se representan los datos obtenidos para el sistema AC/PS, a partir del estudio térmico por DSC.

Tabla 4.9. Relación de transiciones térmicas obtenidas para el sistema AC/PS.

Sistema analizado	T _g (°C)	T _m (°C)
PS	37.3	403
AC3/PS	33.44	400
AC1/PS	32.54	401

d) DSC del AC/PSOH-

Los resultados del análisis térmico por DSC aplicado al sistema AC/PSOH son mostrados en la Figura 4.24. En la imagen (a) se observan las transiciones térmicas relativas a la T_g obtenidas para el PSOH, AC3/PSOH (0.05 %Wt AC) y AC1/PSOH (0.8 %Wt AC).

Las temperaturas de transición vítrea del PSOH, AC3/PSOH y AC1/PSOH fueron 54.1, 35.3 y 34.67 °C respectivamente. Comparando estas transiciones del PSOH sin y con AC, se puede observar que la diferencia entre ambos sistemas es de 19.0 ± 0.4 aproximadamente. Esta modificación más grande de la T_g , con respecto a PSOH, indica que el AC se le integró o fue aceptado de mejor manera. Esta mayor integración del AC en la matriz del PSOH, es una evidencia de que el grupo OH en la molécula de PSOH ofrece un sitio extra para la integración, ya que el AC también posee estos grupos y adicionalmente se pueden dar enlaces polares entre el PSOH y AC, situación que no existe entre el PS y AC.

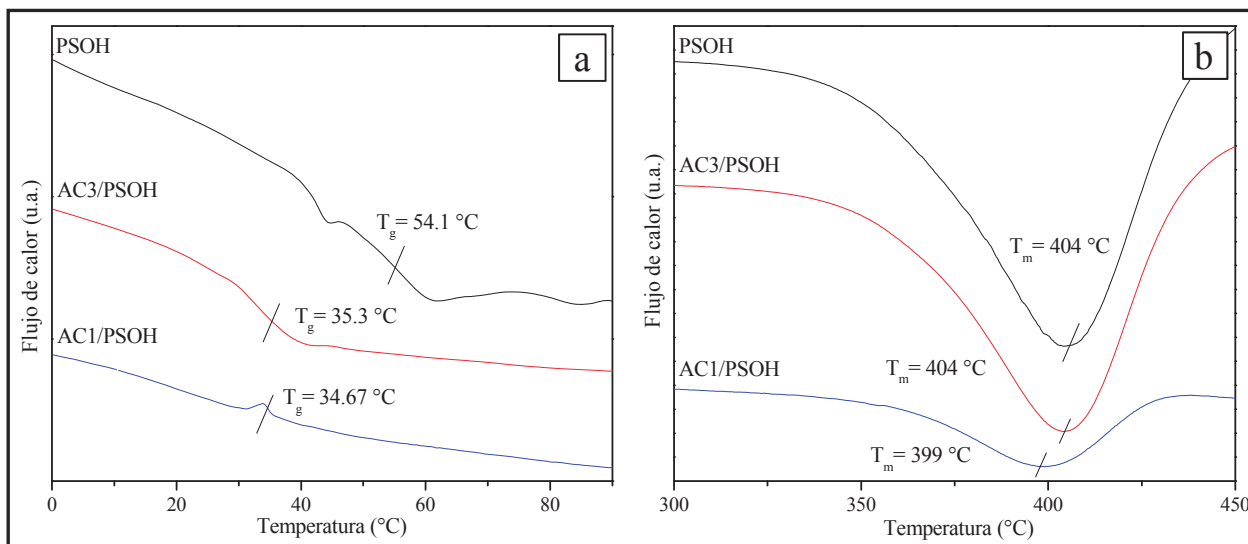


Figura 4.24. Comparación de transiciones térmicas del PSOH, AC3/PSOH, AC1/PSOH: a) T_g y b) T_m , obtenidas por DSC.

En los sistemas AC/PS y AC/PSOH existe una diferencia de T_g de 5 y 19.0 °C respectivamente con respecto a sus matrices sin AC. Esta situación se debe a una mayor interpenetración de moléculas del AC en las cadenas del PSOH debido a su grupo terminal, revelando la existencia de mayor integración, que en el caso del sistema AC/PS.

Las lecturas de 35.3 y 34.67 °C, (al igual que en el caso de la relación AC/PS), revelan entre ambos una diferencia poco significativa de 0.63 °C. Este dato es importante ya que indica que existe un grado de saturación de AC, el cual está próximo a 0.05 - 0.8 %Wt de AC.

La Figura 4.24(b) muestra la segunda transición térmica derivada de la fusión de la fase cristalina del polímero. Se observa que la temperatura a la que ocurre esta transición es semejante entre PSOH con y sin AC, por lo cual la integración de AC no produce cambios en la cristalinidad del polímero. En la Tabla 4.10 está contenida los valores de las transiciones térmicas generadas por DSC para el sistema PSOH/AC.

Tabla 4.10. Relación de transiciones térmicas obtenidas para el sistema AC/PSOH.

