



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**ESTUDIO DE LA INTEGRACIÓN DE TANINOS EN EL SISTEMA
SiO₂-PHEMA-Ta PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN
COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO**

TESIS presentada por:

MAYRA AGUSTINA PANTOJA CASTRO

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. HORACIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CO-ASESOR:

DR. RAMIRO SALOMÓN VÁSQUEZ GARCÍA

RESUMEN

ESTUDIO DE LA INTEGRACIÓN DE TANINOS EN EL SISTEMA SiO₂-PHEMA-Ta PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO

Por:

Mayra Agustina Pantoja Castro

Agosto del 2009

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Horacio González Rodríguez

En este trabajo se sintetizó y caracterizó un recubrimiento orgánico-inorgánico a partir de dióxido de silicio (SiO₂), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) y taninos (Ta). Este material se propone como potencial inhibidor en la corrosión de los metales debido a que contiene taninos, los cuales poseen propiedades antioxidantes. Esta propiedad fue reforzada al integrar a los taninos en una matriz orgánica/inorgánica (SiO₂/PHEMA), la cual permite fijar a los taninos en el sustrato metálico a proteger.

Adicionalmente, se sintetizaron los sistemas PHEMA-Ta y SiO₂-Ta. El estudio de estos dos sistemas permitió explicar su comportamiento físico, químico, térmico y óptico. Finalmente en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta, se estudió el efecto de la concentración de taninos sobre sus propiedades. Para determinar las propiedades que presentaron los compuestos puros así como los sistemas sintetizados, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopía de infrarrojo (IR) y Raman, resonancia magnética nuclear de silicio y carbono (¹³C-RMN y ²⁹Si-RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétricos (TGA) así como microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM).

A partir de los análisis de IR y Raman, se encontraron los principales grupos funcionales presentes en los compuestos puros y los sistemas sintetizados. A través de los análisis de DSC y TGA, se determinaron sus propiedades térmicas, encontrándose que el SiO₂ imparte mayor estabilidad al material SiO₂-PHEMA-Ta comparada con la que se obtuvo en el polímero (PHEMA). Los análisis de RMN de ²⁹Si y ¹³C permitieron encontrar el entorno químico que presenta el átomo de

carbono y silicio así como el cambio que se origina en éste en los materiales formados por compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos resultados han mostrado que en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta, se presenta una integración química entre sus compuestos, la cual fue observada por SEM a través de superficies lisas y homogéneas, típicas de un material donde aparece una sola fase.

Por otra parte, se observó que la concentración de taninos y el tamaño de cadena polimérica del PHEMA, son dos factores importantes a considerar para que se pueda dar la interacción química entre los tres compuestos. Se encontró también por MO que a concentraciones de taninos de 20% en peso en el sistema PHEMA-Ta, se generan aglomerados de estos compuestos en la superficie del PHEMA, mientras que con pesos moleculares del PHEMA superiores a los 100 000, no se propicia la interacción intermolecular del polímero con el SiO₂ y los taninos. Mientras que con bajos pesos moleculares, alrededor de 27 000, así como concentraciones de taninos al 5% en peso, aumenta la interacción química en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta, lo anterior fue observado a través de los análisis de IR, SEM y térmicos (DSC/TGA).

Finalmente, el recubrimiento híbrido SiO₂-PHEMA-Ta empleando un PHEMA de bajo peso molecular y concentraciones de taninos del 5% en peso, fue aplicado en la superficie del cobre. El seguimiento del grado de avance de la corrosión en el metal, fue llevado a cabo mediante inspección visual tomándose fotos de estas placas. Este estudio así como el análisis de las caracterizaciones realizadas al recubrimiento SiO₂-PHEMA-Ta en las cuales se observa la integración de los compuestos químicos, sugieren que la aplicación del sistema SiO₂-PHEMA-Ta en forma de recubrimiento en el cobre, permite que el proceso de corrosión a nivel superficial en este metal sea más lento cuando éste se encuentra expuesto bajo condiciones atmosféricas.

ABSTRACT

DEDICATORIA:

A mis papás, por todo su amor y cariño, por ser mis pilares y apoyo, quienes sin escatimar esfuerzo me han ayudado en todo lo que han podido, y me han inculcado siempre el amor y la responsabilidad al trabajo con su ejemplo.

A mis hermanas por todo su afecto, comprensión y ayuda, por que juntas nos aventuramos en el barco misterioso de la vida, en donde me han enseñado que con perseverancia y paciencia siempre se llega a puerto seguro a pesar de las circunstancias.

A mis niños Bryan, Marian y Gael, por contagiarme siempre de sus risas y travesuras, enseñándome día a día la sencillez la vida.

Al equipo de siempre que me ha brindado en todo momento su apoyo incondicional y que se han transformado en amigos de vida: G. Janneth López, M. Guillermo Pedraza, Carlos A. Márquez y muy en especial a Francisco López.

A todos ustedes con mucho cariño

ÍNDICE

	Pá gina
RESUMEN	<i>iii</i>
ABSTRACT	<i>iv</i>
DEDICATORIA	<i>v</i>
RELACIÓN DE TABLAS	<i>ix</i>
RELACIÓN DE FIGURAS	<i>ix</i>
NOMENCLATURA	<i>x</i>
AGRADECIMIENTOS	<i>xiii</i>
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo general	2
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación	3
1.4 Alcance	4
1.4 Hipótesis	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Materiales híbridos	5
2.2 Aplicaciones generales de los materiales híbridos	7

2.3	El estudio de un híbrido particular: Acrilato-óxidos inorgánicos	8
2.4	Polímeros orgánicos	10
	2.4.1 Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA)	10
	2.4.2 Taninos (Ta)	12
2.5	Polímeros inorgánicos	14
	2.5.1 Dióxido de silicio (SiO ₂)	14
	2.5.2 Teoría de la técnica del sol-gel	15
	2.5.3 Reacciones involucradas en el proceso sol-gel	17
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		19
3.1	Solventes y reactivos	19
	3.1.1 Solventes	19
	3.1.2 Reactivos	20
3.2	Reducción de tamaño de los taninos	22
3.3	Etapa de síntesis	22
	3.3.1 Síntesis del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA)	22
	3.3.2 Síntesis del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular (PHEMAOH)	23
	3.3.3 Proceso de purificado, secado y molido del polímero	24
	3.3.4 Etapa de síntesis del dióxido de silicio (SiO ₂)	24
3.4	Etapa de síntesis de los sistemas PHEMA-Ta, SiO ₂ -Ta y SiO ₂ -PHEMA-Ta	26
	3.4.1 Síntesis del sistema PHEMA-Ta	26
	3.4.2 Síntesis del sistema SiO ₂ -Ta	26
	3.4.3 Síntesis del sistema SiO ₂ -PHEMA-Ta	27
3.5	Preparación y limpieza de los sustratos	27
3.6	Proceso de recubrimiento	28
3.7	Técnicas de caracterización	28

3.7.1	Determinación de peso molecular promedio	29
3.7.2	Microscopía óptica	29
3.7.3	Espectroscopía infrarroja (IR)	30
3.7.4	Espectroscopía Raman	31
3.7.5	Resonancia magnética nuclear	32
3.7.6	Determinación de propiedades térmicas	33
3.7.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		36
4.1	Secuencia de la investigación desarrollada	36
4.2	Caracterización del PHEMA	39
4.2.1	Análisis de IR del PHEMA	40
4.3	Caracterización de los taninos	41
4.3.1	Análisis de IR y Raman de los taninos	42
4.3.2	Análisis térmicos (TGA) de los taninos	44
4.4	Caracterización del SiO ₂	44
4.4.1	Análisis de IR y Raman del SiO ₂	45
4.5	Caracterización del sistema PHEMA-Ta	47
4.5.1	Análisis de MO del sistema PHEMA-Ta	47
4.5.2	Análisis de IR del sistema PHEMA-Ta	49
4.5.3	Discusión de resultados del sistema PHEMA-Ta	50
4.6	Caracterización del PHEMAOH	52
4.6.1	Análisis de IR y Raman del PHEMAOH	53
4.6.2	Análisis térmicos (DSC y TGA) del PHEMAOH	56
4.6.2.1	Análisis de DSC del PHEMAOH	56
4.6.2.2	Análisis de TGA del PHEMAOH	57
4.7	Caracterización del sistema PHEMAOH-Ta	59
4.7.1	Análisis de IR del sistema PHEMAOH-Ta	59

4.8	Caracterización del sistema SiO ₂ -Ta	60
4.8.1	Análisis de IR del sistema SiO ₂ -Ta	61
4.9	Caracterización del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	62
4.9.1	Análisis de IR del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	62
4.9.2	Análisis de espectroscopía Raman del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	64
4.9.3	Análisis térmicos del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	65
4.9.3.1	Análisis de DSC del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	65
4.9.3.2	Análisis de TGA del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	67
4.9.4	Análisis de microscopía electrónica de barrido del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	68
4.9.5	Aplicación del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta como recubrimiento	70
4.10	Discusión general	71
	CONCLUSIONES	75
	RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	77
	BIBLIOGRAFÍA	78
	APÉNDICES	83
	Apéndice A Tipos de enlaces químicos en las moléculas	83
	Apéndice B Análisis de GPC de compuestos orgánicos	86
	Apéndice C Análisis de ¹³ C-RMN y ²⁹ Si-RMN	88
	Apéndice D Modelo de enlaces químicos en el PHEMA	93

RELACIÓN DE TABLAS		Página
4.1	Señales características de IR del PHEMA (Hajjí P. y col., 1999)	41
4.2	Señales características de IR de los taninos (Socrates George, 2001)	43
4.3	Señales características de IR del SiO ₂ (González H. J. y col., 2000)	46
4.4	Señales características de IR del PHEMA y PHEMAOH (Hajjí P. y col., 1999)	54

RELACIÓN DE FIGURAS		Página
2.1	Estructura química del PHEMA	11
2.2	Estructura química de una proantocianidina (taninos condensados)	13
2.3	SiO ₂ en fase cristalina (a), estado amorfo (b)	15
2.4	Productos del proceso sol-gel	16
3.1	Taninos en polvo	22
3.2	Esquema de reacción para obtener el PHEMA	23
3.3	PHEMA en estado sólido	23
3.4	Esquema de reacción para obtener el PHEMAOH	24
3.5	Proceso general de sol-gel	25
3.6	Esquema de reacción para obtener el SiO ₂	25

3.7	SiO ₂ en estado sólido	26
4.1	Diagrama de flujo de la secuencia de caracterización	37
4.2	Espectro de IR del PHEMA	40
4.3	Espectro de IR de los taninos y ácido tánico	42
4.4	Termograma de TGA de los taninos	44
4.5	Espectro de IR del SiO ₂	45
4.6	Espectro Raman del SiO ₂	47
4.7	MO del sistema PHEMA-Ta al 20% y 5% en peso de taninos	48
4.8	Espectro de IR del sistema PHEMA-Ta	49
4.9	Espectro de IR PHEMAOH y PHEMA	53
4.10	Espectro Raman del PHEMAOH y PHEMA	55
4.11	Termograma de DSC del PHEMAOH y PHEMA	57
4.12	Termograma de TGA del PHEMAOH y PHEMA	58
4.13	Espectro de IR del sistema PHEMAOH-Ta	60
4.14	Espectro de IR del sistema SiO ₂ -Ta	61
4.15	Espectro de IR del sistema SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	63
4.16	Espectro Raman de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	64
4.17	Termograma de DSC del PHEMAOH y de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	66
4.18	Termograma de TGA del PHEMAOH, taninos y de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	68
4.19	SEM del PHEMAOH-Ta y SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	69
4.20	Fotografías de placas recubiertas con SiO ₂ -PHEMA-Ta y sin recubrir	71
4.21	Posible modelo de interacción química del sistema SiO ₂ -PHEMA-Ta	73
A1	Representación esquemática de enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares	85
B1	Curva de distribución de pesos moleculares promedio del PHEMA	86

B2	Curva de distribución de pesos moleculares promedio del PHEMAOH	86
B3	Curva de distribución de pesos moleculares promedio de los taninos	87
C1	Identificación de los átomos de carbono del PHEMAOH en análisis de ^{13}C -RMN	88
C2	Espectro de ^{13}C -RMN del PHEMAOH y del sistema SiO_2 -PHEMAOH	89
C3	Grado de condensación del átomo de silicio en el espectro de ^{29}Si -RMN	90
C4	Espectro de ^{29}Si -RMN del SiO_2 y del sistema SiO_2 -PHEMAOH	91
D1	Representación esquemática de enlaces intramoleculares en el PHEMA	93
D2	Representación esquemática de la estructura química del PHEMA	94

NOMENCLATURA

2-MeOH	2-Mercaptano etanol
AIBN	2-2 azo-bisisobutoronitrilo
Al	Aluminio
arom	Grupo aromático
°C	Grados centígrados
Ce	Cerio
cm	Centímetro
Co	Cobalto
co	Copolímero
CO	Grupo carbonilo
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono-13
Da	Daltons
DCS	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de pérdida de peso en un análisis termogravimétrico
EtOH	Alcohol etílico
Ev	Electrón-volt
G	Energía libre de Gibbs
g	Gramo
gmol	Gramo-mol
GPC	Cromatografía de permeación en gel
H	Hidrógeno
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
HNO ₃	Ácido nítrico
IR	Espectroscopía de infrarrojo
Mo	Molibdeno
MO	Microscopía óptica
MeOH	Alcohol metílico
mm	Milímetro
M _w	Peso molecular promedio en peso
nm	Nanómetro
O	Oxígeno
OH	Grupo hidroxilo
OH's	Grupos hidroxilo

PbSe	Selenuro de plomo
pH	Potencial de hidrógeno
PHEMA	Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de alto peso molecular
PHEMA-Ta	Sistema poli (metacrilato de 2-hidroxietilo)-taninos
PHEMAOH	Poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular
PHEMAOH-Ta	Sistema poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular-taninos
PMMA	Poli (metacrilato de metilo)
ppm	Partes por millón
PU	Poliuretanos
Q ⁿ	Representación de un átomo de silicio con diferentes grados de condensación
Q ¹	Representación de un átomo de silicio con un enlace siloxano
Q ²	Representación de un átomo de silicio con dos enlaces siloxanos
Q ³	Representación de un átomo de silicio con tres enlaces siloxanos
Q ⁴	Representación de un átomo de silicio con cuatro enlaces siloxanos
rpm	Revoluciones por minuto
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
SH	Grupo funcional de los mercaptanos
Si	Silicio
Si-OH	Grupos silanol
Si-OH's	Grupos silanoles
Si-O-Si	Grupo siloxano
²⁹ Si-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de silicio
SiO ₂	Dióxido de silicio
SiO ₂ -PHEMAOH	Sistema dióxido de silicio-poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular
SiO ₂ -PHEMAOH-Ta	Sistema dióxido de silicio-poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular-taninos
SiO ₂ -Ta	Sistema dióxido de silicio-taninos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Sn	Estaño
RMN	Resonancia magnética nuclear

Ta	Taninos
TEOS	Tetraetilortosilicato
TiO ₂	Dióxido de titanio
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
Ti	Titanio
Tm	Temperatura de fusión
TMOS	Tetrametoxisilano
μm	Micrómetro
V	Vanadio
W	Tungsteno
X	Representación de un elemento electronegativo
ZrO ₂	Dióxido de zirconio

Letras griegas

μ	Micro
v	Tensión simétrica
v _a	Tensión asimétrica
δ	Tensión de deformación
δ ⁺	Carga parcial positiva
δ ⁻	Carga parcial negativa
ω	Vibración de balanceo

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Michoacana, lugar en donde he adquirido los pilares básicos de mi formación.

