

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATRICES ORGÁNICAS E INORGÁNICAS CONTENIENDO PIGMENTOS NATURALES.

Daniel Fernández-Quiroz¹, Salomón R. Vázquez-García^{1*}, N. Flores-Ramírez², G. Luna-Bárceñas³
O. Gutiérrez-Arriaga¹.

1: Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). Morelia, México.

2: Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, UMSNH. Morelia, México.

3: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, CINVESTAV. Querétaro, México.

* E-mail: rvgarcia@zeus.umich.mx

Recibido: 14-Ene-2009; Revisado: 12-Mar-2010; Aceptado: 17-Jun-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

El presente trabajo de investigación evalúa la incrustación del ácido carmínico (AC) en matrices de oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) y de SiO₂. Se describe la caracterización de películas delgadas de PSOH/AC y SiO₂/AC, a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), espectroscopia infrarroja y RAMAN. Se percibe que a concentraciones inferiores al 0,2% en peso de AC se favorece de manera considerable su integración y se generan películas de coloración homogénea y transparentes. A consecuencia del bajo peso molecular de la matriz M_w=3800 la terminación en grupos hidroxilo se manifiesta como un factor importante para las interacciones polímero-AC; por su parte, el estudio por FTIR presentó corrimientos de las bandas características (3300 cm⁻¹) respecto del PSOH. Los resultados por MEB para el sistema SiO₂/AC sugieren la interacción de los grupos silanoles con la molécula de AC.

Palabras Claves: Oligoestirenos, dióxido de silicio, Ácido carmínico.

Abstract

This research work evaluates the embedding of carminic acid (AC) on hydroxyl-terminated oligostyrene matrixes (PSOH) and SiO₂. It describes the characterization of thin films of PSOH/AC and SiO₂/AC through scanning electron microscopy (SEM), Infrared and Raman spectroscopy. It shows that at concentrations below 0.2% by weight of AC it significantly favors integration and color films generated uniform and transparent. As a result of low molecular weight matrix M_w = 3800 hydroxyl terminated groups appears as an important factor for polymer-AC interactions, the study by FTIR presented shifts in the characteristic bands (3300 cm⁻¹) for the PSOH. The results by SEM for the system SiO₂/AC suggest that interactions of silanol groups with AC molecules are present.

Keywords: Oligostyrenes, silicon dioxide, carminic acid.

1. INTRODUCCIÓN

El color es conocido como un fenómeno físico asociado a las múltiples combinaciones de la luz. Al respecto, el color se asocia con los materiales colorantes, que pueden dividirse en tintes y pigmentos; por lo cual, es importante advertir que un colorante presenta un tamaño de partícula pequeño, buena solubilidad en diferentes solventes, posee una estructura amorfa, y tiene la capacidad de absorber luz; por el contrario, los pigmentos presentan un tamaño de partícula más grande, son insolubles en solventes polares y dispersan la luz [1].

El uso de pigmentos está siendo cada vez más restringido, debido tanto a su toxicidad y riesgos cancerígenos como por su alto precio y labilidad. A

partir de lo anterior, es de gran importancia que los pigmentos sean confinados para evitar su agresión a la salud, así como su degradación [1].

Uno de los colorantes que presenta mejores características tecnológicas y de mayor aplicación, es el ácido carmínico (AC), extraído de la grana cochinilla o *dactylopius coccus* del nopal. Este puede actuar como tinte (sólido), o como pigmento (líquido); no posee toxicidad, sin embargo, manifiesta un bajo grado de estabilidad ante diversos factores ambientales. En este último sentido, el presente estudio tiende a solventar esta problemática de nivel ambiental y económico, que se presenta con el uso de pigmentos y colorantes. Este pigmento posee la capacidad de disolverse fácilmente en solventes polares como el agua, etanol

y metanol, además de presentar alto porcentaje de disolución en algunos solventes no polares como el tetrahidrofurano (THF) [2].