Sistema analizado	T_g (°C)	T_m (°C)
PSOH	54.1	404
AC3/PSOH	35.3	404
AC1/PSOH	34.67	399

4.2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante este análisis por TGA, se conocerá la pérdida de peso en el rango de 28 °C a 280 °C, para los productos obtenidos en función de la temperatura.

a) TGA del AC

En la Figura 4.25, se muestra el termograma obtenido para el AC. En esta gráfica se puede observar la pérdida de peso del pigmento que se da en tres fases de degradación. La primera caída de peso importante se da desde 28 °C hasta 110 °C, debido a una cantidad considerable de humedad contenida en el AC, mostrando su máxima caída a 72 °C; la pérdida de humedad se estimada fue de 8.16 %Wt del peso total del AC.

Se observa una pérdida aproximada de 2.07 %Wt, desde 125 hasta 160 °C, presentando su mayor pérdida a 146 °C; esta caída se atribuye a una probable reducción funcional de la molécula del AC, advirtiendo la posible formación de moléculas de agua y desprendiéndose de la molécula del AC, esta situación asumiendo que su temperatura de degradación oscila entre 130-150 °C.

Una tercera zona de pérdida notable de peso de 14.82 %, ocurre de 185 °C a 280 °C, la cual es atribuida a la degradación del pigmento y exhibe su mayor pérdida a 241 °C. A través de esta figura, es posible advertir la inestabilidad que posee el AC ante exposición al calentamiento, puesto que las caídas de peso se perciben consecutivamente. Así también, de acuerdo a la pérdida notable de humedad, se comprueba la capacidad hidrofílica del AC.

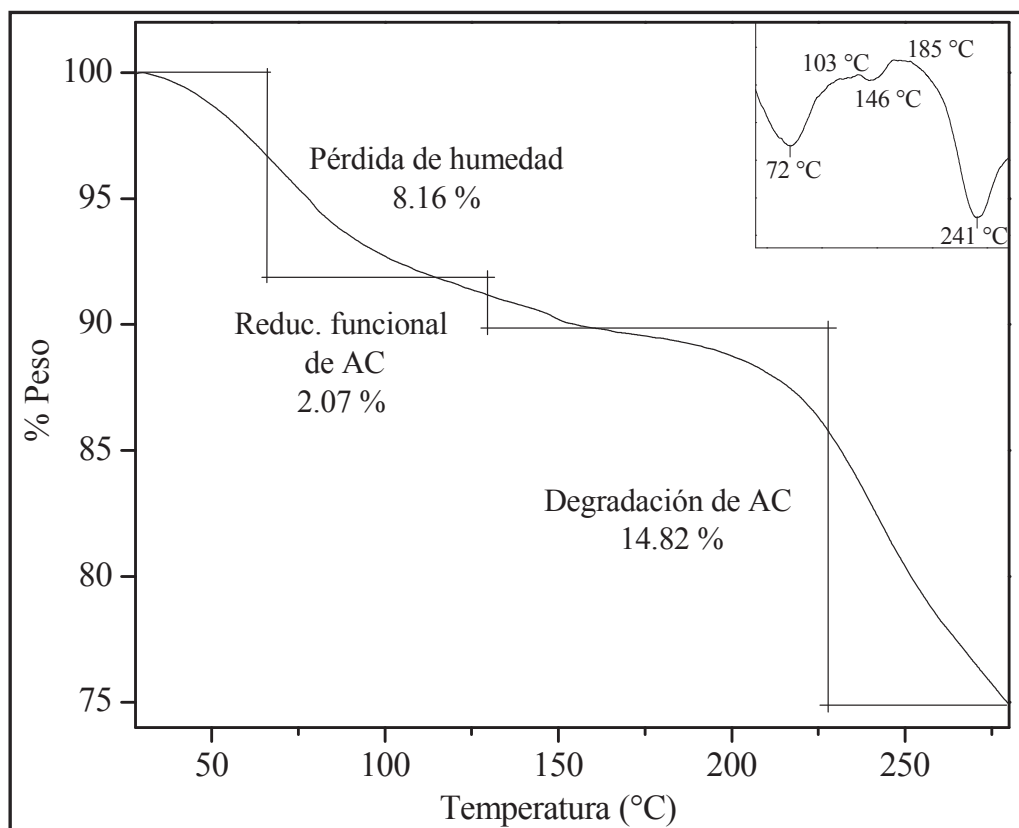


Figura 4.25. Análisis termogravimétrico del AC.

b) TGA de oligoestirenos

El análisis termogravimétrico para las matrices orgánicas es mostrado en la Figura 4.26. En la imagen (a) se observa la gráfica correspondiente al PS, en la que es posible percibir una caída de peso aproximadamente a 105 °C, manteniéndose hasta 280 °C; esta pérdida de peso se atribuye a la depolimerización del oligómero.

En la imagen (b) representa los resultados de TGA para el PSOH. En esta figura, se observa una caída de peso desde 140 hasta 280 °C, presentando su máxima pérdida a 240 °C. Así, a través de estas gráficas, se puede percibir que la pérdida de peso del PSOH (3.88 %Wt) es mayor que la cantidad de masa que perdió el PS (1 %Wt). En este sentido, es posible advertir que la diferencia por pérdida de peso, se deben a la diferencia de pesos moleculares, es decir, un oligómero que posea menor PM, se degradará más fácilmente que aquel que presente un PM mayor.