A todos mis maestros de la Facultad de Ingeniería química de la UMSNH, así como de la División de Estudios de Posgrado de esta facultad, por ser una parte esencial en mi formación tanto de índole académica como personal.

A mi asesor el Dr. Horacio González Rodríguez, gracias por ser nuevamente mi guía para la realización de un trabajo de esta naturaleza, el cual con su ayuda y valiosas observaciones he podido concluir una vez más a tiempo. Gracias por todas sus enseñanzas, valiosos consejos y sobre todo por el apoyo incondicional que siempre me ha brindado. Sin duda alguna me ha enseñado que el aprendizaje no es un fin sino un estímulo para mejorar día a día mostrándome un camino a seguir con su ejemplo.

Al Dr. R. Salomón Vásquez García, colaborador y guía importante en este proyecto de investigación, gracias por su ayuda y enseñanzas con las cuales ha sido posible enriquecer este trabajo.

A la Dra. Nelly Flores Ramírez y M. C. Fabiola Bucio Pedraza de la Facultad de la Tecnología de la Madera de la UMSNH por su valiosa ayuda, observaciones y comentarios sobre la caracterización de los materiales obtenidos, así como por la aportación de los taninos.

A todos los miembros de la mesa sinodal por todas las observaciones y aportaciones realizadas a este trabajo, las cuales han sido muy importantes para enriquecerlo.

Al Dr. Gabriel Luna Barcenas del Centro de Investigación del Instituto Politécnico Unidad-Querétaro (Cinvestav) por el apoyo técnico otorgado para la caracterización previa de mis materiales.

Al Instituto de Investigaciones en Metalurgia de la UMSNH, así como al Dr. Juan Zarate Medina y a la maestra Ma. Remedios Cisneros Magaña de este instituto, por su valiosa ayuda para realizar los análisis de espectroscopía de infrarrojo. Así mismo quiero agradecer, al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde de este Instituto, por su ayuda y asesoría para la preparación de los sustratos metálicos.

Al Dr. Jorge Antonio González Sánchez del Centro de Investigación de Corrosión (CICORR) de la Universidad de Campeche, por toda la asesoría y facilidades otorgadas para realizar la estancia en el CICORR, en donde aprendí sin duda alguna un poco más sobre los procesos de corrosión.

Al Dr. Atilano Gutiérrez Castillo de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAM-I) por toda su asesoría y ayuda para realizar las caracterizaciones por Resonancia Magnética Nuclear.

Al Instituto de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de México (IIM-UNAM) así como al M.C. Salvador López Salgado y al Ing. José de Jesús Camacho de este instituto, por su valiosa colaboración y apoyo total para realizar las caracterizaciones por GPC.

Al Ing. Yuri Castro R, por toda su ayuda y disposición para realizar las caracterizaciones por espectroscopía Raman.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Gobierno del Estado de Michoacán (COECYT), por el apoyo económico otorgado a través de la convocatoria COECYT 2009: Investigación Aplicada a Sectores Estratégicos para el Desarrollo.

*A la Coordinación de la Investigación Científica (CIC) de la UMSNH-
proyecto 20.3 por el apoyo económico otorgado.*

*A todos mis amigos y compañeros de la Facultad de Ingeniería Química de
la UMSNH con los que he compartido emociones, travesuras, experiencias de la
vida, momentos gratos y memorables.*

*A todos mis amigos y compañeros de la Maestría, en particular a Lily,
Brenda, Gaby, Lulú, Luz, Lydía, Julián, Andrés, Oscar, Apolo, Rigo, Raúl,
Francisco y Daniel por compartir gratos momentos y experiencias inolvidables
en esta etapa de formación.*

*Una vez más a todas aquellas personas que han aportado algo en mi vida y
en la realización de esta tesis.*

A todos ustedes muchas gracias

Tengamos un ideal. Amémoslo, cultivémoslo. Preparémonos para obtenerlo y tarde o temprano, si tenemos constancia, y un corazón entusiasta DIOS suscitara una circunstancia tal vez imprevista y que parecía poco probable, que hará explotar la chispa de la gran ocasión. Y obtendremos nuestro ideal.

S. Juan Bosco

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se plantea el problema a tratar, los objetivos que se persiguen, la justificación, el alcance así como la hipótesis de la cual parte el presente trabajo.

1.1 Generalidades

Un material híbrido orgánico-inorgánico, es aquel material que se encuentra formado por dos o más compuestos, de los cuales uno de ellos actúa como matriz. En este tipo de materiales se busca reforzar y complementar las propiedades que presentan por separado los compuestos orgánicos e inorgánicos.

En este sentido el estudio de los materiales híbridos se ha incrementado en los últimos años debido a las múltiples combinaciones de compuestos que se pueden realizar, obteniendo una diversidad de aplicaciones que van desde materiales bioactivos, sensores químicos-bioquímicos, liberadores de fármacos hasta materiales optoelectrónicos, recubrimientos de vidrios y metales, entre otros (Schottner G., 2001; Prashantha K. y col. 2006).

Se tienen estudios que señalan que los materiales híbridos formados a partir de alcóxidos metálicos y polímeros acrílicos tales como dióxido de silicio-polimetacrilato de 2-hidroxietilo (SiO_2 -PHEMA), pueden presentar aplicaciones como materiales para biomedicina, biocerámicos así como recubrimientos de vidrios y metales (Hajji P. y col., 1999).

En el material SiO_2 -PHEMA, el PHEMA, el cual es un polímero orgánico suave y flexible, usado en la biomedicina principalmente por su propiedad para formar hidrogeles, aporta principalmente flexibilidad y resistencia al impacto; mientras que el SiO_2 , el cual es un compuesto utilizado para formar materiales híbridos proporciona propiedades de dureza y resistencia a altas temperaturas. Además, la reacción de sol-gel de este compuesto procede en forma lenta, siendo más fácil de controlar, lo cual permite obtener geles transparentes con superficies homogéneas y lisas (Yano S. y col., 1998; Ling X. J. y col., 2002).

Adicionalmente, se ha encontrado en algunos trabajos que compuestos como los taninos, los cuales provienen de los árboles, presentan propiedades curativas así

como antioxidantes (Haslam E., 1981; Matamala G. y col., 1994). Esta última propiedad le confiere una alta afinidad por los radicales libres, los cuales son los principales agentes que causan la corrosión.

Por lo tanto, resulta interesante el estudio y empleo de taninos en el sistema SiO₂-PHEMA para prevenir la corrosión en los metales, ya que el fenómeno de la corrosión es responsable en gran medida del deterioro que sufre un material (habitualmente un metal) en sus propiedades debido a una reacción con el medio que lo rodea, lo cual origina grandes pérdidas anuales en la economía mundial (Matamala G. y col., 1994; Haslam E., 1998).

Debido a que los taninos no pueden ser aplicados directamente sobre la superficie metálica, ya que estos tienden a ser removidos fácilmente de ésta, se ha buscado reforzar esta propiedad al integrar a los taninos en una matriz, la cual puede ser de carácter orgánico/inorgánico. Por lo tanto, los taninos en el recubrimiento SiO₂-PHEMA-Ta pueden aportar principalmente esta capacidad anticorrosiva a los metales.

Por lo tanto, en este trabajo se sintetizará y caracterizará un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico a partir de dióxido de silicio-poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)-taninos (SiO₂-PHEMA-Ta) aplicado al cobre para inhibir la corrosión de este metal. Adicionalmente, se sintetizarán los sistemas PHEMA-Ta y SiO₂-Ta para estudiar las interacciones químicas que presentan los taninos con cada uno de estos compuestos. El estudio de estos sistemas permitirá explicar el comportamiento que presenta el sistema SiO₂-PHEMA-Ta.

Finalmente, se analizará el grado de protección de la corrosión que se puede obtener en placas de cobre expuestas al medio ambiente y recubiertas por el material SiO₂-PHEMA-Ta. Adicionalmente, se realizará un análisis comparativo entre placas de cobre recubiertas por SiO₂-PHEMA-Ta y sin recubrir expuestas a las mismas condiciones ambientales.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Analizar el comportamiento químico, físico, térmico y óptico de un material híbrido orgánico-inorgánico, sintetizado a partir de dióxido de silicio-poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)-taninos como medio de protección anticorrosivo del cobre.

1.2.2 Objetivos específicos

- ❑ Analizar mediante IR el efecto de la concentración de taninos en los sistemas PHEMA-Ta y SiO₂-Ta.
- ❑ Determinar los grupos funcionales, morfología y propiedades térmicas de los sistemas PHEMA-Ta, SiO₂-Ta y SiO₂-PHEMA-Ta empleando técnicas espectroscópicas (IR, RAMAN, C¹³-RMN y Si²⁹-RMN), microscópicas (MO y SEM) así como térmicas (TGA y DSC).
- ❑ Aplicar el recubrimiento híbrido SiO₂-PHEMA-Ta en placas de cobre para estudiar el grado de inhibición de la corrosión que se alcanza en estas placas cuando el metal se encuentra expuesto a condiciones ambientales.

1.3 Justificación

La preparación y estudio de materiales híbridos que se caracterizan por la integración de compuestos orgánicos con redes inorgánicas, es un campo de investigación que se ha ido expandiendo rápidamente, ya que estos nuevos materiales híbridos considerados como materiales de avanzada innovación, prometen nuevas aplicaciones en distintos campos, potenciadas por sus propiedades físicas, ópticas, mecánicas entre otras.

Este tipo de materiales pueden ser empleados como recubrimientos; particularmente para prevenir la corrosión de los metales.

La importancia de los estudios de la corrosión así como la forma de inhibirla se encuentra sustentada en los siguientes elementos:

- a) La economía, debido a que la corrosión constituye una de las pérdidas económicas más grandes que puede sufrir cualquier industria.
- b) Ciencia básica, el estudio de un nuevo recubrimiento orgánico-inorgánico que puede ser aplicado a sustratos metálicos para inhibir la corrosión de los mismos.

Además, se cuenta con estudios que indican que los taninos, los cuales son compuestos polifenólicos provenientes de las plantas, poseen una alta actividad antioxidante. Por lo tanto, lo anterior hace interesante el estudio de un recubrimiento orgánico-inorgánico que contenga taninos y que pueda ser aplicado para inhibir la corrosión de los metales, en este caso del cobre.

Adicionalmente, la incorporación de taninos en este material, permitirá que éstos no puedan ser removidos con facilidad de la superficie metálica, desventaja

que presentan estos compuestos cuando son aplicados directamente sobre el metal a proteger.

En este trabajo, se sintetizará y caracterizará un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico a partir de dióxido de silicio-polimetacrilato de 2-hidroxietilotaninos (SiO_2 -PHEMA-Ta). Por otra parte, este estudio permitirá explicar el comportamiento de los sistemas PHEMA-Ta, SiO_2 -Ta y SiO_2 -PHEMA-Ta, de los cuales no se cuenta con estudios previos. Así mismo, se estudiará el efecto que causa la concentración de taninos en cada uno de estos sistemas.

1.4 Alcance

En este proyecto, se propone sintetizar y caracterizar un material orgánico-inorgánico que contenga taninos que pueda ser aplicado como recubrimiento para inhibir la corrosión del cobre, así como estudiar las interacciones intra e intermoleculares que presentan los taninos con el PHEMA y SiO_2 en el recubrimiento SiO_2 -PHEMA-Ta.

1.5 Hipótesis

En la síntesis del material híbrido SiO_2 -PHEMA-Ta, se espera que los tres compuestos que lo forman, se integren químicamente entre sí a través de enlaces covalentes e interacciones secundarias tales como puentes de hidrógeno, lo cual permita que este material pueda tener aplicación principalmente como recubrimiento anticorrosivo en un sustrato metálico (cobre).

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace una breve descripción de la importancia que tiene la síntesis y el estudio de los materiales, particularmente de los materiales híbridos, de los cuales se presentan ejemplos, propiedades y aplicaciones que se les puede dar. Dentro de las que se encuentran el empleo de estos materiales como recubrimientos, los cuales han sido utilizados para proteger a los metales de la corrosión. Por otra parte, se presenta el estudio de un material orgánico-inorgánico que puede ser utilizado principalmente para este fin.

Posteriormente se hace una referencia general a los polímeros orgánicos, entre los que se encuentran el PHEMA y los taninos, de los cuales se presentan las características y propiedades más importantes que poseen. Siguiendo con este estudio, se presenta también una breve descripción de los compuestos inorgánicos, así como las características y propiedades del SiO_2 . Finalmente, en este capítulo se describe la técnica del sol-gel mediante la cual se genera la fracción inorgánica (SiO_2).

2.1 Materiales híbridos

La síntesis, caracterización y aplicación de los materiales híbridos se ha convertido en un área de rápida expansión sobre todo en la ciencia de los materiales, en donde su estudio se ha intensificado en los últimos años (Judeinstein P. y Sánchez C., 1996; Ling X. J. y col., 2002).

Los materiales híbridos se encuentran constituidos a partir de compuestos orgánicos e inorgánicos, de los cuales uno de ellos se encuentra en mayor proporción con respecto al otro, denominándosele matriz. Desde un punto de vista químico, se puede distinguir entre muchos caminos para formar este tipo de materiales, uno de ellos es a partir de las interacciones entre la fracción orgánica que proviene de los polímeros y la fracción inorgánica de los alcóxidos metálicos, dividiéndose en tres clases principalmente (Judeinstein P. y Sánchez C., 1996).

Clase 1. Esta clasificación ha sido particularmente asignada a los híbridos, en los cuales los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran enlazados fuertemente a través de enlaces químicos covalentes o iónicos. Este tipo de

materiales se obtienen al mezclar los precursores de los alcóxidos metálicos y monómeros de los polímeros para posteriormente llevar a cabo al mismo tiempo la reacción de polimerización y la del sol-gel (Sánchez C. y Ribot F., 1994; Judeinstein P. y Sánchez C., 1996).

Clase 2. Formada por biocompositos producidos por el proceso de biomineralización, la fase inorgánica se encuentra regularmente y altamente organizada, creciendo *in situ* en la matriz polimérica orgánica bajo condiciones suaves de reacción. En la actualidad, los procesos de biomineralización presentan pasos difíciles de reacción para llevarse a cabo en sistemas de modelos artificiales, aunque se han realizado esfuerzos para producirlos (Yano S. y col., 1998).

Clase 3. En esta clasificación se encuentran los materiales híbridos, en los cuales las moléculas orgánicas, oligómeros, pre-polímeros o polímeros de bajo peso molecular son incorporados a una matriz inorgánica. Ambos compuestos intercambian principalmente enlaces de tipo de Van der Waals, de puente de hidrógeno o interacciones iónicas. En el apéndice A se presenta una descripción general de este tipo de enlaces químicos (Schubert U. y col, 1995). De esta última clasificación, la característica más importante se basa en que las moléculas orgánicas deben estar lo más dispersas posibles en todo el material, consiguiéndose así una distribución homogénea a nivel molecular en la matriz.

A mediados de los años 80's se presentó un gran interés para obtener materiales híbridos a partir de la técnica del sol-gel, mediante la cual es posible incorporar polímeros orgánicos a la red inorgánica durante la condensación parcial de la reacción del sol-gel.