Recientemente, se ha estudiado la posibilidad de incrustar pigmentos orgánicos dentro de una matriz híbrida, lo que permitiría proporcionar al pigmento mejores propiedades, tales como resistencia ante condiciones ambientales, mayor tiempo de vida media y atenuar su efecto de contacto directo con los seres vivos [3-4].

De acuerdo a estudios anteriores se conoce la afinidad entre poliestireno (PS) y el dióxido de silicio (SiO_2) como materiales híbridos, y en los cuales se puede inferir su interacción con el AC, debido a los grupos funcionales presentes en el pigmento [5].

El PS es un polímero orgánico que presenta grupos aromáticos que pueden interactuar con estructuras aromáticas provenientes de otras especies químicas. Este polímero posee temperatura de transición vítrea de 100°C , se disuelve en solventes no polares, presenta transparencia y resistencia ante la luz ultravioleta (UV). Si bien, este polímero presenta interacción con el ácido carmínico, debido a los grupos aromáticos presentes en ambos compuestos, esta unión podría darse con mayor fuerza si se obtiene un oligómero de PS (oligoestireno), que tenga una terminación de grupos hidroxilos (OH) en su cadena [6].

El SiO_2 es un compuesto que presenta grupos silanoles (OH) en su etapa inicial hacia la gelación, lo cual dispersa y/o disuelve al ácido carmínico. Este polímero inorgánico posee un alto grado de dureza, porosidad, resistencia mecánica y fusión, así como estabilidad térmica y resistencia a solventes ácidos y básicos, a la corrosión y al desgaste [7].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procedimiento de síntesis

La síntesis del oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en la que se utilizó una relación molar entre los reactivos: estireno (St)/AIBN/2-mercaptanoetanol (2MeOH) 25/0.54/2; donde el 2MeOH se utilizó como agente de transferencia de grupos OH, y como solvente se utilizó tolueno. Esta reacción se llevo a cabo con flujo de nitrógeno constante, a una temperatura de 60°C , y agitación constante de 300 rpm, durante un tiempo de 6 hrs. Posteriormente se procedió a la

purificación del PSOH, para esto el oligómero se precipitó en metanol, se secó en estufa a $T=65^\circ\text{C}$ y con vacío de 8.5 in de Hg, durante un tiempo de 12 hrs. Este proceso se realizó un par de veces, para lograr obtener un PSOH de mayor pureza.

Para la incrustación del pigmento en este oligómero, fue necesario realizar una disolución del mismo en un solvente afín a ambos componentes, siendo el THF el que mejores resultados presentó. De esta manera, se procedió a disolver 4×10^{-3} g. de AC en THF, para integrarla con una solución PSOH/THF. Este proceso permaneció en agitación constante de 300 rpm durante 3 hrs. Finalmente se secó a 70°C durante 15 horas, obteniéndose como producto una película delgada.

La síntesis del polímero inorgánico SiO_2 , se realizó mediante el proceso Sol-gel, con una relación molar Tetraetilortosilicato (TEOS)/AGUA/ETANOL 1/16/4 y ácido nítrico como catalizador (0.2 mL). La temperatura de síntesis fue de 60°C en baño de aceite, con agitación constante de 1200 rpm durante una hora.

Una vez finalizada la reacción y antes de permitir la gelación, se procedió a integrar una solución previamente preparada de AC con etanol (similar al solvente utilizado en el proceso sol-gel) con relación molar 0.004/2. En estas condiciones se mantuvo agitación y temperatura constante de 60°C , durante 30 min. Para la gelación, se mantuvo una temperatura de 60°C y en reposo, esto durante 36 horas. El secado o envejecimiento se llevo a cabo a 100°C por 14 horas desde temperatura ambiente con velocidad de calentamiento lento en un horno *isotemp vacuum oven modelo 282*.

2.2 Caracterización

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo que se utilizó para esta técnica es un MEB JEOL modelo JSM5800 IV.