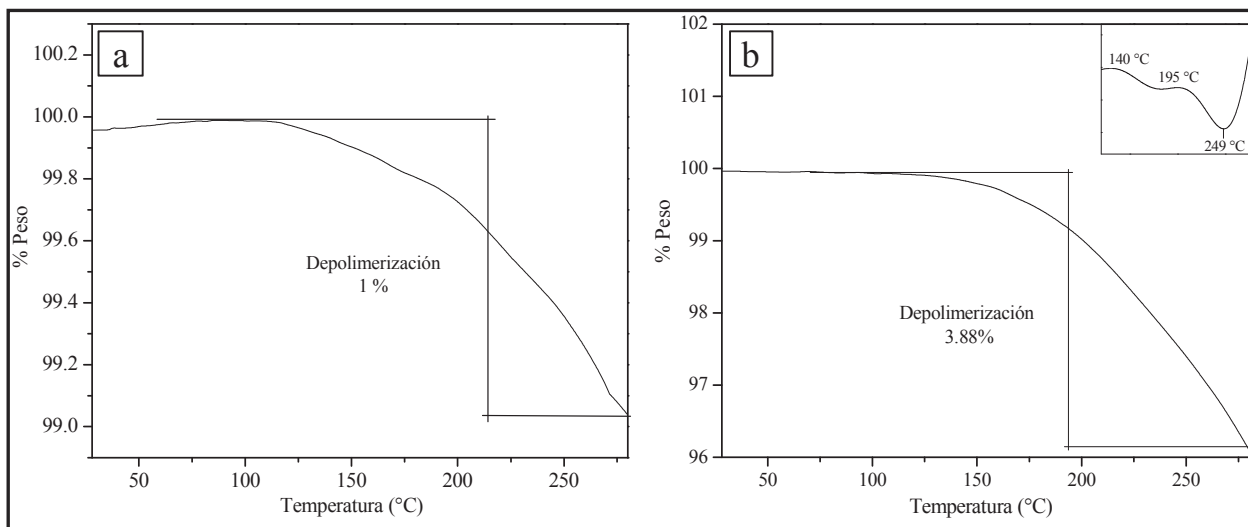


Figura 4.26. Análisis termogravimétrico para: a) PS y b) PSOH.

c) TGA de AC/Matrices orgánicas

Los resultados del análisis por TGA aplicado al AC integrado en matrices orgánicas, es presentado en la Figura 4.27; realizando el estudio a una muestra representativa con 0.03 %Wt de AC. La imagen (a) corresponde al termograma obtenido para el sistema AC3/PS, en el cual es posible observar que se tuvo una pérdida del 1.42 %Wt, esto ocurrió aproximadamente a una temperatura de 128 °C hasta 280 °C; esto debido a una depolimerización ocurrida al calentar la matriz. Además, se puede observar que esta curva presenta una supuesta “*ganancia de peso*” hasta antes de los 110 °C, situación irregular en un análisis de esta naturaleza, puesto que se realiza en un medio aislado con gas inerte (argón), por lo que esta situación puede ser debido principalmente a una posible vibración del crisol al momento de la medición, o bien a la presencia de un margen de error en el momento de pesar el material, ya que se realiza en un equipo externo.

El termograma de la Figura 4.27 (b) muestra los resultados obtenidos para el sistema AC3/PSOH. En este caso, se puede percibir que el material permanece estable aproximadamente hasta 80 °C, temperatura a la cual tiene un ligero decaimiento de peso (0.5%) que permanece hasta 130 °C; esto se atribuye a una depolimerización parcial de este sistema. Posteriormente, se puede observar una pérdida de peso notable (7.21%) a partir de 130 °C y hasta 280 °C, presentando su mayor pérdida aproximadamente a 180 °C, de acuerdo a su depolimerización complementaria.

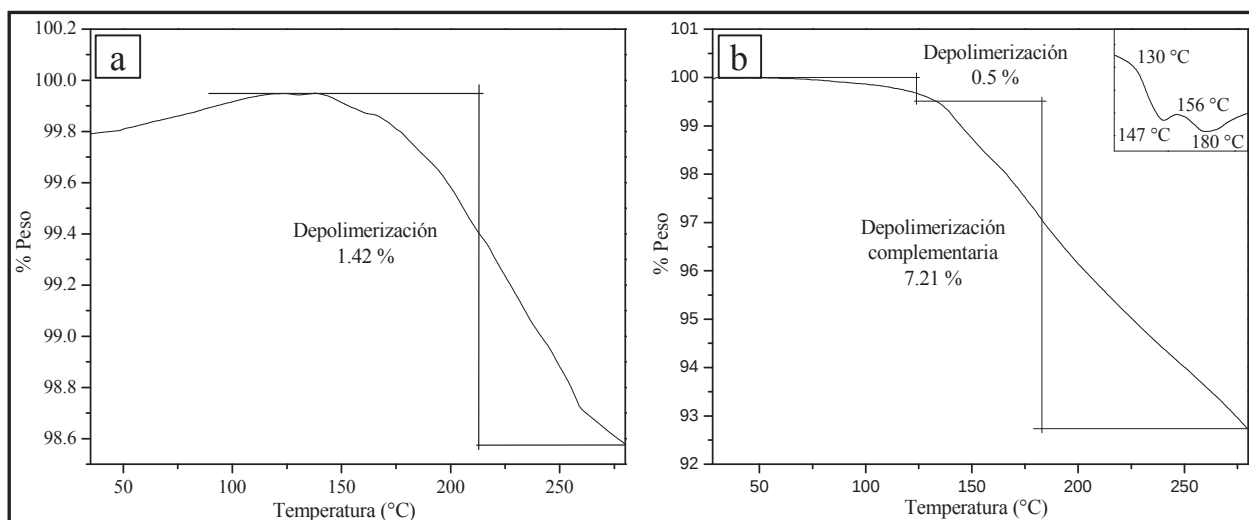


Figura 4.27. Análisis termogravimétrico para: a) AC3/PS y b) AC3/PSOH.