La técnica del sol-gel ha sido empleada principalmente para obtener materiales inorgánicos; sin embargo, existen otras técnicas que tienen como base la formación de óxidos, tales como la co-precipitación, pirólisis, liofilizado, mezclado directo de partículas de sílice con polímeros, entre otras; a través de las cuales es posible generar también materiales híbridos (Huang S. y col., 2005).

La técnica del sol-gel presenta muchas ventajas sobre las técnicas anteriormente señaladas, como es el hecho de que se puede llevar a cabo bajo condiciones de reacción próximas a la ambiente, emplea precursores y solventes menos tóxicos, genera estructuras químicas de un tamaño controlado, así como de diferentes formas, además de que se pueden obtener productos de alta calidad y pureza (Sánchez C. y Ribot F., 1994; Ling X. J. y col., 2002).

La química del sol-gel se encuentra basada en la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos $M(OR)_x$, donde M, representa a un metal, por ejemplo Si, Sn, Ti, Al, Mo, V, W, Ce, entre otros. La siguiente secuencia de reactividad es usualmente encontrada: $Si(OR)_4 \ll Sn(OR)_4 = Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4 = Ce(OR)_4$.

Debido a que los alcóxidos de silicio son muy poco reactivos, la reacción de sol-gel de este compuesto procede de forma lenta, siendo más fácil de controlar, lo cual permite generar geles transparentes. También es más fácil la copolimerización del $Sn(OR)_4$ con otros alcóxidos alquil substituidos de silicio, así como con otros compuestos que presenten en su estructura química grupos funcionales afines (Yoldas B. E., 1982; Mackenzie J. D. y col., 2003).

El SiO_2 es obtenido principalmente de los precursores tetrametil ortosilanos (TMOS: $Si(OCH_3)_4$) y tetraetil ortosilicatos (TEOS: $Si(OCH_2CH_3)_4$), este último compuesto es uno de los precursores más empleados para generar materiales híbridos debido a su baja toxicidad.

2.2 Aplicaciones generales de los materiales híbridos

Los materiales híbridos presentan una gran variedad de potenciales aplicaciones, dentro de las que destacan como materiales bioactivos (Matejka y col., 2000; Constantini y col., 2006) y sensores químicos-bioquímicos (Reetz M. T., 1997; Ohtsuki C. y col., 2002).

Este tipo de materiales han sido considerados también como una nueva clase de materiales optoelectrónicos, ya que pueden ser aplicados a varias áreas de la optoelectrónica incluyendo recubrimientos ópticos (Schmith H. y Philipp G. J., 1984), películas de alto índice de refracción (Chen W. C. y col., 1999; Chang C. C. y Chen W. C., 2001), lentes de contacto (Schmith H. y Philipp G. J., 1984), transistores de película delgada (Lee T. W. y col., 2001), diodos emisores de luz (Lee T. W. y col., 2001; Tang J. y col., 2001) y celdas solares (Huynh W. U. y col., 2002).

También se tienen estudios que indican que los materiales híbridos pueden ser empleados en vidrios y metales como recubrimientos, en donde pueden presentar más de una de las siguientes propiedades: antiempañado (Judeinstein P. y Sánchez C., 1996), resistencia a la abrasión (Kasemann R. y Schmidt H., 1994; Wen J. y Wilkes G. L., 1996), repelencia al polvo y a la suciedad (Kasemann R. y Schmidt H., 1994), películas antiestáticas (Schottner G., 2001), además de que pueden presentar un carácter hidrófilico e hidrófobico (Mackenzie J. D., 2003).

En el caso de los metales, este tipo de materiales en forma de recubrimientos son apropiados para la protección de la corrosión de la superficie metálica (Kasemann R. y Schmidt H., 1994; Schottner G., 2001; Chou T. P. y col., 2001). Además de que confieren propiedades ópticas interesantes a la superficie del material recubierto dando lugar a propiedades reflectantes, luminiscentes, termocrómicas, fotocromáticas y electrocromáticas (Biteau J. y col., 1998; Chang C. C. y Chen W. C., 2001).

Por otra parte, desde hace muchos años los recubrimientos híbridos representan una alternativa para inhibir la corrosión de metales tales como aceros, aceros al carbón, aceros galvanizados, hierro, así como aleaciones de aluminio (Conde A., y col., 2002; Latella B. A., y col., 2003). También es conocido que el cobre y las aleaciones de este metal, exhiben moderadas estabilidades bajo condiciones atmosféricas, por lo que el uso de este tipo de recubrimientos pueden prolongar su vida útil otorgando además una mejor apariencia al metal (Mikhailovskii Y. N., 1989; Demidov A. I., 2007).

2.3 El estudio de un híbrido particular: Acrilatos-óxidos inorgánicos

A partir de la versatilidad de las aplicaciones que se le puede dar a los materiales híbridos, se han generado diversas investigaciones sobre este tipo de materiales, entre las que se pueden mencionar los trabajos derivados de los híbridos provenientes de acrilatos-óxidos inorgánicos. Los acrilatos más utilizados han sido el PMMA y el PHEMA, mientras que de los óxidos inorgánicos se cuenta con el SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 .

El sistema PHEMA- SiO_2 ha sido objeto de estudio en algunos trabajos por las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas que puede presentar (Ling X. J. y col., 2002; Li S. y col., en el 2007).

Este sistema ha sido empleado para fines médicos. Algunos trabajos han estudiado la compatibilidad de este sistema mediante una suspensión de silica coloidal con el monómero de HEMA. Además este sistema ha sido estudiado ya que se encontró que este material puede ser empleado como anclaje bioactivo para prótesis de huesos (R. Costa R. y col., 2005; Liu Y. L. y col., 2005; Luciani G. y col., en el 2008).

Cabe mencionar que se han encontrado también algunos estudios dedicados a la preparación de materiales compósitos basados en PHEMA, o bien copolímeros

de éste mezclados con precursores inorgánicos tales como TMOS o TEOS a través del proceso sol-gel (Chen W. C. y col., 1999; Ling X. J. y col., 2002; Prashantha K. y col., en el 2006).

De acuerdo a los trabajos revisados que han utilizado PHEMA y algún alcóxido metálico tales como el SiO_2 , el tipo de unión que se reporta principalmente entre estos compuestos, se lleva a cabo a través de enlaces covalentes y puentes de hidrógeno entre los grupos OH's de la molécula del PHEMA y SiO_2 . En este último compuesto, los grupos OH's se encuentran como grupos silanoles (SiOH) que se forman durante la reacción de condensación en el proceso sol-gel (Yano S. y col., 1998; Ling X. J. y col., 2002).

Hasta ahora se ha mostrado el estudio de materiales híbridos formados por dos materiales, uno orgánico (PHEMA) y otro inorgánico (SiO_2), sin embargo, en este tipo de materiales es posible incorporar otros compuestos, tales como los taninos. La incorporación de taninos en este tipo de materiales permite prolongar su vida útil ya que se evita que éstos sean removidos más fácilmente de los sustratos metálicos, lo cual no se lleva a cabo cuando se aplican en forma individual.

Debido a que los taninos poseen en su estructura grupos hidroxilos (OH's), este tipo de compuestos pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno con otros compuestos que contengan este tipo de grupos funcionales, tales como el SiO_2 y PHEMA. Por lo tanto, la incorporación de taninos en la matriz PHEMA/ SiO_2 resulta ser un caso de estudio interesante, ya que se ha encontrado que los taninos poseen propiedades antioxidantes, las cuales permiten que estos compuestos puedan ser usados como inhibidores de la corrosión de los metales.

Se tienen diversos trabajos que señalan que los taninos poseen propiedades antioxidantes, en los cuales se ha estudiado el uso de taninos extraídos de algunas especies vegetales tales como el pino contra el daño que originan las radiaciones ultravioleta así mismo estos compuestos han sido utilizados como primer recubrimiento en el acero (Matamala G. y col., en 1994; González L. R., en 1996).

Por otra parte, una empresa de origen chileno llamada NOX PRIMER sintetizó un producto a base de taninos de corteza de pino, encontrándose que estos constituyen un excelente inhibidor de la corrosión del acero (Nox primer, 2000).

El efecto antioxidante de los polifenoles (taninos), es atribuido por su acción quelante sobre los metales de transición o por el atrapamiento de radicales libres mediante la formación de estructuras menos reactivas (González F. y col., 2001).

Debido a que en este trabajo, se sintetizó un material a partir de dos compuestos orgánicos (PHEMA y taninos) y uno inorgánico (SiO_2), vale la pena presentar una breve descripción de estos compuestos en forma separada.

2.4 Polímeros orgánicos

Los polímeros orgánicos son compuestos químicos, naturales o sintéticos que se encuentran formados por unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una muy buena resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen entre sí, dentro de las propiedades mecánicas que exhiben estos materiales se encuentran: la resistencia, elongación, módulo y dureza.

Estos compuestos poseen propiedades ópticas como: fotoconductividad, electrocromismo, fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia), electroluminiscencia, efecto fotoeléctrico, efectos ópticos no lineales y fotorefractividad. Además, poseen propiedades aislantes para evitar cargas estáticas en aplicaciones donde este tipo de materiales sean requeridos.

2.4.1 Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA)

El PHEMA es un material biocompatible, no tóxico, que no ocasiona irritación a la piel cuando se establece contacto directo con él, además de que es comercialmente importante como hidrogel. Este polímero fue propuesto en 1960 para fines biomédicos y continúa siendo un material empleado para estos propósitos. Este compuesto es usado en prótesis oftálmicas (lentes de contacto e intraoculares), vasculares y en discos intervertebrales. Además, puede fungir como cemento para estabilizar implantes, injertos sintéticos para la reparación de cartílago, para reemplazar tejido suave, como liberador de fármacos o biomoléculas y se ha utilizado también como parte constituyente de membranas para hacer hemodiálisis, entre otros (Kon M. y De Visser A., 1981; Chirila T. V., y col., 1993).

Particularmente, el estudio del PHEMA es una interesante elección debido a que presenta buenas propiedades mecánicas, una estabilidad térmica moderada, además de que tiene la propiedad de formar hidrogeles.

El PHEMA forma parte de la familia de los poliacrilatos, los cuales constituyen un grupo variado de polímeros, tanto por sus propiedades como por sus

aplicaciones. Este tipo de compuestos presentan una constitución común $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR})-$, en donde es posible modificar el grupo R por otro elemento químico o bien por un grupo funcional, modificando con esto las propiedades en este tipo de polímeros. Lo anterior permite generar desde plásticos termoestables para laminado, hasta hidrogeles que se hinchan cuando entran en contacto con el agua.

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional que pueden ser de origen natural o sintético, los cuales se hinchan cuando entran en contacto con el agua, formando materiales blandos, elásticos y pueden retener una fracción significativa de agua en su estructura sin disolverse. Al sintetizar un hidrogel, se puede elegir entre un gran número de monómeros, tales como, monómero con sustituyentes laterales no ionizables: en esta categoría pueden incluirse la acrilamida, la n-vinilpirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), etc.

En la Figura 2.1 se observa la molécula del PHEMA, la cual puede ser sintetizada mediante polimerización en masa, debido a que esta técnica es simple de llevar a cabo ya que sólo el monómero y el iniciador están presentes en el medio reaccionante.

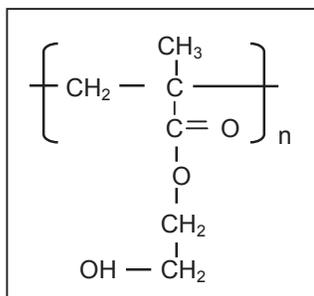


Figura 2.1. Estructura química del PHEMA.

Dentro de las ventajas que se tienen al emplear la polimerización en masa, se encuentra que es económica, además de que se pueden producir polímeros con un alto grado de pureza, ya que sólo el iniciador está presente en el medio reaccionante (monómero).

Sin embargo, se cuenta con la desventaja de que es una reacción exotérmica, presentándose dificultades en el control de la temperatura y la agitación del medio reaccionante, por que en periodos de tiempo de reacción cortos pasa de una solución líquida a una viscosa (Gilbert y col., 1995). Cabe resaltar que este

compuesto presenta en su estructura un grupo hidroxilo que puede conducir a la formación de enlaces covalentes o puentes de hidrógeno con otros compuestos que contengan en su estructura este tipo de grupos funcionales.

2.4.2 Taninos

Etimológicamente, el término tanino proviene del alemán «tanne», que significa abeto, por el empleo en la industria del curtido de la piel que tradicionalmente se hacía con tanino extraído de la corteza de este árbol, donde Alemania destacaba como líder indiscutible. Esta propiedad curtiente, era empleada por los egipcios desde hace más de 3 300 años. Lo anterior proporcionó a los taninos una gran importancia a nivel industrial en las tenerías; sin embargo, en la actualidad van adquiriendo creciente importancia las sales y taninos sintéticos frente a los taninos vegetales (Haslam E., 1981).

En las dos últimas décadas, en las que ha sido posible el aislamiento y determinación estructural de muchos de estos taninos, ha aumentado la investigación de sus actividades biológicas en base a las diferencias estructurales presentes, encontrándose que estos compuestos presentan propiedades muy particulares como antifúngicas, antibióticas, alopáticas, antioxidantes, entre otras (Sattler y col., 1993).

Los taninos se han usado también en la industria textilera, donde son empleados para fijar los colorantes en las fibras. Otras aplicaciones de estos compuestos se pueden encontrar en la industria de los vinos, cerveza, té y cacao. En farmacia, este tipo de compuestos se pueden encontrar como antidiarreicos, antitumorales, antibacteriales, antivirales e inhibidores de enzimas. Además, desde hace muchos años los taninos han sido empleados en la medicina tradicional, particularmente en el Este de Asia (Isaza M., 2007).

Una vez que son extraídos estos compuestos, se les puede encontrar como polvos amorfos que van del color amarillo claro hasta el café oscuro, presentan un sabor áspero, astringente y amargo, así como un aspecto grasiento, poco denso. Los taninos son solubles en agua y alcohol, e insolubles en sustancias como éter, benceno y cloroformo; cuando se calientan a 210 °C, se descomponen produciendo dióxido de carbono y pirogalol.

Aunque la composición química de los taninos es variable, poseen la habilidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides, alcaloides y saponinas.

De acuerdo a su origen químico, los taninos se clasifican en dos grandes grupos: taninos hidrolizables y condensados.

a) Los taninos hidrolizables son polímeros heterogéneos formados por ácidos fenólicos en particular ácido gálico y azúcares simples como glucosa. Este tipo de compuestos poseen estructuras químicas más pequeñas que los taninos condensados y son hidrolizados con más facilidad, sólo se requiere un ácido diluido para lograrlo. Los taninos hidrolizables están presentes en un mayor número de especies del reino vegetal y se han encontrado en prácticamente todas las partes de la planta (González L., 1996). Los estudios sobre este tipo de taninos han tenido un espectacular avance en química y bioquímica desde a principios de los años 80's, de manera que hoy se han elucidado las estructuras de más de 750 nuevos taninos hidrolizables (Haslam, 1981).

b) Los taninos condensados o mejor conocidos como proantocianidinas (Figura 2.2) son polímeros aromáticos multihidroxilados basados en el monómero flavano de quince carbonos. Este tipo de polifenoles se forman principalmente en la corteza, madera, frutos y semillas de una gran variedad de especies vegetales. Sin embargo, el peso molecular y grado de polimerización varía de acuerdo a su origen, afectando con ello principalmente su solubilidad (González L., 1996).

