Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1243-1247

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

J. D. Fernández Q[1], S.R. Vásquez G.[1], N. Flores R.[2], G. Luna B[3] O. Gutiérrez A.[1].*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1243-1247

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

*J. D. Fernández Q[1 *], S.R. Vásquez G.[1], N. Flores R.[2], G. Luna B[3] O. Gutiérrez A.[1].*

[1]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Edificio M, C.U., C.P. 58060, Morelia, Michoacán, México. Tel. (443) 3 27 35 84, ext. 112.
[2]Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, (UMSNH), C.U., Morelia, Mich.
[3]Centro de Investigación de Estudios Avanzados, CINVESTAV-Queretaro.

E-mail: daniel_ferqui@hotmail.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

El presente trabajo de investigación plantea la posibilidad de incrustar ácido carmínico dentro de una matriz de orgánica e inorgánica de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH) y SiO_2 respectivamente. De esta manera se describen las interacciones presentes en un sistema de polímeros SiO_2/ ácido carmínico y PSOH/ ácido carmínico, a través de un estudio morfológico y por los cuales se puede observar el grado de integración que caracteriza a los dos sistemas en estudio. Los materiales fueron caracterizados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, de espectroscopia infrarrojo, espectroscopía RAMAN y Cromatografía de permeación de geles. Determinándose que existen los pesos moleculares y la estructura adecuada con terminación OH, que permite interacciones polares entre las fracciones orgánicas e inorgánicas con el ácido carmínico.

Abstract

These research work put the possibility of embed carminic acid inside of organic and inorganic matrix of polystyrene oligomers with a hydroxyl end group and SiO_2, respectly. In this way, describes the interactions in polymer carminic acid /PSOH and carminic acid /SiO2 systems, through of a morphological study and through which we can the degree of integration that characterizes the two systems under study. On based on presented, different intermolecular properties were studied, which characterized each one of existing elements in these materials, through the use of scanning electron microscope (SEM), Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy and Gels Permeation Chromatography techniques.

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 colorantes y pigmentos, por lo cual es importante advertir que un colorante presenta un tamaño de partícula pequeño, buena solubilidad en diferentes solventes y, 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 esta siendo cada vez mas restringido por el incremento en los controles ambientales, esto debido a que algunos de ellos presentan cierto grado de toxicidad, y pueden implicar riesgos cancerígenos. Sin embargo, es difícil suplantarlos ya que su utilización es muy variada e importante a nivel mundial. Uno de los pigmentos que presenta mejores características tecnológicas y de mayor aplicación, es *el ácido carmínico (*ACCM), extraído de la grana cochinilla o *dactylopius coccus* del nopal. Este pigmento, posee estabilidad ante el calor y la luz; además 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 a las condiciones ambientales, mayor tiempo de vida media y atenuar su efecto de contacto directo con los seres vivos. 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 ACCM, debido a los grupos funcionales presentes en el pigmento [3].

El PS es un polímero orgánico que presenta grupos aromáticos que pueden interactuar con otros aromáticos provenientes de otras especies químicas. Este polímero tiene una baja temperatura de transición vítrea (110 °C), se disuelve en solventes no polares, posee transparencia y resistencia a 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, que tenga una terminación en su cadena de grupos hidroxilos (OH).

El SiO_2 es un compuesto que presenta grupos silanoles (OH`s) en su etapa inicial hacia la gelificación, lo cual dispersa y/o disuelve al acido 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.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procedimiento de síntesis

La síntesis del oligómero de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en la que se utilizó una relación molar ST/AIBN/2MeOH 25/0.54/2; donde el 2-mercaptanoetanol (2MeOH) se utilizó como agente de transferencia de grupos OH, y como solvente al tolueno. Esta reacción se llevo a cabo con flujo de nitrógeno constante a una temperatura de 60 ºC, y agitación constante de 300 rpm, durante 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°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 logar 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 tetrahidrofurano (THF) el que mejores resultados dio. De esta manera, se procedió a disolver el ACCM en THF, para integrarla con una solución PSOH/THF. Este proceso permaneció con agitación constante de 300 rpm durante 3 hrs. Finalmente se secó a 70ºC durante 15 horas, obteniendo 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 ACCM con etanol (en analogía al solvente utilizado en el proceso sol-gel) con relación molar 0.004/2. En estas condiciones se mantuvo agitación y temperatura constante, durante 30 min. Para la gelación, se mantuvo una temperatura de 60 ºC 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 (SEM)

El equipo que se utilizó para esta caractrerización es un SEM JEOL modelo JSM5800 IV.

2.2.2 Cromatografía de permeación de geles (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 Espectroscopía 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 Espectroscopía RAMAN

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

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

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

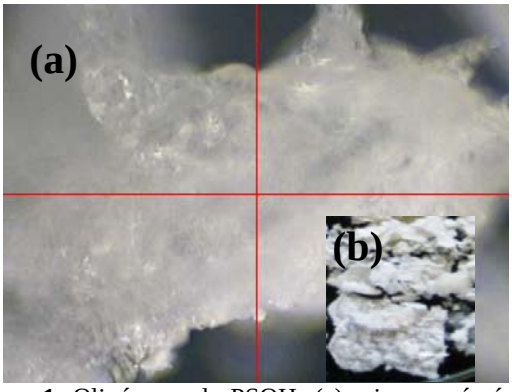


Figura 1. Oligómero de PSOH: (a) microscopía óptica de RAMAN; (b) imagen real.