De esta manera, el sistema AC3/PSOH presenta mayor pérdida de peso que el sistema AC3/PS. En este sentido, se puede advertir que es un resultado natural, puesto que el AC es mayormente inestable ante ambientes de temperatura elevada, y al existir una interacción más estable entre las moléculas de PSOH y el AC, la degradación de este sistema es mayor. Sin embargo, de acuerdo al estudio termogravimétrico realizado al AC, es preciso mencionar que al integrarse en matrices orgánicas se obtiene mayor resistencia ante condiciones de temperatura elevada, debido a que las moléculas de AC se encuentran más aisladas, sometidas a tensiones de interacción entre los grupos OH, promoviendo mayores reacciones de condensación intramolecular, con la pérdida de moléculas de agua.

d) TGA de AC/SiO₂

El estudio realizado al AC integrado con SiO₂ está representado en la Figura 4.28. En esta gráfica se observa un decaimiento de peso (5.65 %) desde 60 °C hasta 193 °C, presentando su mayor pérdida a 115 °C. Puesto que la muestra a peso constante, esta situación puede atribuirse a la remoción de reactivos remanentes del proceso sol-gel, y principalmente a la degradación de AC, al ser menos estable térmicamente.

En la Tabla 4.11, se ofrece un resumen de las pérdidas en peso de los diferentes compuestos analizados. Se observa que el AC registra una mayor resistencia al calor cuando se encuentra soportada sobre la matriz de PS, PSOH y SiO₂.

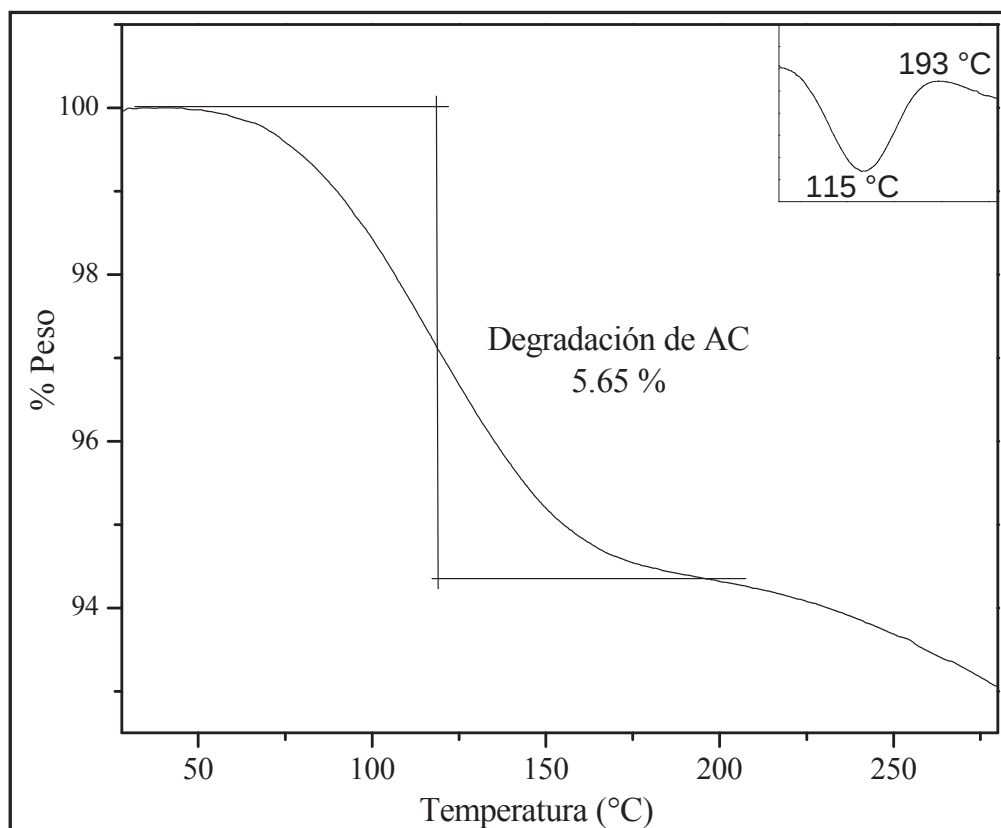


Figura 4.28. Análisis termogravimétrico obtenido para AC3/SiO₂.

Tabla 4.11. Relación de transiciones termogravimétricas para los sistemas analizados.