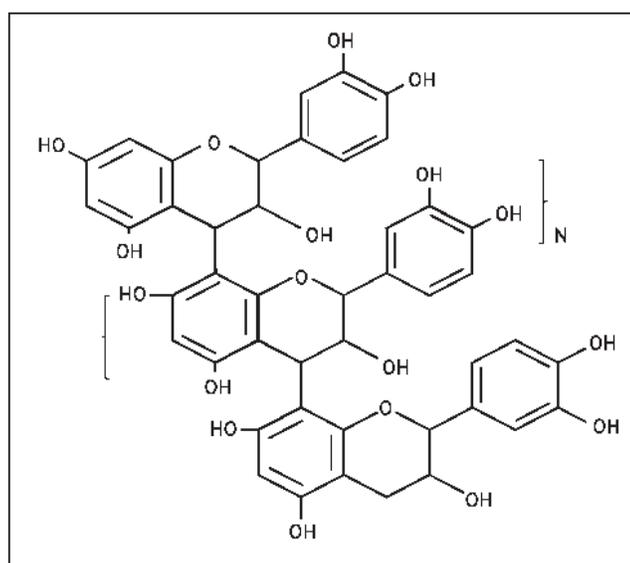


Figura 2.2. Estructura química de una proantocianidina (taninos condensados).

Los polifenoles vegetales que incluyen tanto a los taninos condensados como hidrolizables, se distinguen por las siguientes cinco características generales:

- a) solubilidad en agua y alcohol
- b) masa molecular entre 500 y 3000-5000
- c) estructura y carácter polifenólico
- d) complejación intermolecular (astringencia)
- e) características estructurales mayores

2.5 Polímeros inorgánicos

Así como existen polímeros cuyas cadenas principales se encuentran particularmente (o exclusivamente) constituidas por átomos de carbono, también existen polímeros que no poseen átomos de carbono en su cadena principal, a este tipo de polímeros se les denomina polímeros inorgánicos, como ejemplos se pueden nombrar: siliconas, polisilanos, poligermanos, poliestanos y polifosfacenos. Dentro de las propiedades que exhiben este tipo de polímeros, se pueden mencionar que llegan a formar largas cadenas poliméricas semejantes a las cadenas generadas en los polímeros orgánicos.

2.5.1 Dióxido de silicio (SiO₂)

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno. A diferencia del carbono, este compuesto se encuentra siempre combinado de forma casi exclusiva con el oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice), SiO₂ o de silicatos, constituyendo el 75% en peso de la corteza terrestre.

El silicio de acuerdo a la termodinámica, puede formar cuatro enlaces de tipo 's' con el oxígeno. Por ello el SiO₂ forma redes tridimensionales (enlaces covalentes sencillos extendidos) dando lugar a un compuesto con un alto punto de fusión (1660° C) y ebullición (2000 °C). La extraordinaria fuerza del enlace Si-O se debe en parte a la posibilidad que tiene el silicio de reforzarlo mediante interacciones del tipo dipolo polar permanente (dp-pp). Este compuesto presenta variadas formas y su interrelación estructural conduce a presentar estructuras diversas, tanto cristalinas como amorfas, que pueden clasificarse como: silicatos con unidades discretas, con estructura en cadenas o cintas, en capas y tridimensional (Martínez J. R. y Ruiz F, 2002).

El SiO_2 cristalino, es un material polimórfico y hasta la fecha se han descrito más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes. Las principales son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita, adoptando cada una de ellas diferentes estructuras a bajas y altas temperaturas. En la Figura 2.3 se muestra el arreglo cristalino y amorfo que puede presentar este compuesto.

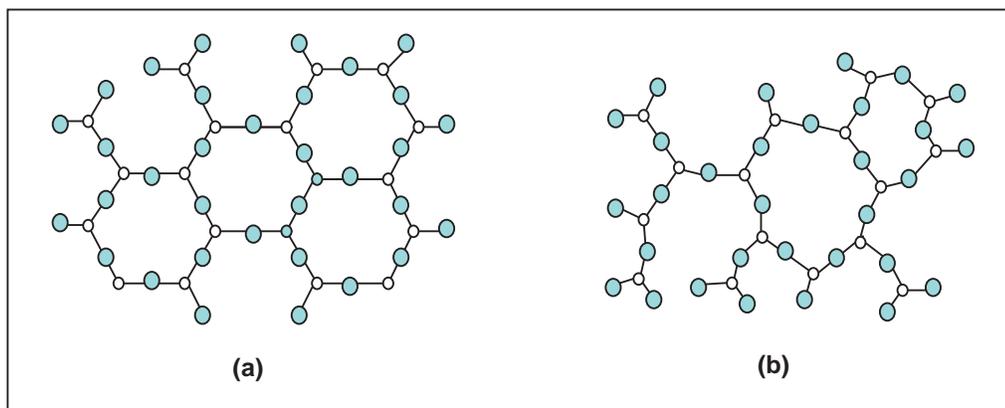


Figura 2.3. SiO_2 en fase cristalina (a), estado amorfo (b).

La sílice en forma amorfa, conocido como vidrio silicato, no presenta orden a largo alcance y es utilizada para la construcción de muchos aparatos de laboratorio debido a que este compuesto no reacciona fácilmente con otros compuestos, excepto con el ácido fluorhídrico así como álcalis concentrados con los cuales si reacciona.

La facilidad para formar vidrio a partir de sílice y silicatos, se favorece por la capacidad del sistema para formar enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, en donde cada silicio mantiene un entorno tetraédrico de oxígenos, sin embargo, los ángulos entre los tetraedros pueden variar en un intervalo considerable.

La estructura química del SiO_2 amorfo consiste de redes irregulares de $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ que pueden variar en tamaño, presentando una estructura desordenada. El vidrio consistente en SiO_2 amorfo puro, es un compuesto muy apreciado como material óptico debido a que es transparente a la luz visible y ultravioleta, además de que presenta un bajo coeficiente de dilatación térmico (González H. J. y col., 2000). Desde hace un par de décadas este compuesto ha sido sintetizado a través del proceso sol-gel.

2.5.2 Teoría de la técnica del sol-gel

Los compuestos inorgánicos tales como el SiO_2 , se pueden obtener mediante reacciones entrecruzadas a través del proceso sol-gel para dar de esta manera origen a una red tridimensional.

Este proceso consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar un sólido.

Un sol se puede definir como una dispersión de partículas coloidales en fase líquida, que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano, mientras que el gel, consiste de un sólido formado por al menos dos fases, una sólida y otra líquida, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida.

En el proceso sol-gel, la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas y otras soluciones que pueden contener complejos metálicos. Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos, ya que estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación hasta conducir a un óxido metálico amorfo.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (ej. monolitos, películas, fibras y polvos) combinado con el fácil control de la composición y la microestructura que se puede obtener, aunado además a las bajas temperaturas involucradas en el proceso. En la Figura 2.4 se presenta un diagrama en el cual se muestran los diferentes productos que se pueden obtener del proceso sol-gel.

Los monolitos son componentes ópticos, súper-aisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica. Mientras que las fibras son refuerzos en composites y textiles refractarios. En el caso de las películas delgadas y recubrimientos, es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos y anticorrosivos.

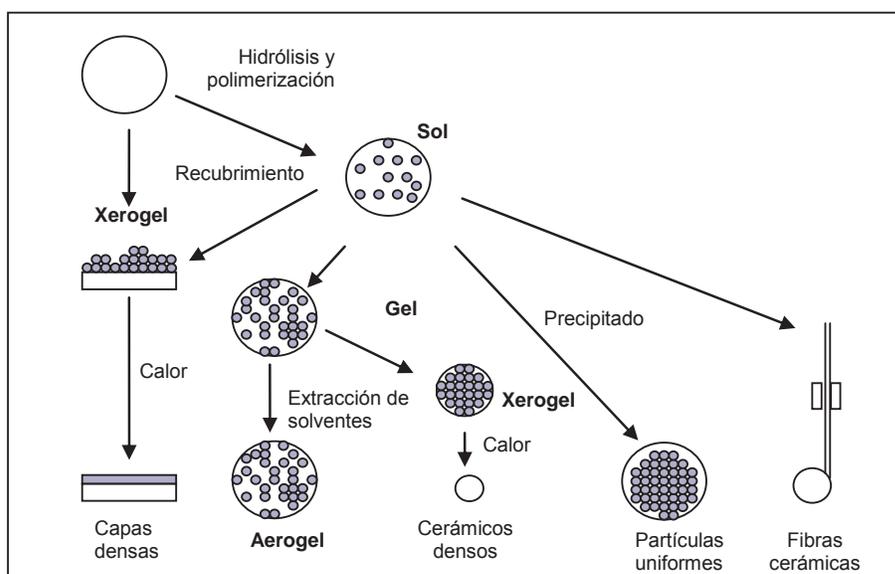


Figura 2.4. Productos del proceso sol-gel.

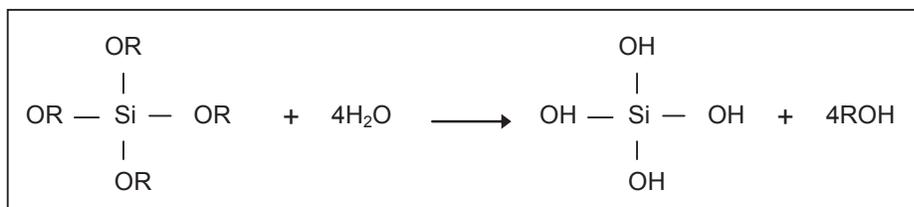
2.5.3 Reacciones involucradas en el proceso sol-gel

Las reacciones involucradas en el proceso sol-gel, son la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, las cuales siguen el siguiente mecanismo de reacción:

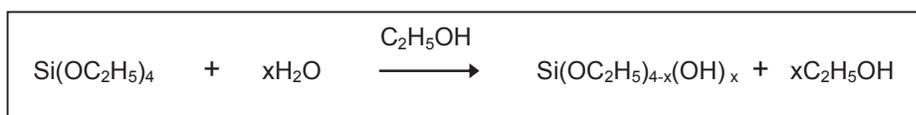
Los grupos alcóxidos (OR) electronegativos, originan que el átomo metálico sea altamente prótico para el ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son por lo tanto extremadamente reactivos en agua, conduciendo a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos. La reacción total puede escribirse como sigue:



Donde M es un metal (Si, Ti, Zr, etc.) y R un radical alquílico, la hidrólisis del alcóxido ocurre por la adición de una solución de agua/alcohol, dando como resultado la formación de un grupo hidroxilo reactivo, MOH, mejor conocido como grupo silanol, donde M en este caso representa al átomo de silicio (Si) y la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS (compuesto precursor del dióxido de silicio) es mezclado con agua en un solvente común, generalmente alcohol etílico, como se esquematiza en la siguiente reacción:



En la reacción anterior se puede observar que se generan grupos SiOH, llamados silanoles, los cuales son un producto intermedio de la reacción. La hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido de silicio, $\text{Si}(\text{OH})_4$, lo cual en realidad no ocurre, ya que una vez que comienzan a generarse los grupos silanoles, se inicia el proceso de condensación, el cual puede ocurrir entre dos silanoles o bien entre un grupo silanol y uno etoxy (OC_2H_5), para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta última etapa puede regenerarse agua o etanol.

Las reacciones de hidrólisis y condensación están involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente las condiciones experimentales, las cuales se encuentran relacionadas con los parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y de los grupos alquílicos, estructura de los precursores moleculares) y externos (relación agua/alcóxido, catalizador, concentración de los precursores, solvente, temperatura y pH).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos y solventes utilizados, la síntesis de los compuestos PHEMA y SiO₂ puros, así como de los sistemas: PHEMA-Ta, SiO₂-Ta y SiO₂-PHEMA-Ta. Así mismo, se presentan las técnicas y equipos de caracterización empleados en este trabajo.

3.1 Solventes y reactivos

3.1.1 Solventes

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

Conocido también como alcohol etílico, cuya fórmula y peso molecular es CH₃CH₂OH y 46.1 g/gmol respectivamente. Es un líquido incoloro, de olor característico, altamente inflamable que arde con llama de color azul pálido. El vapor de este compuesto se puede mezclar fácilmente con el aire con lo cual se pueden formar mezclas explosivas.

Dentro de las propiedades físicas que presenta este compuesto se encuentra que es soluble tanto en agua, como en otras sustancias orgánicas e inorgánicas. Además posee un punto de ebullición de 79 °C, un punto de fusión de -117 °C, un punto de inflamación de 13 °C y una temperatura de autoignición de 363 °C. Este solvente se utilizó sin un proceso de purificación adicional.

b) Metanol, (99.8%, J.T. Baker)

Conocido también como alcohol metílico, carbinol, monohidroximetano, cuya fórmula y peso molecular es CH₃OH y 32 g/gmol respectivamente. Es un líquido incoloro, de olor característico, el cual es altamente inflamable y arde con una llama invisible.

Dentro de las propiedades físicas importantes que posee este compuesto se encuentran que es soluble tanto en agua como en otras sustancias orgánicas e inorgánicas, presenta un punto de ebullición de 65 °C, un punto de fusión de -94 °C, un punto de inflamación de 12 °C y una temperatura de autoignición de 385 °C. Se

utilizó sin un proceso de purificación adicional.

c) Agua destilada

Se empleo agua destilada debido a que las sales minerales presentes en el agua de uso común dificultan el proceso de polimerización.

3.1.2 Reactivos

a) Tetraetilortosilicatos (99.9 %, Sigma aldrich, 78-10-4)

Es un líquido combustible que causa irritación en los ojos, en la piel, así como en el sistema respiratorio. Se debe proteger de la humedad debido a que es un compuesto altamente higroscópico. Se utilizó sin un proceso de purificación adicional.

b) Acido nítrico (99.9 %, Sigma aldrich, 7697-37-2) (CAS 7697-37-2).

La fórmula y peso molecular del ácido nítrico es HNO_3 y 63 g/gmol respectivamente. Es un líquido incoloro, de olor acre, no combustible, sin embargo el manejo inadecuado de este compuesto puede ocasionar un incendio o explosión.

Además, en su manejo y uso se debe tomar en cuenta que es tóxico y que puede ocasionar severos daños por ingestión, inhalación o absorción cutánea debido a su poder corrosivo. Presenta un punto de ebullición de 121 °C y un punto de fusión de -41.6 °C. Se utiliza sin un proceso de purificación adicional.

c) 2-2' Azobisisobutirinitrilo (98 %, Aldrich, 76-67-1)

Este compuesto mejor conocido como AIBN cuya fórmula y peso molecular es $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ y 164.21 g/gmol respectivamente, es un polvo blanco de olor muy fuerte y característico, en su manejo se debe utilizar mascarilla para evitar inhalarlo. Para poder emplear el AIBN se debe recristalizar dos veces con metanol, lo anterior es llevado a cabo al colocar 200 gramos de AIBN y 300 ml de metanol en un matraz tipo bola provisto de un refrigerante, el cual se calienta a ebullición y se deja a reflujo hasta tener una disolución translúcida, posteriormente se dejó enfriar el matraz hasta que la disolución alcanzo la temperatura ambiente. Una vez que se han formado los cristales, éstos se filtraron y se dejaron secar a peso constante.