El peso molecular de PSOH, se realizó mediante GPC. Se registró una curva unimodal, que dio como resultado una distribución de pesos moleculares $\overline{M_n} = 2622$ g/gmol y $\overline{M_w} = 3811$ g/gmol; el índice de polidispersidad (IP) obtenido para este oligómero es de 1.4533. 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/ACCM (Figura 2) muestra la presencia de ACCM sobre la matriz de PSOH (estructura superior). Así también se observa una alta dispersión del ACCM sobre películas de PSOH (estructuras inferiores). Las películas formadas mediante el proceso Sol-gel a partir de silanoles/ACCM, se obtuvieron en 5 días, observándose la formación de películas con un alto grado de dispersión del ACCM (Figura 3). El sistema SiO_2/ACCM fue caracterizado mediante SEM. La figura 4 muestra la interacción que existe SiO_2-ACCM. La figura 4(a) muestra la existencia de una fase homogénea con aglomerados interconectados a lo largo de la superficie del SiO_2.

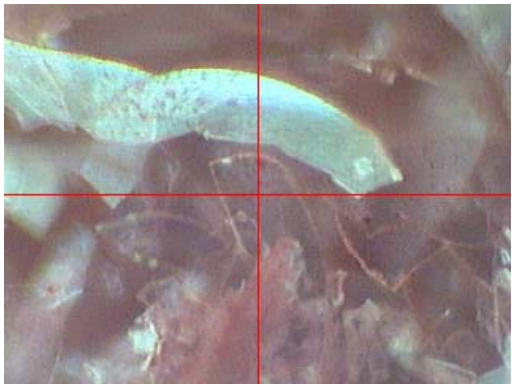


Figura 2. Microscopía óptica de RAMAN, 20X de PSOH/ACCM.

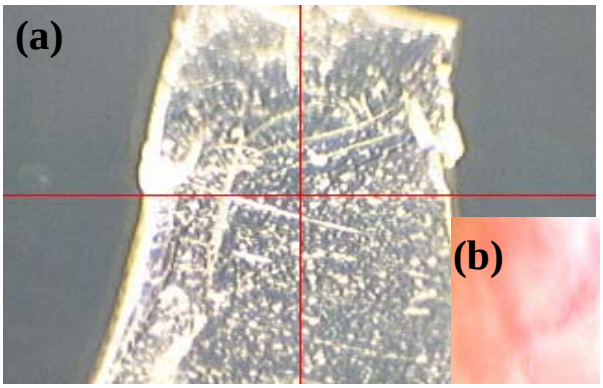


Figura 3. SiO_2/ACCM: (a) Microscopía óptica por RAMAN; (b) imagen real.

A partir de esta imagen se puede deducir la existencia de una fuerte interacción SiO_2/ACCM, ya que en estos aglomerados existen una considerable presencia de SiO_2 (Wt=25.6%) con respecto al contenido de carbono de la matriz (Wt=18.0%). Esta interacción SiO_2/ACCM, posiblemente se promueve de manera más importante en la fase inicial Si-OH (silanol) y ACCM. Esta interacción temprana continúa de menor manera hasta la fase final de la estructura inorgánica como SiO_2. Al existir una mayor ampliación (figura 4b) se aprecia con mayor detalle la estructura del aglomerado y de la matriz de SiO_2, donde se percibe la existencia el tamaño del aglomerado que es un elemento disgregado de la matriz. Se aprecia que los agregados son discontinuos y su anchura máxima es de 20±7 µm aproximadamente.

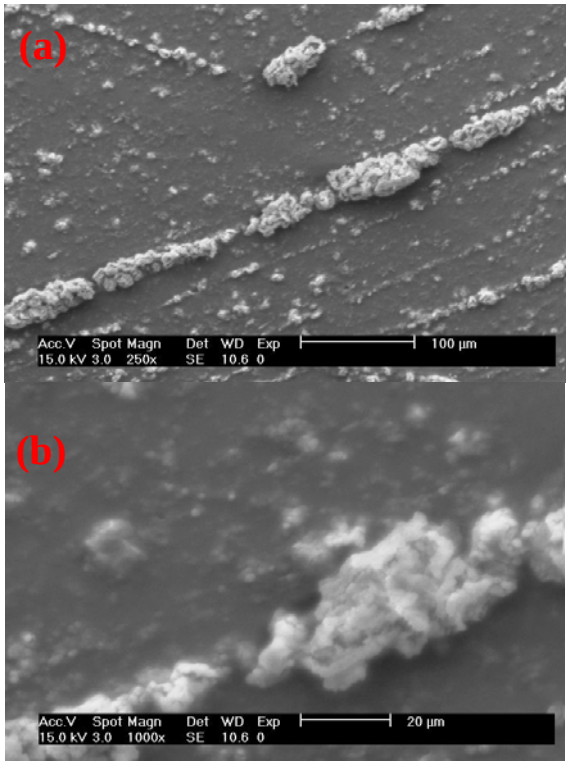


Figura 4. Imagen en SEM de SiO_2 /ACCM a 250 x (a) y 1000 x (b).