Sistema	Rango (°C)	Máxima caída (°C)	Perdida (% Wt)
AC			
1 perdida	28-110	72	8.16
2 perdida	125-160	146	2.07
3 perdida	185-280	241	14.82
PS	105-280	---	1
PSOH	140 -280	240	3.88
AC3/PS (0.05 %Wt AC)	128-280	---	1.42
AC3/PSOH			
1 perdida	80-130		0.5
2 perdida	130-280	180	7.21
AC3/SiO₂	60-193	115	5.65

El análisis térmico por TGA muestra mayor pérdida porcentual en peso en el sistema AC/PSOH que para la matriz AC/PS. Esta situación puede deberse a que el PS posee mayor peso molecular promedio en peso que el PSOH, generando con ello más resistencia térmica en el pigmento. De esta manera, se confirma que el AC penetra mayormente entre las cadenas del PSOH, y al poseer mayor presencia de grupos OH en este sistema, los procesos de oxidación son más recurrentes, modificando notablemente su temperatura de degradación.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En base al desarrollo y resultados de este trabajo, es posible establecer algunas conclusiones que se inscriben dentro de los dos siguientes apartados:

- **Comportamiento Individual de Oligoestirenos, SiO₂ y AC**

- a) Las condiciones de reacción y la relación de reactivos empleada fueron adecuadas. El uso de NDM y 2-MEOH, para la polimerización de estireno, aprobó la obtención de oligómeros de muy bajo peso molecular, siendo corroborado mediante la técnica GPC. Por su parte, el uso del 2-MEOH fue efectivo para la aportación del grupo terminal hidroxilo en la estructura del PSOH, notablemente identificado mediante FTIR y RAMAN.
- b) El análisis térmico (DSC y TGA) permitió reconocer que el M_n influye directamente sobre la T_g , ya que el PS ($M_n=2850$) manifestó mayor movimiento molecular que el PSOH ($M_n=3394$), no así en la T_m donde mostraron semejanza en las curvas endotérmicas. Por su parte, la polaridad terminal influye directamente en la estabilidad térmica del oligoestireno, al encontrar mayor pérdida de peso para el PSOH (3.88%) con respecto al PS (1%).

- **AC soportado en PS, PSOH y SiO₂.**

- a) El estudio de la morfología superficial (MO y SEM) para las matrices orgánicas conteniendo AC, mostró que a concentraciones menores al 0.2 %Wt del AC existe una integración considerable con transparencia y coloración homogénea. Por su parte, fue notable la existencia de mayor interacción del AC en el PSOH con respecto al PS, debido a la presencia de un posible enlace polar adicional.

- b) Por SEM se evaluó la presencia de aglomerados unidos entre sí a lo largo del sistema AC/SiO₂ mediante análisis químico puntual, determinándose que existe interacción considerable del pigmento en la matriz inorgánica.
- c) Se valoró la intensidad de la banda generada para el AC, a través de espectroscopía UV-vis, donde se pudo observar que la matriz de PSOH favorece mayor manifestación de color carmín, en relación al PS. Así también se pudo reconocer que a concentraciones menores al 0.05 %Wt de AC no es posible la absorción de color.
- d) Por FTIR fue destacable la presencia de enlaces intra-moleculares por puentes de hidrógeno en el sistema AC/PSOH, favorecido por la presencia de grupos OH en la estructura de este oligoestireno.
- e) El estudio térmico (DSC y TGA), permitió evaluar que existe alta interacción molecular del AC en PSOH, con respecto al PS. Esto se denotó al exhibir mayor afectación en el decremento de la T_g del PSOH, al disminuir hasta en 20 °C con la integración del pigmento. Esta situación manifiesta que la molécula del AC interpenetró de forma considerable en el PSOH debido a dos factores: bajo peso molecular encontrado en el polímero y terminación OH. Esto se corroboró al ostentar mayor pérdida porcentual en peso en el sistema AC/PSOH. Por su parte, se pudo valorar que el cambio en la concentración de AC no modifica significativamente el ingreso del AC en forma intermolecular.
- La integración del AC en la solución filmogénica, conteniendo grupos silanoles, fue viable, ya que se obtuvieron monolitos transparentes de SiO₂ con coloración homogénea de AC; exhibiendo interacción molecular posiblemente por enlaces covalentes, ya que al analizarse mediante FTIR, fue notable la presencia de grupos OH aportados por la solución con silanoles, a este sistema.
- a). Finalmente se concluye que las matrices AC/PSOH y AC/SiO₂ con concentración de 0.05 %Wt de AC, constituyen los sistemas de integración más prominentes, de acuerdo a la manifestación de color que mostraron, así como la interacción molecular por puentes de

hidrógeno encontrada o posibles enlaces covalentes. Esto favoreció a aportar mayor estabilidad térmica al pigmento.