Este procedimiento se repite dos veces. Una vez obtenido el AIBN recristalizado se debe mantener en refrigeración y protegido de los rayos ultravioleta así como de la humedad.

d) Metacrilato de 2-hidroxietilo (97 %, Sigma aldrich, 868-77-9)

Conocido también como HEMA cuya fórmula y peso molecular es $C_6H_{10}O_3$ y 130.14 g/gmol respectivamente.

En el empleo y uso del HEMA se debe considerar que es un líquido altamente irritante para los ojos y piel, y puede provocar insensibilidad en caso de tener contacto con la piel.

Para almacenar el HEMA se debe tomar en cuenta lo siguiente:

1. Emplear una botella color ámbar recubierta con papel metálico, con el fin de reducir la polimerización por rayos ultravioleta.
2. Una vez cerrada la botella, recubrirla con una película plástica con el objetivo de eliminar la humedad.
3. Mantener en refrigeración la botella con el monómero a fin de evitar la polimerización térmica.

e) Taninos

Los taninos, abreviados en este trabajo como «Ta», fueron proporcionados en polvo y estos fueron molidos para generar un tamaño de partícula más pequeño.

f) 2-mercaptanoetanol

Este compuesto se utilizó tal y como se recibe sin tratamiento previo. El 2-mercaptanoetanol es un alcohol que presenta un punto de ebullición de 157 °C. Posee un olor muy fuerte y desagradable por lo que debe ser manejado con precaución, además en su manejo se debe considerar que es flamable con un alto riesgo de explosión.

3.2 Reducción de tamaño de los taninos

Los taninos fueron proporcionados en polvo y fueron posteriormente molidos

a través de un proceso de molienda con ayuda de un mortero por un periodo de 30 minutos. Lo anterior reduce el tamaño de grano, lo cual permite disolver mejor estos compuestos en tiempos de agitación más cortos. En la Figura 3.1 se puede observar a los taninos.

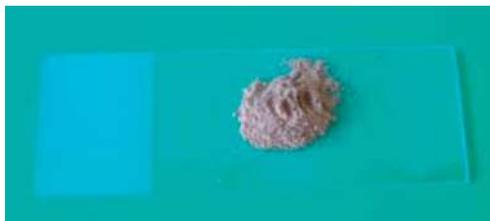


Figura 3.1. Taninos en polvo.

3.3 Etapa de síntesis del polímero

3.3.1 Síntesis del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA)

El proceso de síntesis para obtener el poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (Figura 3.2), se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 100 ml, en el cual se realizó una polimerización en masa a partir del monómero metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), empleando como iniciador al AIBN (HEMA:AIBN 99:1 % peso), estos compuestos fueron adicionados al reactor junto con una barra magnética y posteriormente el reactor fue cerrado herméticamente con un tapón de hule rodeado por un anillo de aluminio.

Una vez sellado el frasco de reacción, fue colocado a baño María sobre una parrilla a una temperatura de 30 °C, bajo una velocidad de agitación de 300 rpm durante 45 minutos. Esta reacción fue llevada a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno constante adicionado al reactor a través de una aguja colocada en el tapón de hule mediante el cual se selló el frasco de reacción.

De igual forma se colocó una segunda aguja en el frasco de reacción con la finalidad de expulsar el gas. El propósito de emplear nitrógeno es para que expulse todo el oxígeno que se pueda encontrar en el reactor, ya que este elemento afecta el crecimiento de las cadenas poliméricas.

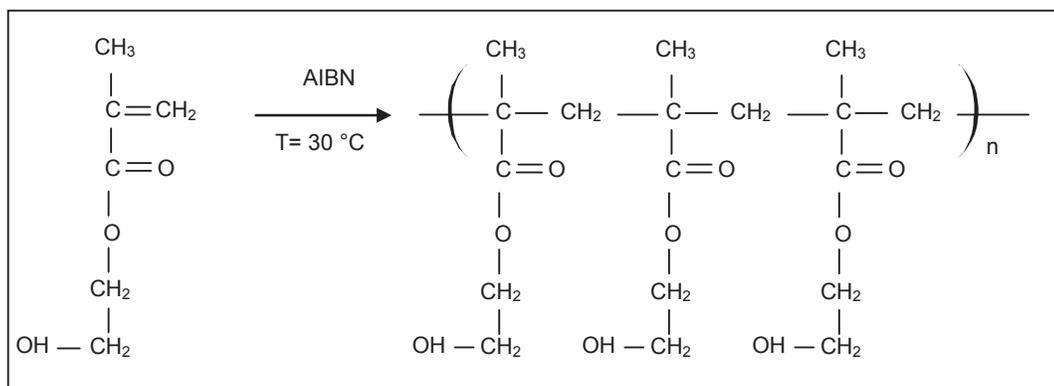


Figura 3.2. Esquema de reacción para obtener el PHEMA.

Una vez que la reacción de polimerización del HEMA se ha efectuado, se dejó enfriar el polímero, el cual se obtuvo como un sólido, duro, compacto y semiopaco tal como se puede apreciar en la Figura 3.3.



Figura 3.3. PHEMA en estado sólido.

3.3.2 Síntesis del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) de bajo peso molecular (PHEMAOH)

El PHEMA de bajo peso molecular fue obtenido al mezclar el monómero de HEMA con un agente de transferencia de cadena (2-mercaptoetanol, 2-MEOH) en una relación (HEMA:2-MeOH 99:3% peso). Una vez que fueron mezclados estos compuestos, se llevó a cabo la reacción de polimerización al adicionar el iniciador AIBN (HEMA:AIBN 99:1 % peso) al frasco de reacción, el cual posteriormente fue sellado herméticamente y se le adicionó un flujo constante de nitrógeno a través de una aguja durante todo el periodo de reacción, el cual fue de 45 minutos.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un baño de aceite a una

temperatura de 30 °C con agitación continua. En la Figura 3.4 se presenta la reacción de polimerización general de este polímero.

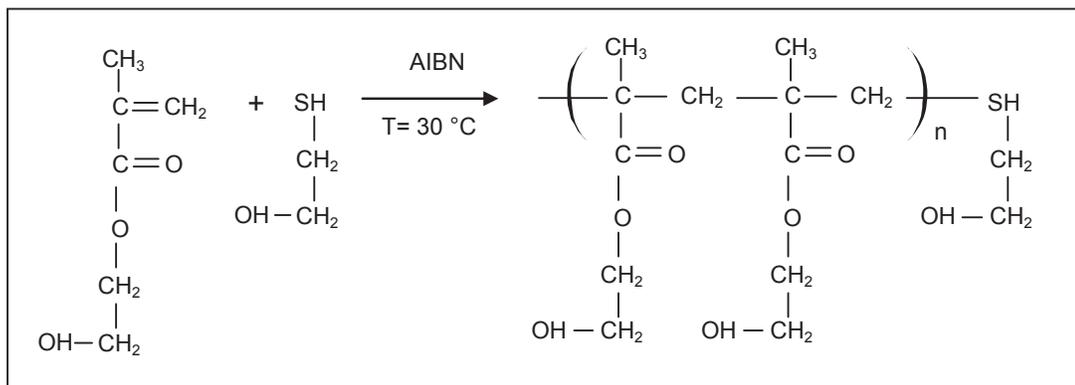


Figura 3.4. Esquema de reacción para obtener el PHEMAOH.

3.3.3 Proceso de purificado, secado y molido del polímero

Una vez obtenido el PHEMA así como el PHEMAOH, fueron purificados por separado, adicionando cada uno de ellos a un vaso de precipitados que contenía 200 mililitros de agua destilada, manteniendo cada vaso en agitación constante (300 rpm) por un periodo de 5 horas. Transcurrido este tiempo, los polímeros fueron retirados del agua en forma de geles semisólidos.

Cada uno de estos geles fue cortado en partes más pequeñas y secado en una estufa de vacío a una temperatura de 60 °C. Lo anterior permitió obtener un sólido completamente libre de agua, lo cual se comprobó al llevar el material a peso constante. Los sólidos obtenidos fueron pulverizados en un molino de aspas en forma separada, lo anterior generó un polvo fino de color blanco. Debido a que este polímero es un compuesto higroscópico, debe ser guardado en un frasco de cristal una vez que es pulverizado.

3.3.4 Etapa de síntesis del dióxido de silicio (SiO₂)

Estudios realizados por Klein L. C., en 1985 señalan que el SiO₂ puro puede ser obtenido empleando la técnica del sol-gel a partir de la hidrólisis y condensación del TEOS (Si(OR)₄), el cual es el compuesto generador de las partículas de SiO₂.

En la Figura 3.5 se puede apreciar de forma general la secuencia establecida para la obtención de la red de SiO_2 , mientras que en la Figura 3.6 se presenta el esquema de reacción de síntesis de este compuesto.

La reacción de hidrólisis así como la de condensación son reacciones simultáneas y ocurren una vez que el TEOS es mezclado con una solución de agua y EtOH. La relación molar empleada de TEOS/Agua/EtOH fue de 1/16/4 de acuerdo a estudios realizados por Klein en 1985.

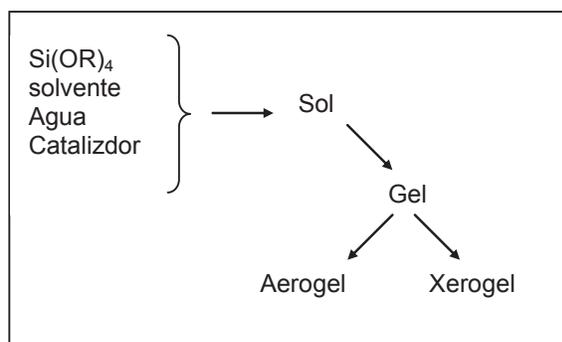


Figura 3.5. Proceso general de sol-gel.

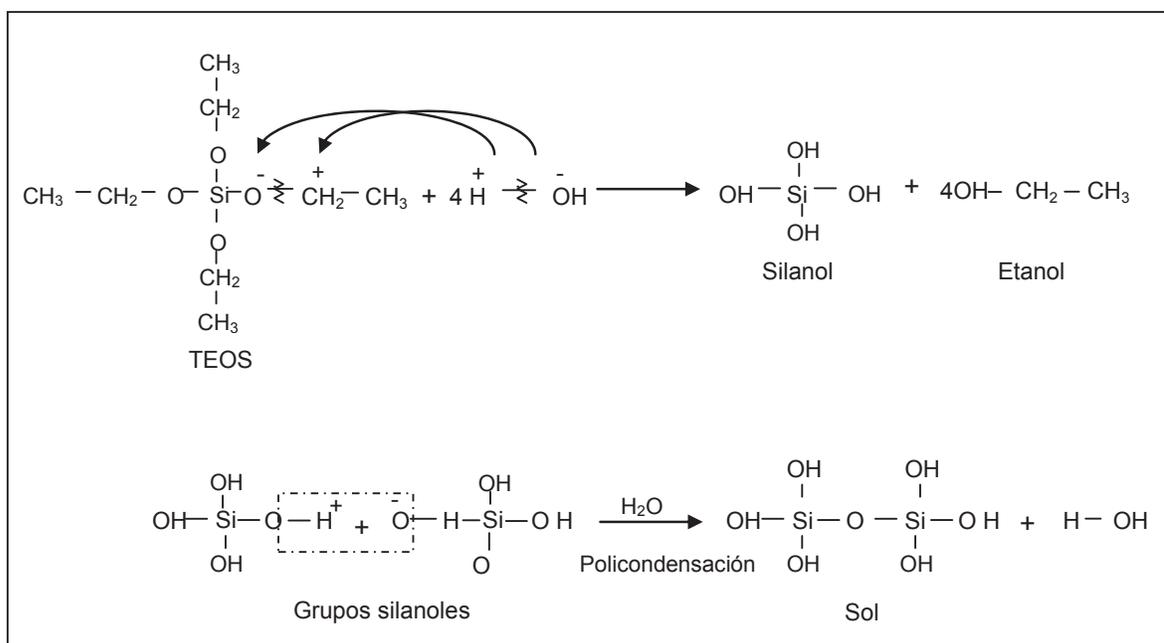


Figura 3.6. Esquema de reacción para obtener el SiO_2 .

Una vez obtenida la solución de TEOS/Agua/EtOH, fue puesta en un baño María a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, bajo agitación constante a una velocidad de 800

rpm durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, la reacción fue catalizada con HNO_3 con una relación en peso de 1:10 con respecto al TEOS, manteniéndose en agitación constante por una hora bajo la misma temperatura.

Una vez finalizada la reacción se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, y posteriormente se colocó la solución en recipientes de plástico para permitir que el proceso de gelación se lleve a cabo. Todos los solventes se eliminaron mediante un proceso de secado lento para controlar la estructura final del SiO_2 ya que con evaporaciones fuertes se generan materiales fragmentados. En la Figura 3.7 se muestra el SiO_2 obtenido en forma de un sólido.



Figura 3.7. SiO_2 en estado sólido.

3.4 Etapa de síntesis de los sistemas PHEMA-Ta, SiO_2 -Ta y SiO_2 -PHEMAOH-Ta

3.4.1 Síntesis del sistema PHEMA-Ta

Este sistema fue generado a partir de la disolución por separado del PHEMA y los taninos en MeOH en una relación 1:9 respecto al MeOH. Ambas soluciones fueron mantenidas por separado bajo agitación constante a una velocidad de 330 rpm por 2 horas a una temperatura constante de 35 °C. Transcurrido este tiempo las dos soluciones fueron mezcladas entre sí y mantenidas en agitación constante por 3 horas más a la misma temperatura.

Una vez que se ha generado el sistema PHEMA-Ta, se sometió esta solución a un proceso de evaporación en una estufa de vacío para retirar todo el solvente, obteniendo de esta forma un material sólido en forma de cristales, de los cuales una parte fueron molidos para realizar caracterizaciones en estado sólido. El sistema anterior fue realizado para tres composiciones diferentes de taninos 0.01, 0.1 y 2% en peso.

A partir de la metodología anteriormente descrita, se sintetizó el sistema PHEMAOH-Ta empleando PHEMA de bajo peso molecular (PHEMAOH) al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos con respecto a la matriz.

3.4.2 Síntesis del sistema SiO₂-Ta

El sistema SiO₂-Ta fue sintetizado al generar una solución sol-gel a la cual durante la etapa de condensación parcial se le adicionó una solución de Ta/ MEOH (1:9) previamente preparada. Una vez que los precursores del proceso sol-gel (TEOS/agua/EtOH) fueron mezclados con la solución de taninos, se adicionó el catalizador (ácido nítrico), y se mantuvo la solución bajo agitación continua a una temperatura de 40 °C.

Cabe mencionar que la solución de sol-gel antes de agregar la solución de Ta/MEOH presentaba una coloración clara ligeramente turbia y posteriormente al agregar la solución de taninos se pudo observar que ésta cambió a una tonalidad de color café claro.

Una vez que la reacción fue llevada a cabo, se dejó enfriar la solución y posteriormente fue secada en una estufa a vacío para eliminar todos los solventes. Este sistema fue sintetizado para tres composiciones diferentes de taninos 0.1, 2 y 5% peso.

3.4.3 Síntesis del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

En la síntesis de este sistema, se partió previamente de la generación de la solución precursora de la fase inorgánica compuesta por: TEOS, agua, etanol (solución 1); la cual fue sometida a un proceso de disolución durante 20 minutos bajo agitación constante a una temperatura de 40 °C. Transcurrido este tiempo se agregó una solución de PHEMAOH-Ta que fue preparada previamente (solución 2) tal como se describe en la sección 3.4.1.