2.2.2 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) del oligómero de PSOH se registró en un GPC Waters 1525, Binary HPLC. Se utilizó THF para el proceso de disolución (aproximadamente 20 hrs).

2.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros arrojados por FTIR, se registraron en un espectrómetro FTIR Tensor 27 Bruker, como referencia interna se formaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) con las muestras analizadas.

2.2.4 Espectroscopia y Microscopía RAMAN

Los espectros registrados por RAMAN, se obtuvieron a partir de RAMANFLEX 400, de PERKIN ELMER. Las micrografías se obtuvieron a un aumento de 40x.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La solución orgánica de PSOH, presentó transparencia, de consistencia homogénea y con baja viscosidad; y para su concentración se utilizó un Rotavapor. Así, se obtuvo un PSOH en forma de fibras disperso (Figura 1).

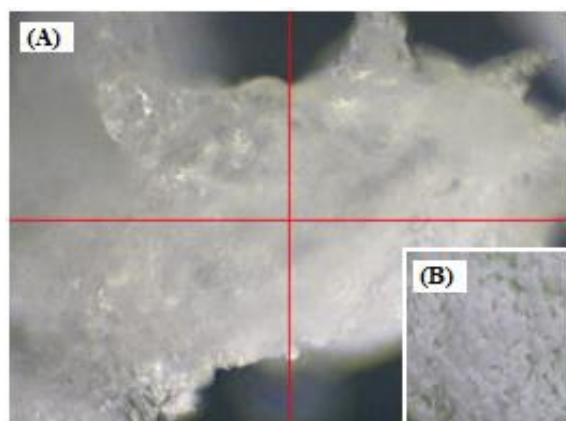


Figura 1. Oligómero de PSOH: (A) Microscopía óptica de RAMAN; (B) Imagen real.

El peso molecular de PSOH, se obtuvo mediante GPC. Se registró una curva unimodal, que dio como resultado una distribución de pesos moleculares $\overline{M}_n=2622$ g/mol y $\overline{M}_w=3811$ g/mol; el índice de polidispersidad (IP) obtenido para este oligómero es de 1.45. Estos resultados indican la presencia de oligómeros de muy bajo peso molecular, con la posibilidad de generar una prevalencia de su función OH.

La microscopía óptica a través de RAMAN, del PSOH/AC (Figura 2) muestra la presencia de AC sobre la matriz de PSOH (Figura 2A). Así también se observa una alta dispersión del AC sobre películas de PSOH (Figura 2B).

Las películas formadas mediante el proceso sol-gel a partir de silanoles/AC, se obtuvieron en 5 días, observándose la formación de películas con un alto grado de dispersión del AC (Figura 3).

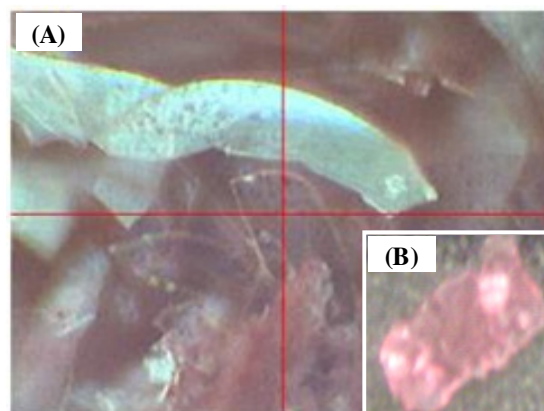


Figura 2. Sistema PSOH/AC: (A) Microscopía óptica por RAMAN; (B) Imagen real.