4.2 Recomendaciones

El presente trabajo de investigación sobre el estudio de la integración del AC en matrices orgánicas e inorgánicas, propone diversas perspectivas para la aplicación en posteriores investigaciones, mismas que no fue posible plantear en los objetivos de este estudio debido a la amplitud requerida; estas son mencionadas a continuación:

1. Llevar a cabo un estudio por degradación ante luz UV, tanto para el AC como para los sistemas estudiados, a fin de conocer el grado de una posible protección del pigmento integrado a las diferentes matrices orgánicas e inorgánicas analizadas.
2. Para obtener una confinación híbrida de AC, se propone realizar la formación de un material que permita aportar al pigmento propiedades ópticas y mecánicas, así como estabilidad ante medios ambientales. En base a la investigación desarrollada, el sistema AC/PSOH (con 0.05 %Wt de AC) favorece a una integración prominente respecto de los sistemas estudiados. Así, este oligómero puede actuar como huésped directo del pigmento en estudio; de esta manera, en un sistema de nanopartículas híbridas SiO₂/PSOH/AC, la matriz de SiO₂ aportaría las propiedades mecánicas necesarias para este material.
3. Examinar la posibilidad de emplear diferentes pigmentos de amplio uso, que presenten estructura similar a la del ácido carmínico. De esta manera, con sistemas semejantes, generar mayor resistencia a los pigmentos orgánicos, así como proteger el medio ambiente del daño que pueden causar éstos si son expuestos de forma natural.
4. Se pretende introducir este tipo de sistemas como colorantes para aplicación en fibras textiles o para señalamientos de tráfico; así también, se puede utilizar como indicador en el análisis de aguas contaminadas o para proteger a sustratos metálicos ante un posible ataque corrosivo. En el campo biomédico, podría ser útil para seguir trayectorias de medicamentos o evaluar algunos órganos humanos dañados.

REFERENCIAS

1. **Bamford C. (1988).** “Radical Polymerization”, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Wiley-Interscience, E.U.A. Vol.13. pp. 708-867
2. **Fernández M. y E. L. Madruga (1997).** Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Vol. 35 (10), pp. 1961.
3. **Zarzycki J. (1997).** “Past and Present of Sol-gel Science and Technology”. Journal of sol-gel Science and Technology. Kluwer academic publishers. Francia. Vol. 8, pp. 17-22.
4. **Cañamares M., García J., Domingo C. y Sánchez S. (2006).** “Surface-enhanced Raman Scattering Study of the Anthraquinone Red Pigment Carminic Acid”. Journal Vibrational Spectroscopy. Editorial Elsevier B.V. España. Vol. 40, pp. 161-167.
5. **Díaz L., Luna G., González J. y Vorobiev Y. (2005).** “Preparation and Optical Properties of SiO₂ Sol-gel made Glass Colored with Carminic Acid”. Journal of sol-gel Science and Technology. Editorial Pringer, Heidelberg, Alemania. Vol. 33, pp. 261-267.
6. **Tauer K. (2006).** “Hydrophilic Regions inside Colloidal Polymer Particles in Water”. Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Am Mühlenberg. Alemania.
7. **Carey F. (1999).** “Química Orgánica”, tercera edición. Editorial McGraw Hill. España, pp. 219-229.
8. **Odian G. (2004).** “Principles of Polymerization”, Cuarta Edición. E.U.A. Wiley-Interscience. pp. 302-304.
9. **Bahadur P. y Sastry N. (2005).** “Principles of Polymer Science”, Segunda edición. Editorial Alpha science International. India. pp. 4-10, Capítulos 1, 3, 4 y 7.

10. **Morrison R. y Boyd R. (1998).** “Química Orgánica” Quinta edición. Editorial Pearson educación (Addison Wesley Longman). México. Capítulo 36.
11. **Brinker C. y Scherer G. (1990).** “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing”. Editorial Academic Press, Inc. E.U.A. pp. 1-16, 235-280.
12. **Van Vlack L. (1999).** “Materiales para Ingeniería”. Primera Edición. Editorial C.E.C.S.A. México. pp. 460-491.
13. **Klein L. (1988).** “Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes”. Noyes publications. E.U.A.
14. **Mayagoitia B. (2004).** “Tecnología e Ingeniería de Materiales”. Primera Edición. Editorial Mc Graw Hill. México. pp. 169-230.
15. **Chen M. y Furusawa K. (1996).** “Desorption Behavior of (Terminal-Functionalized) Polystyrenes from Alumina Surfaces. Studied by the Continuous Elution Method”, Department of Chemistry, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305. Japón.
16. **Perro A. (2006).** “Synthèse et Valorisation de Particules Colloïdales de Morphologie et de Fonctionnalité de Surface Contrôlées“. Tesis de doctorado de L’Université BORDEAUX 1, Ecole doctorale des Sciences Chimiques. Francia.
17. **Pierre A. (1998).** “Introduction to Sol-gel Processing”, Editorial Kluwer Academic Publishers. E.U.A.
18. **Jones R.G. (2000).** “Silicon-containing Polymers: the Science and Tecnology of ther Synthesis and Applications”. Editorial Kluwer Academic Publishers. Holanda. pp. 667-692, 727-741.