La mezcla de la solución 1 y 2 se mantuvo bajo agitación constante por 15 minutos a 40 °C, posteriormente se adicionó el catalizador (ácido nítrico) y se dejó reaccionar por una hora manteniendo este sistema en agitación continua a la misma temperatura. Una vez que la reacción finalizó, se dejó enfriar el producto para después llevarlo a un proceso de calentamiento, lo cual permitió evaporar todos los solventes presentes en el sistema. Este sistema fue generado para tres

composiciones diferentes de taninos 0.1, 2 y 5% en peso.

3.5 Preparación y limpieza de los sustratos

Para aplicar el recubrimiento sintetizado se utilizaron 4 probetas de 1x2 cm de cobre electrolítico (99.9 %), las cuales fueron previamente pulidas en etanol con lijas de carburo de silicio grado 600 y 1200 hasta obtener una homogeneidad superficial en las placas.

De las 4 placas que fueron limpiadas, 2 no se recubrieron y las otras dos fueron recubiertas con dióxido de silicio-poli(2-hidroxietil metacrilato)-taninos (SiO_2 -PHEMAOH-Ta) al 2% en peso de taninos con respecto al SiO_2 . Se emplearon dos placas para cada condición de protección para observar si existe alguna diferencia apreciable en cuanto a la corrosión que se pueda desarrollar en éstas. Una vez recubiertas las placas fueron expuestas al medio ambiente.

3.6 Proceso de recubrimiento

El proceso de recubrimiento por inmersión se dividió en cinco etapas: inmersión, retiro, deposición, escurrimiento y evaporación.

Para el proceso de recubrimiento se usó un equipo de inmersión tipo: inmersor digital modelo SK-UV

El SK-UV, es un equipo de inmersión automático capaz de recubrir a nivel laboratorio placas ligeras (de unos cuantos gramos) y de algunas magnitudes de longitud. El equipo operó de manera programada con un tiempo de residencia de 10 segundos a una velocidad de desplazamiento de inmersión de 10 cm/min y con 3 ciclos de inmersión.

El recubrimiento sintetizado fue aplicado al sustrato (cobre) por la inmersión de este en la solución sintetizada, después de lo anterior, las placas que fueron recubiertas se sometieron a un proceso de secado en una estufa mediante incrementos de 10 °C cada hora, partiendo de 20 °C hasta llegar a una temperatura de 70 °C. Este proceso de secado permitió eliminar los solventes obteniendo un recubrimiento más puro.

Una vez que fueron recubiertas las placas de cobre por el material sintetizado (SiO_2 -PHEMAOH-Ta), se observó el grado de avance del fenómeno de la corrosión

al mantenerlas expuestas bajo condiciones ambientales. Este estudio fue llevado a cabo por un periodo de tres meses, en el cual se tomaron fotos durante cada mes y estas fueron comparadas con placas de cobre sin recubrir que fueron expuestas a las mismas condiciones.

3.7 Técnicas de caracterización

Existen muchas técnicas de caracterización para elucidar las estructuras químicas de las moléculas, dentro de las cuales se encuentra la espectroscopía infrarroja, Raman y resonancia magnética nuclear.

Otras técnicas como la de calorimetría diferencial de barrido, así como el análisis termogravimétrico proporcionan información sobre las propiedades térmicas y composición de los compuestos. Por otra parte, mediante microscopía se puede determinar la morfología superficial del material.

3.7.1 Determinación del peso molecular promedio

La técnica más utilizada para la determinación de la distribución de pesos moleculares de polímeros, es la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Esta técnica permite la separación de los componentes de una muestra en función del tamaño efectivo de sus moléculas. Recibe el nombre de GPC o SEC y es utilizada desde hace muchos años para la separación de polímeros sobre geles permeables empleando disolventes orgánicos.

El soporte cromatográfico actúa como un tamiz molecular, de manera que la retención de las moléculas se encuentra en función de su tamaño, eluyendo en primer lugar las de mayor tamaño, ya que no se introducen en los poros del relleno; las moléculas de menor tamaño eluyen a un tiempo mayor de retención, ya que al ser menor su volumen éstas pueden entrar y salir en los poros del relleno cromatográfico, lo que hace que requieran más tiempo para salir de este.

Por último, mediante un detector adecuado (índice de refracción o espectroscopía ultravioleta, entre otros), se puede medir la cantidad de polímero que pasa a través de la columna en función del tiempo.

3.7.2 Microscopía óptica

Los diversos elementos que existen en la naturaleza presentan tamaños, formas y composiciones distintas, la mayoría de ellos pueden verse a simple vista, mientras que otros requieren de instrumentos especializados, ya que son materiales de dimensiones inferiores en los que no es posible observarlos directamente.

Este dispositivo ha sido de gran utilidad, sobre todo en los campos de la ciencia en donde la estructura y la organización microscópica es importante, incorporándose con éxito en investigaciones dentro del área de la química en el estudio de los cristales, en la física en la investigación de las propiedades físicas de los materiales, en la geología en el análisis de la composición mineralógica de algunas rocas, y por supuesto, en el campo de la biología, en el estudio de estructuras microscópicas de la materia viva, por citar algunas disciplinas de la ciencia.

Las propiedades que presenta un microscopio y que lo hacen un elemento valioso para caracterizar compuestos son: Poder de resolución, de ampliación, de penetración y capacidad para proporcionar imágenes de contornos de algunos nanómetros ya que presenta un límite de resolución de cerca de 200 nm (0.2 μm), límite que se debe a la longitud de onda de la luz (0.4-0.7 μm).

La MO fue realizada en un *microscopio electrónico marca Olympus BX60 Hitachi digital U-MAD-2-Japan* y se realizaron diferentes acercamientos, específicamente se presentan resultados de las fotografías obtenidas a 40X.

3.7.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR), es uno de los métodos más empleados para la investigación de la estructura de las moléculas así como el análisis de los grupos funcionales.

Cuando la radiación infrarroja penetra en un material puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura química. Esta correlación permite identificar la estructura de moléculas desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo. Debido a lo anterior, esta técnica es ampliamente usada en investigación y en la industria como una técnica simple y confiable para analizar compuestos en forma rápida.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

Los espectros de IR fueron realizados en un equipo Nicolet 5ZDA con una lámpara de tungsteno y un detector de PbSe, en un intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al infrarrojo medio. Estas caracterizaciones se hicieron empleando pastillas de KBr con una relación en peso 97:3% KBr:muestra. Se empleó KBr ya que este compuesto no absorbe en la longitud de onda estudiada. Los análisis de IR se realizaron comprimiendo las muestras con bromuro de potasio.

Espectroscopía Raman

Aunque tanto la espectroscopía Raman como la infrarroja estudian las vibraciones moleculares y en general los espectros obtenidos son similares, las dos técnicas son generalmente complementarias.

Las reglas de selección para ambas técnicas son diferentes; las reglas de selección para el infrarrojo requieren que la variación del momento dipolar no sea cero, mientras que la regla de selección para Raman nos dice que la polarizabilidad debe ser distinta de cero. De este modo aquellas vibraciones que sean activas en infrarrojo no lo serán en Raman, aunque lo contrario no siempre es cierto ya que puede ocurrir que la intensidad de una banda en Raman sea inapreciable y por tanto no se distinga, y tampoco se verá en espectroscopía de infrarrojo.

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva y es usada en la física y química condensada de la materia para estudiar modos vibratorios, rotatorios y otros de baja frecuencia de los compuestos químicos. La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica o la dispersión de Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en la región del visible cerca de infrarrojo o cerca de la gama ultravioleta.

El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 . Una pequeña porción de la luz, es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia.

La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente, se conoce como dispersión Rayleigh, y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Mientras que la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Los análisis por Raman fueron realizados en un espectroscopio Raman modelo Broker RFS100/S en el intervalo de 200 a 3400 cm^{-1} utilizando la muestra en polvo.

3.7.5 Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética o RM (también conocida como resonancia magnética nuclear o RMN), es un fenómeno físico basado en las propiedades magnéticas que poseen los núcleos atómicos. La RMN permite alinear los campos magnéticos de diferentes núcleos en la dirección de un campo magnético externo. La respuesta a este campo externo depende del tipo de núcleos atómicos que se tengan en la muestra que se desea analizar.

Esta técnica hace uso de las propiedades de resonancia aplicando radiofrecuencias a los átomos o dipolos entre los campos alineados de la muestra, permitiendo estudiar la información estructural o química de la misma. Las aplicaciones más frecuentes de esta técnica se encuentran ligadas al campo de la medicina, bioquímica y química orgánica.

Todos los núcleos que contienen un número impar de protones (número atómico) o un número másico impar, presentan un momento magnético intrínseco y un momento angular. Si un núcleo con estas características se somete a un campo

magnético constante, percibirá un par de fuerzas que lo harán girar sobre sí mismo hasta que el momento magnético y el campo magnético se encuentren alineados.

Dos alineamientos serán posibles. Por una parte, el campo magnético y el momento magnético pueden apuntar en la misma dirección, configuración que tendrá una energía mínima y será la más probable. Por otra parte, ambos vectores pueden apuntar en direcciones opuestas, caso en el que la energía será ligeramente superior. La diferencia de energía entre ambos estados se expresa según la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\gamma B_0$$

Donde γ es la constante giromagnética o factor giromagnético, que depende del núcleo que observemos, B_0 , es la intensidad del campo magnético externo, y h es la constante de Planck. Ambos niveles estarán poblados según las leyes del equilibrio térmico.

Como se puede observar, la diferencia de energía es proporcional a la magnitud del campo magnético y está directamente relacionada con la frecuencia de Larmor. Debido a esta diferencia de energía, si un núcleo es perturbado por un campo electromagnético de la frecuencia apropiada, se producirá un fenómeno de resonancia; los núcleos del estado de energía inferior se excitarán al estado de energía superior.

Cuando el estímulo cesa, los núcleos emitirán en forma de fotones, la energía que habían absorbido. Las frecuencias necesarias para producir el fenómeno de resonancia se encuentran dentro del intervalo de la radiofrecuencia. Los núcleos más utilizados para observar el efecto son: el protio (^1H), por ser el más abundante y fácil de encontrar y, el carbono-13 (^{13}C), aunque es posible utilizar otros isótopos como: ^{15}N , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{17}O , ^{29}Si , ^{10}B , ^{11}B , ^{23}Na , ^{35}Cl y ^{195}Pt .

Las caracterizaciones realizadas a través de esta técnica se llevaron a cabo en un equipo marca Bruker modelo ASX300 que opera a 300 MHz.

3.7.6 Determinación de propiedades térmicas

El análisis térmico agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede calentar o enfriar a una determinada

velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas. Al aplicar dicho programa de temperatura, la muestra puede sufrir cambios en su estructura y composición química como fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión o sinterización, entre otros.

Mediante el análisis térmico se pueden determinar una gran cantidad de características de la muestra estudiada, entre otras, su estabilidad térmica, la cantidad de agua libre o agua ligada (de cristalización), la posible retención de disolventes, su pureza, el punto de ebullición y de fusión, el calor de transición y específico, su inflamabilidad, transiciones vítreas, cambio de color con la temperatura, y en el caso de polímeros su control de calidad.

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, conocida por sus siglas en inglés como DSC, permite analizar las transiciones térmicas que puede experimentar un material orgánico, estas transiciones son cambios que se presentan cuando el material es sometido a un proceso de calentamiento.

Con los datos anteriores se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción. La temperatura de transición vítrea (T_g) así como la temperatura de fusión (T_m) de un polímero son conocidas como transiciones térmicas. Por lo tanto, el estudio por DSC tiene como finalidad conocer el nivel de separación de fases del polímero, principalmente cuando forma parte de homopolímeros, copolímeros o mezclas de ellos.

Para hacer estos análisis, se utilizó un equipo DSC 822 Mettler Toledo, en el cual se colocaron las muestras en crisoles y éstas fueron analizadas bajo una atmósfera de argón. Se realizaron tres barridos, el primero a 100 °C por 5 minutos, posteriormente se enfrió de esta temperatura hasta 100 a 0 °C a una velocidad de 10 °C/min, después se realizó otro barrido de 0 a 450 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

b) Análisis termogravimétrico (TGA)

A través de esta técnica es posible medir la variación de masa que se tiene en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa del material, aunque se puede presentar

procesos de descomposición, sublimación, reducción, adsorción entre otros y estos cambios pueden ser medidos mediante un analizador termogravimétrico.

Debido a que la masa es una propiedad importante en cada material, cualquier cambio de masa está probablemente asociado con un cambio químico, el cual puede reflejar un cambio en la composición de la muestra.

Este tipo de análisis proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de masa asociado con una transición o degradación térmica, ya que puede directamente registrar el cambio de masa debido a la deshidratación, descomposición u oxidación del material. Los cambios en la masa son el resultado de una ruptura y/o formación de varios enlaces químicos y físicos a altas temperaturas que conllevan a la evaporación de productos volátiles o a la formación de productos de reacción más pesados.

Las mediciones termogravimétricas de los compuestos sintetizados se realizaron en un equipo Mettler TGA/STDA bajo una atmósfera de argón empleando una velocidad de barrido de 3°C/min.

3.7.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido conocido como SEM por sus siglas en inglés "*Scanning Electron Microscopy*", es un dispositivo que emplea un haz delgado de electrones que barre la superficie de una muestra y forma la correspondiente imagen con los electrones retrodispersados o electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la muestra.

Cuando la muestra no es conductora, por ejemplo, cuando se trata de un material orgánico, la muestra debe ser metalizada con una pequeña capa de un metal conductor para facilitar esta emisión de electrones, lo anterior puede ser realizado con oro o con algún otro metal conductor.

La morfología de las películas híbridas que se sintetizaron fueron analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, para lo cual las muestras a analizar fueron previamente recubiertas por un material conductor, en este caso se utilizó polvo de oro. El equipo empleado fue un modelo JEOL JSM 6400 con un voltaje de aceleración de 25 kV, debido a que las muestras analizadas no son conductoras, antes de realizar estos análisis fueron cubiertas por una capa de cobre.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta un estudio comparativo, estructural (IR y Raman), térmico (DSC y TGA) y morfológico (microscopía óptica y de barrido) que se llevó a cabo para entender y estudiar la compatibilidad química de los sistemas PHEMA-Ta, SiO₂-Ta y SiO₂-PHEMA-Ta. El estudio de los dos primeros sistemas (PHEMA-Ta y SiO₂-Ta) permite comprender y explicar las características físicas, químicas, térmicas y ópticas del sistema SiO₂-PHEMA-Ta, el cual en este trabajo se ha propuesto que tenga aplicación como recubrimiento anticorrosivo.

4.1 Secuencia de la investigación desarrollada

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo de la secuencia de síntesis y caracterización realizada, la cual se describe a continuación:

Primero se presentan las caracterizaciones realizadas al PHEMA, taninos y SiO₂. El PHEMA fue caracterizado usando GPC, espectroscopía de IR así como análisis térmicos (DSC y TGA). Mientras que los taninos fueron caracterizados también por estas técnicas excepto por DSC. Por otra parte el SiO₂ fue caracterizado a través de espectroscopía IR, Raman y ²⁹Si-RMN. A través de los análisis por GPC se encontró el peso molecular del PHEMA y los taninos, mientras que por IR y Raman se han podido reconocer los grupos funcionales más importantes que presentan estos compuestos. Por otra parte, a través de los análisis de TGA y DSC, se determinó el comportamiento térmico de los compuestos orgánicos en función del tiempo. Mientras que por RMN se estudió el entorno químico que presentan los átomos de silicio en el SiO₂.