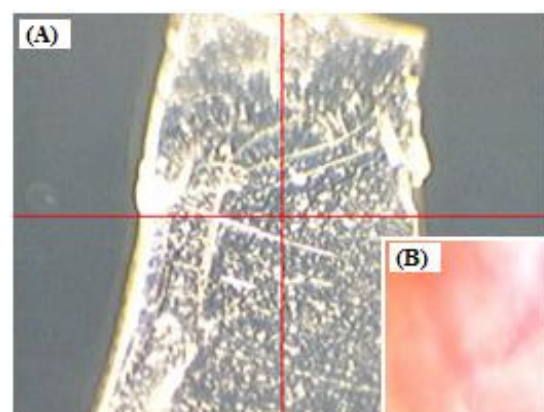


Figura 3. Sistema SiO₂/AC: (A) Microscopía óptica por RAMAN; (B) Imagen real.

El sistema SiO₂/AC fue caracterizado mediante MEB. La figura 4 muestra la interacción que existe entre los componentes de este sistema. La figura 4A muestra la existencia de una fase homogénea con disgregados interconectados a lo largo de la superficie del SiO₂. Al existir una mayor ampliación (Figura 4B) se aprecia con mayor detalle la estructura del disgregado y de la matriz de SiO₂. Se percibe que estos son discontinuos y su longitud transversal máxima es de 20 ± 7 μm aproximadamente.

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 MEB. A partir de este análisis, aplicado tanto en la matriz como en el aglomerado de la muestra SiO₂/AC, es posible deducir 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.

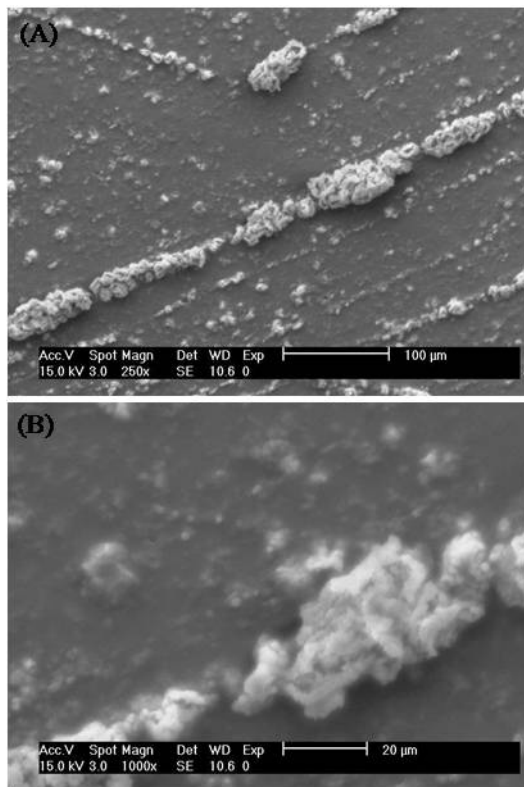


Figura 4. Imagen en MEB de: (A) SiO₂ /AC a 250x y (B) 1000x.

Los resultados por FTIR son mostrados en la figura 5, y corresponden a muestras de PSOH con 2% en peso de AC. En el espectro (A) se presentan Las señales características de la molécula de AC: OH a 3307 cm⁻¹, C=O a 1656 cm⁻¹ y aromáticos a 1452 cm⁻¹. En el espectro (B) se observan las señales características del PSOH/AC, donde se aprecia un corrimiento de banda del grupo OH, producto de las interacciones PSOH-AC; en el gráfico (C) se presenta el espectro de PSOH, misma que presenta como grupos característicos, los CH (3025 cm⁻¹), CH₂ (2848 cm⁻¹) y el grupo aromático, con la particularidad de tener presente también el grupo OH en el rango los 3400 cm⁻¹. Finalmente en el gráfico (D) se puede observar la presencia de los grupos característicos del poliestireno PS.

En la figura anterior se puede advertir de manera general la presencia de los grupos OH en el caso del oligoestireno sintetizados a partir del 2MeOH, así como también las señales características del AC. Ambas señales se integran en el espectro (B), dando

como resultado una amplia integración entre grupos funcionales característicos.