19. **Shore J. (2002).** “Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties”, Segunda edición, Society of dyes and colourists. Inglaterra. Capítulos 1 y 2.
20. **Tilley R. (2000).** “Colour and Optical Properties of Materials”. Editorial John Willey & Sons. LTD. Inglaterra. pp. 11-19, 187-196.
21. **Kuehni R. (2004).** “Color: An Introduction to Practice and Principles”. Editorial John Wiley & Sons, Inc., E.U.A. p. 106.
22. **Charvat R. (2005).** “Coloring of Plastics”, segunda edición. Editorial John Wiley & Sons, Inc. E.U.A. Vol 1, pp. 99.
23. **Brandrup J. (1999).** “Polymer Handbook”, Hcuarta edición, Editorial Wiley-interscience. E.U.A., Vol. 1 y 2.
24. **Stevens M. (1999).** “Polymer Chemistry and Introductions”. Tercera Edición. Editorial Oxford University Press, Inc. E.U.A. pp. 30-50.
25. **Sperling L. (2006).** “Introduction to Physical Polymer Science”. Cuarta edición, editorial Wiley-interscience. E.U.A. Capítulos 1, 3 y 8.
26. **Dreval L., Tager A., Sycheva E. y Vzvadskaya Z. (1970).** “Effect of the Molecular Weight of Polystyrene on the Viscosity of Concentrated Solutions”. Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation. Vol. 5, pp 920-926.
27. **Lee W., Lee H., Cha J. y Chang T. (2000).** “Molecular Weight Distribution of Polystyrene Made by Anionic Polymerization”. Macromolecules, ACS publications. Vol. 33, pp. 5111-5115.
28. **Stasiak M., Röben C., Rosenberger N., Schleth F., Studer A., Greiner A. y Wendorff J. (2007).** “Design of Polymer Nanofiber Systems for the Immobilization of Homogeneous

- Catalysts-Preparation and Leaching Studies”. Polymer, Editorial Elsevier. Vol. 48, pp. 5208-5218.
29. **Zinck P., Valente A., Mortreux A. y Visseaux M. (2007).** “In situ Generated Half-Lanthanidocene based Catalysts for the Controlled Oligomerisation of Styrene: Selectivity, Block Copolymerization and Chain Transfer”. Polymer, Editorial Elsevier. Vol. 48, pp 4609-4614.
30. **Ludovic H., Pith T., Guo-Hua H. y Lambla M. (1994).** “Journal of Applied Polymer Science”. Vol. 52(8), p. 1105.
31. **Ahmad S. (2003).** “Chain Transfer Agents: Characterization and their use in Polymerization Reactions”. Tesis Doctor of philosophy degree king Fahd University of Petroleum & Minerals. Arabia Saudita. Capítulos 1 y 2.
32. **Jordens K. (1999).** “Hybrid Inorganic–Organic Materials: Novel Poly(propylene oxide) based Ceramers, Abrasion resistant Sol–gel Coatings for Metals, and Epoxy–clay nanocomposites”. Tesis Doctor of philosophy In chemical engineering. E.U.A. Capítulo 2.
33. **Pepe A. y col. (2000).** “Obtención y Caracterización Preliminar de Recubrimientos de Sílice por Sol-gel sobre Fundiciones”, Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. Argentina. pp. 871-877.
34. **Hinojosa N. (2006).** “Obtención y Caracterización de Materiales Híbridos a base de Quitosano-SiO₂”. Tesis Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, UMSNH.
35. **Sanchez C. y F. Ribot. (1992).** “Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties”. ASI Series, Vol. 206, Kluwer Publishing, E.U.A.
36. **K. D. Keefer (1984).** “Better Ceramics Through Chemistry”. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, eds., E.U.A.

-
37. **Artaki I., Bradley M., Zerda H. y Jonas J. (1985).** “Journal Physics Chemical”, Vol. 89, pp. 4399.
 38. **Wright J. y N. Sommerdijk, (2001).** “Sol-Gel Materials Chemistry and Applications”. Advanced Chemistry Texts. CRC. USA.
 39. **Ibarra I. Loera S., Laguna H., Lima E. y Lara V.(2005).** “Irreversible Adsorption of an Aztec Dye on Fractal Surfaces”. Chemistry of Materials, Editorial ACS. Vol. 17, pp. 5763-5769.
 40. **Méndez J., González M., Lobo M. y Carnero A. (2004).** “Color Quality of Pigments in Cochineals (*Dactylopius coccus* Costa). Geographical Origin Characterization Using Multivariate Statistical Analysis” Journal of Agricultural and Food Chemistry, pp 1331-1337.
 41. **Cabrera R. (2005).** “Downstream Processing of Natural Products: Carminic Acid”. Tesis Doctor of Philosophy, School of Engineering and Science. International University Bremen. Alemania. Capítulos 1 y 2.
 42. **Sáenz C. Garrido J. y Carvallo M. (2004).** “Colorantes Naturales Derivados de la Cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa)”. La Alimentación Latinoamericana. pp. 56-62.
 43. **Flores V. (1996).** “Cosecha y Postcosecha de Cochinilla en la sierra del Perú”. I Seminario Internacional de la Cochinilla. Perú.
 44. **Pérez, J. (1992).** “Anteproyecto de una Planta Procesadora de Grana de Cochinilla para la Obtención de sus principales derivados: Extracto de Cochinilla, Carmín de Cochinilla y Ácido Carmínico”. Tesis Escuela de Química, Universidad de La Salle: México. p. 137.
 45. **Rasimas J., Berglund K. y Blanchard G. (1996).** “A Molecular Lock-and-Key Approach to Detecting Solution Phase Self-Assembly. A Fluorescence and Absorption Study of