Una vez que fueron analizadas las características principales que presentan estos compuestos, se muestran los análisis realizados al sistema PHEMA-Ta que fueron obtenidos a partir de MO e IR. Los análisis de MO fueron realizados al 5 y 20% en peso de taninos inicialmente.

A partir de estos análisis, se encontró que resulta conveniente emplear concentraciones cercanas o menores al 5% en peso de taninos, ya que a altas concentraciones (20%), aparecen aglomeraciones de taninos en la superficie del

polímero. Razón por la cual se decidió explorar en este sistema concentraciones menores al 5% en peso de taninos, es así como se sintetizó nuevamente el sistema PHEMA-Ta al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos y éstos fueron estudiados por IR.

Debido a que los resultados de IR de este sistema para las tres composiciones de taninos seleccionados, muestran que no hay una interacción apreciable entre los taninos y el PHEMA, se presume que el tamaño de cadena polimérica del PHEMA inhibe la interacción entre este polímero y los taninos. Debido a lo anterior se decidió a disminuir el peso molecular promedio del PHEMA para lo cual se usó un agente de transferencia de cadena, de esta manera se obtuvo al PHEMAOH.

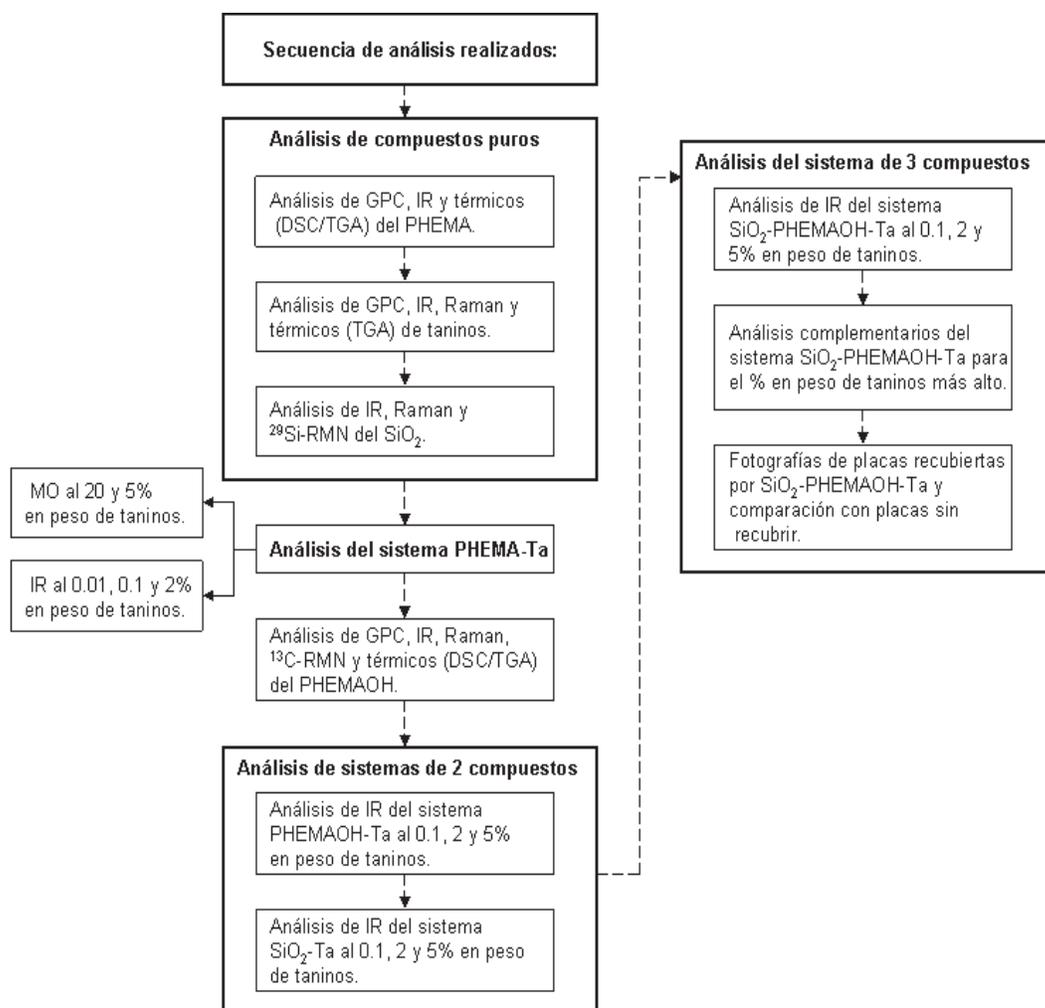


Figura 4.1. Diagrama de flujo de la secuencia de caracterización.

El PHEMAOH fue estudiado y caracterizado por GPC, IR y Raman, análisis térmicos (DSC y TGA) así como por ^{13}C -RMN. Cabe indicar que el espectro de IR, Raman así como los termogramas de DSC y TGA obtenidos para el PHEMAOH, fueron comparados con los que resultan para el PHEMA.

De acuerdo a la comparación de espectros principalmente de IR entre el PHEMAOH y PHEMA, se observa que el PHEMAOH puede interactuar más fácilmente que el PHEMA con otros compuestos debido a que presenta un menor tamaño de cadena polimérica. Para estudiar y corroborar que el PHEMAOH puede interactuar químicamente con otros compuestos, se sintetizó el sistema PHEMAOH-Ta al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos, los cuales fueron caracterizados por IR, y los resultados ponen en evidencia la interacción química que se presenta entre el PHEMAOH y los taninos en este sistema.

Posteriormente, se analizó por IR al sistema SiO_2 -Ta a tres concentraciones de taninos, las cuales difieren en un orden de magnitud de las concentraciones estudiadas en el sistema PHEMAOH-Ta.

En el sistema PHEMAOH-Ta, la concentración máxima estudiada fue de 2% en peso de taninos, y debido a que en ésta se encontró interacción química entre el PHEMAOH y los taninos, se sospecha que a concentraciones de taninos al 5% en peso en el sistema SiO_2 -Ta así como en el SiO_2 -PHEMAOH-Ta, cabe la posibilidad de encontrar interacciones químicas entre el PHEMAOH, taninos y SiO_2 . Es así como se decidió que los sistemas SiO_2 -Ta y SiO_2 -PHEMAOH-Ta fueran estudiados al 0.1, 2 y 5% en peso de taninos.

A partir de los análisis de IR realizados a los compuestos puros, así como a los tres sistemas sintetizados (PHEMAOH-Ta, SiO_2 -Ta y SiO_2 -PHEMA-Ta), se observó una mayor integración química entre los compuestos que forman estos sistemas. Esta interacción química se hace más evidente cuando se emplea un polímero de cadena corta (PHEMAOH), siendo ésta aún mayor cuando están los taninos al 2% en el sistema PHEMAOH-Ta y al 5% en peso para los sistemas SiO_2 -Ta y SiO_2 -PHEMA-Ta.

Debido a lo anterior, se propuso estudiar a partir de espectroscopía Raman, análisis térmicos (DSC y TGA) y SEM el sistema SiO_2 -PHEMA-Ta para la composición más alta de taninos (5%), y compararla contra la concentración más alta de taninos empleada en los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO_2 -Ta (2 y 5%

respectivamente).

Siguiendo con el estudio del sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta, se realizaron análisis complementarios de RMN, para estudiar el entorno químico que se puede originar en este sistema. Cabe señalar que se hicieron análisis de RMN de carbono y silicio únicamente al sistema SiO_2 -PHEMAOH. Lo anterior fue llevado a cabo debido a que en el sistema formado por los tres compuestos (SiO_2 -PHEMAOH-Ta), el SiO_2 y el PHEMAOH se encuentran en mayor proporción con respecto a los taninos, y esta técnica es muy sensible a la concentración de los compuestos que se encuentran a bajas concentraciones.

Al analizar el sistema SiO_2 -PHEMAOH por RMN y comparar los espectros que resultan de RMN contra los compuestos puros de SiO_2 y PHEMAOH, se puede observar el entorno químico así como la integración química que presenta el sistema SiO_2 -PHEMAOH. A través de estos resultados, se puede predecir y corroborar que existe integración química entre los compuestos que constituyen el sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta.

Finalmente, siguiendo con este diagrama de flujo, se muestra la aplicación en forma de recubrimiento en el cobre del sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta al 5% en peso de taninos. Cabe destacar que el avance de la corrosión en las placas de cobre recubiertas expuestas a condiciones ambientales, fue comparado por medio de fotografías con placas expuestas a las mismas condiciones pero sin recubrimiento después de un periodo de tres meses.

4.2 Caracterización del PHEMA

Utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC), se determinó que el peso molecular promedio del PHEMA es de 114 963. En el apéndice B se muestra la curva de distribución de pesos moleculares promedio que resultó para este compuesto. En la literatura se reporta el uso de PHEMA con pesos moleculares promedio alrededor de 130 000 y superiores a este valor. Por lo tanto, se puede observar que el PHEMA utilizado en este trabajo presenta un peso molecular promedio cercano al valor reportado por Hajjí P. y col., 1999.

Además, el PHEMA fue caracterizado por espectroscopía IR para estudiar los principales grupos funcionales presentes en este polímero, a continuación se presentan los resultados de estos análisis.

4.2.1 Análisis por IR del PHEMA

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de IR del PHEMA. En este espectro se observa una banda a 3396 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión (ν_s) del grupo hidroxilo del hidroxietileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$). A 2943 cm^{-1} se encuentra otra señal característica de este grupo originada por la vibración de tensión asimétrica del metilo.

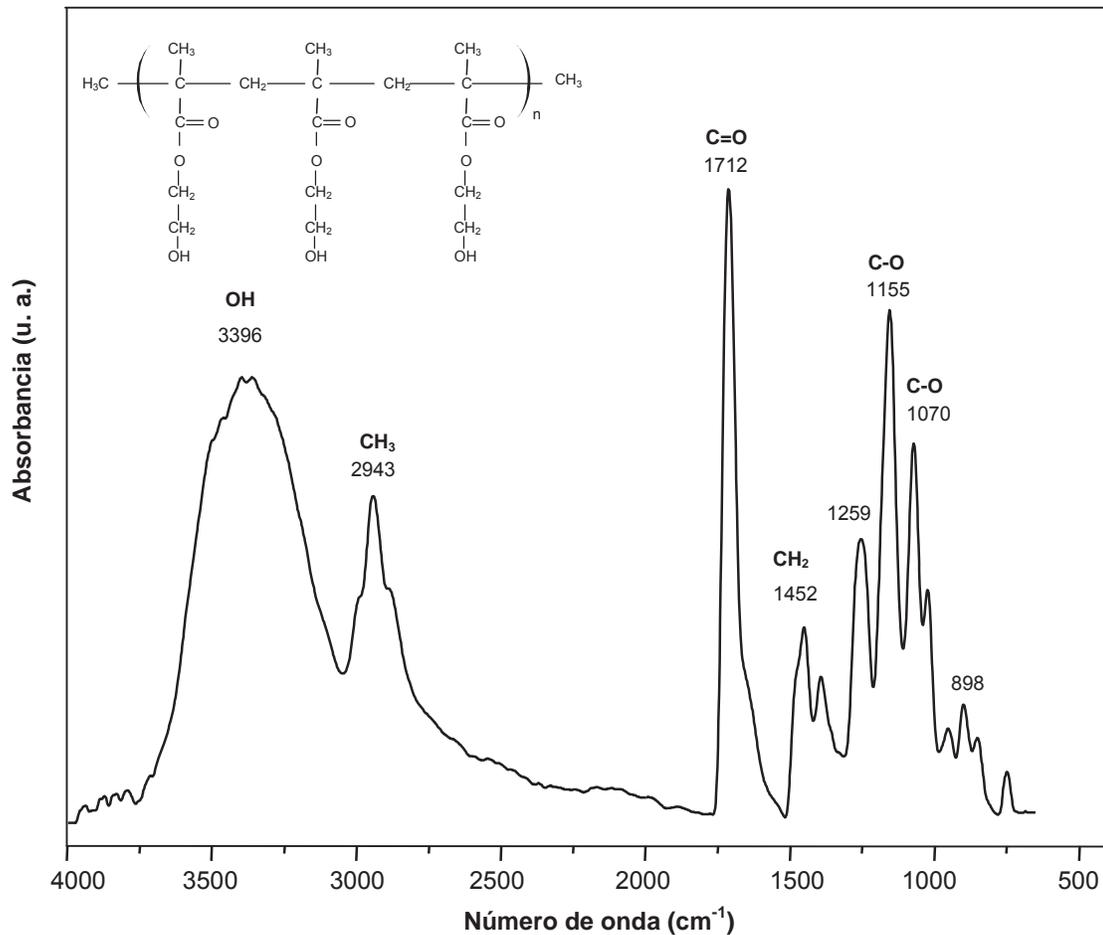


Figura 4.2. Espectro de IR del PHEMA.

El pico ubicado a 1712 cm^{-1} , corresponde a la vibración de tensión del doble enlace carbono-oxígeno. Mientras que hacia la derecha de este espectro aparece una señal a 1452 cm^{-1} , que se origina debido a la deformación del metileno presente en el grupo hidroxietileno. Por otra parte, las señales que a 1155 y 1070 cm^{-1} , se deben a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del enlace carbono-oxígeno

respectivamente. En este espectro se puede observar que la polimerización del HEMA se ha llevado a cabo en un 100%, ya que en el intervalo de 1680-1620 cm^{-1} no existe un señal apreciable del grupo -C=C- .

En la tabla 4.1 se resumen las señales características más relevantes de IR del PHEMA así como las que se tienen reportadas para este polímero.

Tabla 4.1. Señales características de IR del PHEMA (Hajji P. y col., 1999).

Grupo	Vibración	Posición aproximada (cm^{-1})	Posición experimental (cm^{-1})
$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	ν OH	3439	3396
$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	ν_a CH_2	2952	2943
-C-C=O-	ν C=O	1727	1712
$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	δ CH_2	1456-1486	1452
-C-C=O-	ν_a C-O	1160	1155
-C-C=O-	ν C-O	1077	1070

4.3 Caracterización de los taninos

El peso molecular promedio de los taninos determinado por cromatografía de permeación en gel resultó de 6 485. En el apéndice B se muestra la curva de distribución de pesos moleculares de este compuesto.

Los estudios realizados por Isaza M. Hipólito en el 2007, señalan que los taninos presentan pesos moleculares en el intervalo de 600 a 6 000. Mientras que el ácido tánico grado comercial presenta un peso molecular promedio de 1 701.23 (Aldrich sigma). Este compuesto se menciona como dato de referencia debido a que se considera que los taninos se encuentran formados por unidades monoméricas del ácido tánico.

Comparando el peso molecular promedio de los taninos y el ácido tánico, se puede observar que éste en los taninos es aproximadamente 4 veces más grande que el del ácido tánico, esto corrobora que los taninos presentan estructuras más complejas y grandes que el ácido tánico.

Por otra parte, los taninos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja

y Raman para conocer los principales grupos funcionales que éste tipo de compuestos presentan. Adicionalmente, se hizo una comparación entre el espectro de infrarrojo que resulta de los taninos y el ácido tánico para corroborar que se encuentran constituidos por grupos funcionales similares.