Los resultados por FTIR son mostrados en la figura 5, y corresponden a muestras de PSOH con 2% en peso de ACCM. En el espectro (a) se presentan Las señales características de la molécula de ACCM: 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/ACCM, donde se aprecia un recorrimiento de banda del grupo OH, producto de las interacciones PSOH/ACCM; en el gráfico (c) se presenta el espectro de PSOH, misma que presenta como grupos característicos, los CH (3025 cm^{-1}), CH_2 (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 el gráfico (d) se puede observar la presencia de los grupos característicos del poliestireno PS.

En la figura 5 se puede advertir de manera general la presencia de los grupos OH´s en el caso de los oligómeros sintetizados a partir del 2MeOH, así como también las señales características del ACCM. Ambas señales se integran en el espectro (b), dando como resultado una amplia integración entre grupos funcionales característicos.

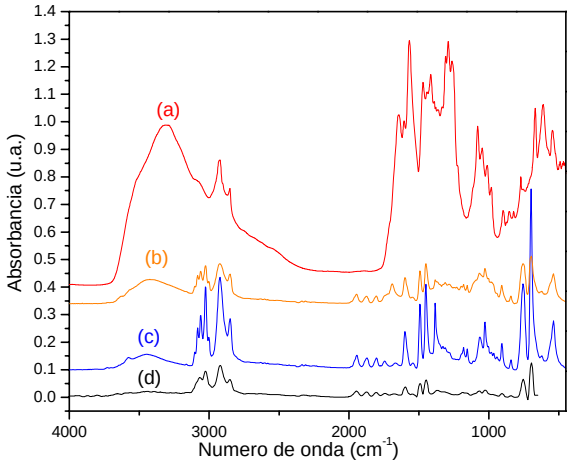


Figura 5. Espectroscopía en FTIR de ACCM (a), de PSOH/ACCM (b), PSOH (c) y PS (d).

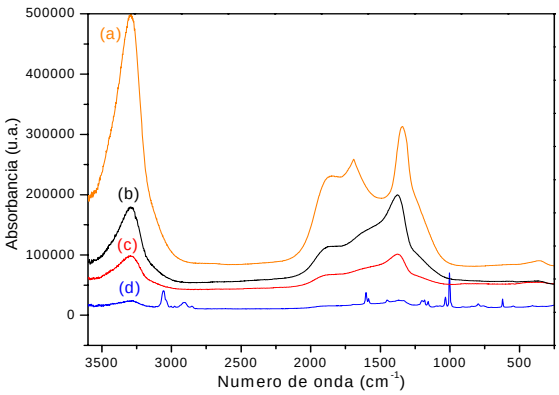


Figura 6. Espectroscopía RAMAN: (a) SiO_2/ACCM; (b) PSOH/ACCM; (c) ACCM y (d) PSOH.

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

4. CONCLUSIONES

Mediante observación directa y por microscopía óptica se pudo valorar que a concentraciones menores al 2% en peso de ACCM existía una amplia integración en los sistemas PSOH/ACCM y SiO_2/ACCM. Obteniéndose materiales transparentes y con colación homogénea. Esta característica analizada mediante FTIR, muestra que poliestirenos con terminación OH de bajo peso molecular tiene la posibilidad de interaccionar con ACCM. Esta situación también es evidente en el

caso del sistema SiO_2/ACCM analizada mediante espectroscopía RAMAN.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal que labora en el Centro de Investigaciones Avanzadas (CINVESTAV-Queretaro). Al Ing. Remedios Cisneros del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM-UMSNH).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kuehni R. G. 2004. “Color: An Introduction to Practice and Principles”. Editorial John Wiley & Sons, Inc. USA. p. 106.

[2] Rasimas J. P. and G. J. Blanchard. 1995. A Study of the Fluorescence and Reorientation Dynamics of Carminic Acid in Primary. Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan. Pp. 48824-1322.

[3] Rosen S.L.1993. "Fundamental Principles of Polymeric Materials". 2ª Edición. Editorial John Wiley & Sons, Inc.New York.

[4] Brinker C.J. & G.W. Scherer. 1990. “Sol-Gel science: The physics and Chemistry of sol-gel processing”. Editorial Academic Press, Inc. U.S.A. pp. 1-16, 235-280.

[5] Kricheldorf H.R. et al. 2005. “Handbook of polymer synthesis”. 2ª Edición. Editorial Marcel Dekker. U.S.A. pp. 73-150.

[6] Hinojosa N.I. 2006. “Obtención y caracterización de materiales híbridos a base de Quitosano-SiO_2”. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.

[7] Gutiérrrez O. 2007. Síntesis y estudio de estructuras inorgánicas-orgánicas a base de SiO_2-PS obtenidas mediante el proceso Sol-gel. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.