- Carminic Acid in Aqueous Glucose Solutions”. The Journal of Physical, Editorial ACS. Vol. 100, pp. 7220-7229.
46. **Sugimoto N. (2002).** “Structure of Acid-stable Carmine”. Journal of the Food Hygienic Society of Japan. Vol. 43, pp. 18-23.
47. **Miliani C., Romani A. y G. Favaro (2000).** “Acidichromic Effects in 1,2-di- and 1,2,4-tri-Hydroxyanthraquinones. A Spectrophotometric and Fluorimetric Study”. *Journal of Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Vol. 13, pp. 141-150.
48. **Allevi P. Anastasia M., Ciuffreda P., Fiecchi A., Scala A., Bingham S., Muir M. y Tyman J. (1991).** “The 1st Total Synthesis of Carminic Acid”. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications. Vol. 18. pp. 1319-1320.
49. **Rodríguez L. Mendez M. y Niemeyer H. (2005).** “Factores Bióticos y Concentración de Ácido Carmínico en la Cochinilla”. Agricultura técnica. Vol. 65(3), pp. 323-329.
50. **Gaweda S., Stochel G. y Szacilowski K. (2008).** “Photosensitization and Photocurrent Switching in Carminic Acid/Titanium Dioxide Hybrid Material”. The Journal of Physical Chemistry, Editorial ACS. Vol. 112(48), pp. 19131-19141.
51. **Rouessac F. y A. Rouessac (2003).** “Análisis Químico: Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas”. Editorial Mc Graw Hill. España.
52. **Cheremisinoff N. (1996).** “Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis”. Editorial Noyes. E.U.A. pp. 25-42.
53. **Misra P. y M. Dubinskii (2002).** “Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers”. Editorial Marcel Dekker Inc. E.U.A. pp. 1-6, 12-19, 133.

54. **Socrates G. (1994).** “Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts”, Segunda Edición. Editorial John Wiley and Sons. Inglaterra.
55. **Roeges N. (1994).** “A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures”. Editorial John Wiley and sons. Inglaterra.
56. **Mayo D.W. (2004).** “Course Notes on the Interpretation of Infrared and RAMAN Spectra”. Editorial Wiley-Interscience. E.U.A.
57. **Cardareilly F. (2008).** “Materials Handbook”. Segunda Edición. Editorial Springer-Verlay. Inglaterra. pp. 691-750.
58. **Hatakeyama T. y F. Quinn, (1999).** “Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science”. Segunda Edición. Editorial John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra.
59. **Sorai M. (2004).** “Calorimetry and Thermal Analysis”. Editorial John Wiley and Sons, Ltd. Inglaterra. pp. 123-160, 213-241, 372.
60. **Ueberreiter K. y Jenckel E. (1938).** *Journal Physic Chemistry*. Vol. A182, p. 361.
61. **Fox T. y Flory P. (1954).** *Journal Polymer Science*. Vol. 14 p. 315.
62. **Fernández J., Vásquez S., Flores N., Luna G. y Gutiérrez O. (2008).** “Síntesis y Caracterización de Matrices Orgánicas e Inorgánicas Conteniendo Pigmentos Naturales”. *Memorias X Congreso IBEROMET*, Colombia.
63. **Vásquez S., Salgado R., Trejo J., Martínez E. y Castaño V. (2004).** “Synthesis and Characterization of Ethyl Acrylate-Methyl acrylate Oligomers with a Hydroxyl end Group”. Editorial *Taylor and Francis. International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 53, pp. 735-748.

64. **De la Lama A. (2005).** “Estrategias para Elaborar Investigaciones Científicas”, Editorial Trillas, México (Utilizado para redacción de la presente investigación).

APÉNDICE

La investigación desarrollada motivó la presentación de diversas ponencias en congresos, así como la divulgación por medio de artículos, de carácter nacional e internacional. En este sentido, a continuación se citan estas participaciones.

- Congreso Internacional MATERIA 2007, con la ponencia denominada “Obtención y Estudio de Nanopartículas Híbridas Conteniendo Pigmentos Orgánicos”, Morelia, Michoacán.
- VII Coloquio Nacional de Investigación en Ingeniería Química 2007, con la ponencia “Síntesis y Caracterización de PS y SiO₂ Dopados con Ácido Carmínico”, en Orizaba, Veracruz.
- 4° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales 2007, con la ponencia “Análisis por FTIR y SEM de Matrices Orgánicas e Inorgánicas Conteniendo Pigmentos Naturales”, Morelia, Michoacán.
- X Congreso Internacional IBEROMET 2008, con la ponencia y artículo denominado “Síntesis y Caracterización de Matrices Orgánicas e Inorgánicas Conteniendo Pigmentos Naturales”, Cartagena de Indias, Colombia.
- 5° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales 2008, con la ponencia “Integración y Caracterización de Ácido Carmínico en Matrices Orgánicas e Inorgánicas.”, Morelia, Michoacán.
- Congreso Nacional de Ingeniería y Arquitectura 2008, con la ponencia y artículo denominado “Integración y Estudio del Ácido Carmínico en Matrices de Oligoestirenos y de SiO₂”, Morelia, Michoacán.

- XLIV Aniversario de la Facultad de Ingeniería Química en 2009, participando con el cartel “Integración y Estudio del Ácido Carmínico en Matrices de Oligoestirenos y de SiO₂”, en Morelia, Michoacán.
- XXX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química en 2009, con la presentación del cartel denominado “Integración y Caracterización de Pigmentos Naturales Contenidos en Matrices de Oligoestirenos y Dióxido de Silicio”, Mazatlán, Sinaloa.