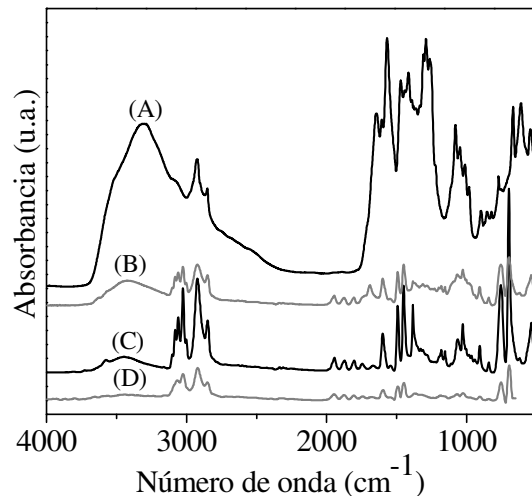


Figura 5. Espectroscopia en FTIR de (A) AC, (B) PSOH/AC, (C) PSOH y (D) PS.

Adicional a la información generada por FTIR, la espectroscopia RAMAN, corrobora la presencia de los grupos OH (Figura 6).

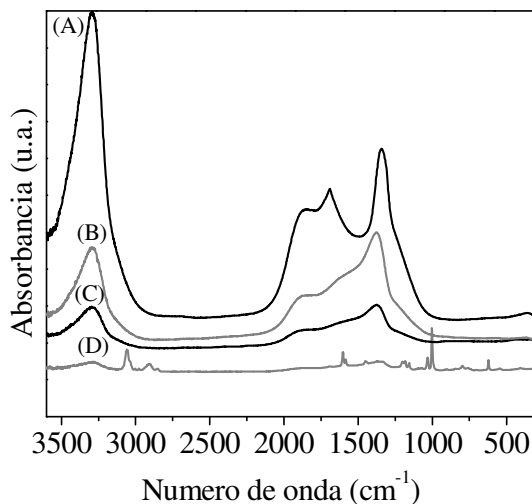


Figura 6. Espectroscopia RAMAN: (A) SiO₂/AC; (B) PSOH/AC; (C) AC y (D) PSOH.

4. CONCLUSIONES

Mediante observación directa y por microscopía óptica se pudo valorar que a concentraciones menores al 2% en peso de AC existe amplia integración en los sistemas PSOH/AC y SiO₂/AC. Obteniéndose materiales transparentes y con colación homogénea. Esta característica analizada mediante FTIR, muestra que PSOH de bajo peso molecular tiene la posibilidad de interactuar con

AC. Esta situación también es evidente en el caso del sistema SiO₂/AC analizada mediante espectroscopia RAMAN.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal que labora en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV del IPN- Unidad Querétaro). Al Ing. Remedios Cisneros del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM-UMSNH).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kuehni R. G. *Color: An Introduction to Practice and Principles*. New York (EE.UU.): Editorial John Wiley & Sons, Inc., 2004, p. 106.
- [2] Rasimas J. P. and G. J. Blanchard. *A Study of the Fluorescence and Reorientation Dynamics of Carminic Acid in Primary*. Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan (EE.UU.), 1995, p. 824-1322.
- [3] Cañamares M., García J., Domingo C. y Sánchez S. *J. Vib. Spect.* 2006; 40: 161-167.
- [4] Diaz L., Luna G., González J. y Vorobiev Y. *J. of sol-gel Sci. and Tech.* 2005; 33: 261-267.
- [5] Perro A. *Synthèse et valorization de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalitéde surface controlées*. Tesis doctoral Bordeaux (Francia): L'Université Bordeaux 1, 2006.
- [6] Odian G. *Principles of polymerization*, 4ta Ed. New York (EE.UU.): Wiley-Interscience 2004, p. 302-304.
- [7] Brinker C.J. & G.W. Scherer. *Sol-Gel science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*. San Diego (EE.UU.): Editorial Academic Press, Inc., 1990, p. 1-16, 235-280.