4.3.1 Análisis por IR de los taninos

En la Figura 4.3 se muestra el espectro de IR de los taninos y del ácido tánico. En el espectro de IR de los taninos, se pueden observar principalmente dos señales intensas, la primera a 3381 cm^{-1} debida a la gran cantidad de grupos OH que forman parte de los anillos aromáticos de esta molécula. La segunda señal aparece a 1614 cm^{-1} y corresponde a la vibración de tensión del grupo del C=C en anillos aromáticos. A 1452 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración de deformación del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, mientras que a 646 cm^{-1} se encuentra la señal de flexión del -C-H del anillo aromático.

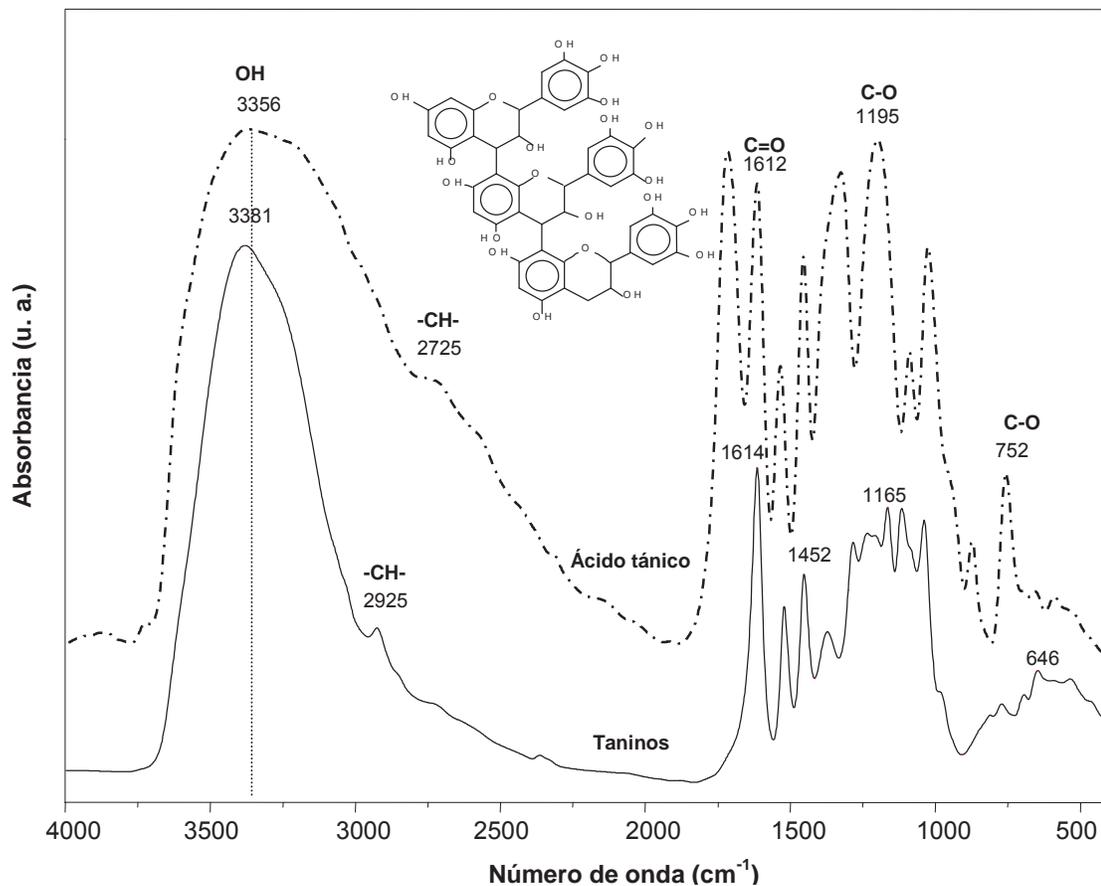


Figura 4.3. Espectro de IR de los taninos y ácido tánico.

Por otra parte, al comparar ambos espectros en la Figura 4.3, se observa que éstos presentan los mismos picos característicos de los grupos funcionales que los constituyen, sólo que a diferentes intensidades. Cabe mencionar que el ácido tánico es un compuesto grado comercial (Aldrich Sigma) de alta pureza que puede ser tomado como referencia, a través del cual se puede deducir que los taninos utilizados en este trabajo son compuestos que contienen pocas impurezas y grupos funcionales similares al ácido tánico.

Como se ha podido observar en la Figura 4.3, la señal característica de los grupos OH's aparece en los taninos a 3381 cm^{-1} , mientras que en el ácido tánico a 3377 cm^{-1} . Así mismo, en los taninos se puede apreciar una banda a 2925 cm^{-1} correspondiente a los grupos metileno, mientras que en el ácido tánico se obtiene una ligera señal de estos grupos a 2725 cm^{-1} .

Otra diferencia apreciable en cuanto a intensidades en estos espectros se encuentra entre los grupos carbonilos, ya que en el ácido tánico aparecen picos más intensos de estos grupos a 1611 cm^{-1} y 1195 cm^{-1} , los cuales aparecen en los taninos a bajas intensidades (1612 cm^{-1} y 1165 cm^{-1}). Lo anterior es debido a que los taninos presentan una asociación entre sus carbonos, originando señales más bajas del grupo carbonilo, mientras que en el ácido tánico estos grupos se encuentran más libres. Cabe señalar que en ambos espectros aparece un pico a 1452 cm^{-1} correspondiente a la banda de vibración de los enlaces $\text{-C-C}_{\text{aromático}}$.

En la Tabla 4.2 se muestran las señales características de IR de los taninos, las cuales se comparan con las frecuencias que se tienen asignadas para los compuestos polifenólicos.

Tabla 4.2. Señales características de IR de los taninos (Socrates George, 2001).

Grupo	Vibración	Posición aproximada /experimental (cm^{-1})
Arom-CH ₂ -OH	ν OH	3400/3381
Arom-CH ₂ -OH	ν_a CH ₂	2920/2925
Arom-C-O-	ν C-O	1630/1614
Arom-CH ₂ -OH	δ CH ₂	1420/1452
Arom-O-	ν_a C-O	1050/1165
Arom-O-	ν C-O	800/646

4.3.2 Análisis térmicos (TGA) de los taninos

El termograma de TGA de los taninos que aparece en la Figura 4.4, permite apreciar cuatro regiones térmicas. La primera se ubica de 25 a 156 °C, y es debida a la pérdida principalmente de solvente; de 157 a 175 °C se produce una pequeña depresión debida a la pérdida parcial de los taninos.

Posteriormente entre 176 y 375 °C, se encuentra la tercera zona, en donde se pierde un 25% de muestra. Finalmente de 378 a 480 °C, se descomponen los taninos por completo, mientras que a temperaturas mayores a 480° sólo se observa que queda un residuo sólido correspondiente a carbono.

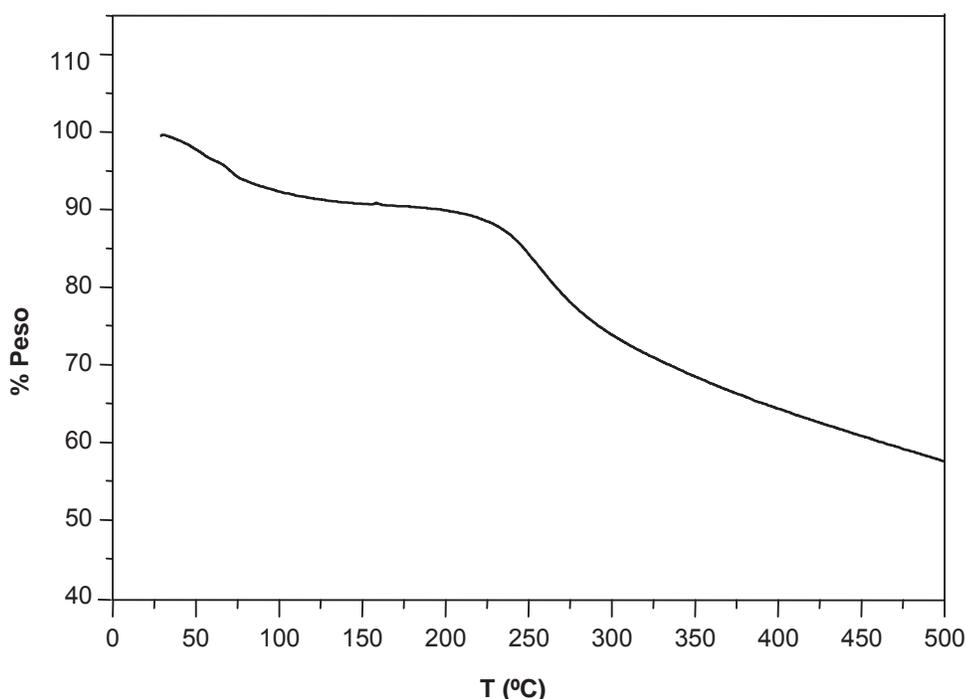


Figura 4.4. Termograma de TGA de los taninos.

4.4 Caracterización del SiO₂

Este compuesto fue caracterizado por espectroscopía infrarroja (IR) y Raman, así como por resonancia magnética nuclear (²⁹Si-RMN). Las dos primeras técnicas permitieron estudiar los grupos funcionales que presenta este compuesto a través de las intensidades de los picos de absorción, así como del número de onda a la cual aparecen. Mientras que por ²⁹Si-RMN se analizó el entorno químico que presenta este compuesto.

4.4.1 Análisis por IR y Raman del SiO₂

En la Figura 4.5 se presenta el espectro de IR del SiO₂ puro, el cual exhibe picos característicos de este compuesto a 3488, 1874, 1635, 1128, 1072, 804 y 449 cm⁻¹. La banda a 3488 cm⁻¹ pone de manifiesto la existencia de la vibración de tensión simétrica del grupo OH presente en los grupos Si-OH's.

En este espectro se encontró a 1635 cm⁻¹ agua residual intramolecular como resultado de las deformaciones angulares del O-H (O-H-O). González H. J. y col. en el 2000 reportaron que puede existir también una contribución cerca de los 1650 cm⁻¹ debida a etanol residual, sin embargo, la ausencia de esta banda así como del pico correspondiente al carbono que a parece a aproximadamente 2940 cm⁻¹, puso de evidencia que no se tiene este tipo de alcohol en el SiO₂. La presencia de las dos bandas a 1635 y 1650 cm⁻¹, indica que la sílica xerogel contiene una cantidad apreciable de agua molecular así como una alta cantidad de grupos hidroxilo (Orcel y col., 1986; González H. J. y col., 2000).

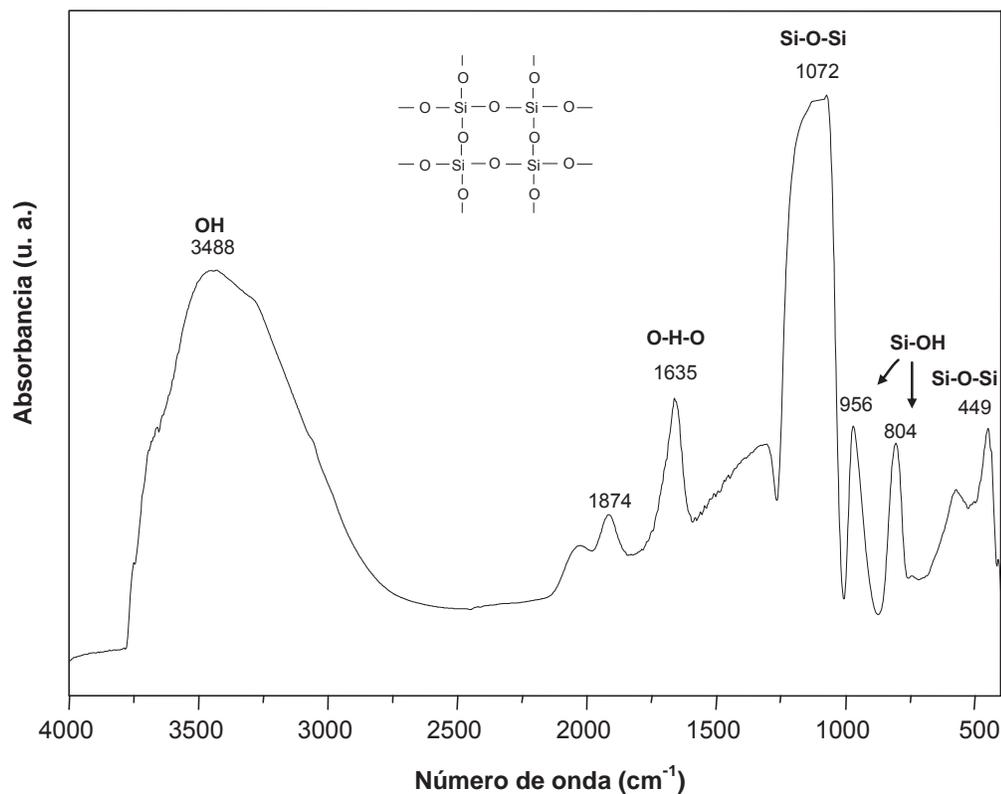


Figura 4.5. Espectro de IR del SiO₂.

En este mismo espectro, se pueden apreciar las dos bandas principales correspondientes al grupo Si-O-Si, la banda más intensa es debida a la vibración de tensión asimétrica que aparece a 1072 cm^{-1} , mientras que la banda a 449 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión simétrica.

A 956.7 y 804.3 cm^{-1} se presenta un pico asociado a la vibración de tensión simétrica del Si-OH y a la vibración de tensión simétrica del átomo de oxígeno respectivamente. Una banda que aparece a 572 cm^{-1} muestra que en la estructura de este compuesto imperan principalmente las especies de ciclotetrasiloxanos.

Lo anterior es debido a que en el proceso sol-gel se empleó una alta concentración de agua, por que con esto se favorece una hidrólisis completa, facilitando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas, produciendo una red tridimensional interconectada de siloxanos con alto contenido de grupos OH y ligera cantidad de H_2O . Esto se puede corroborar a partir de los trabajos realizados en el 2002 por Martínez J. R. y Ruíz F. La tabla 4.3 muestra las señales características de IR para el SiO_2 .

Tabla 4.3. Señales características de IR del SiO_2 (González H. J. y col., 2000).

Grupo	Vibración	Posición aproximada (cm^{-1})	Posición experimental (cm^{-1})
O-H	ν_s	3000-3750	3488
H-O-H	δ	1620-1650	1635
Si-O-Si	ν_a	1000-1250	1072
Si-OH	ν_s	900-800	956
Si-O-Si	ν_s	800-850	804

Debido a que la espectroscopía Raman proporciona información vibracional molecular complementaria a la de la espectroscopía infrarroja, se ha estudiado al SiO_2 a partir de esta técnica.

En la Figura 4.6 se muestran los resultados de espectroscopía Raman de este compuesto. El espectro Raman del SiO_2 presenta una tendencia típica de una estructura amorfa de SiO_2 , y en él se pueden apreciar principalmente los enlaces de tipo Si-O-Si. En este espectro se puede observar una banda centrada alrededor de los 484 cm^{-1} , que es generalmente asociada a movimientos de los átomos de

oxígeno, y se atribuye a modos vibracionales simétricos de estiramiento del enlace Si-O-Si. En la literatura esta banda se localiza a 430 cm^{-1} (González y col., 2000).

En esta misma figura se pueden observar dos picos, uno a 1048 y otro a 3338 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces Si-O-Si.

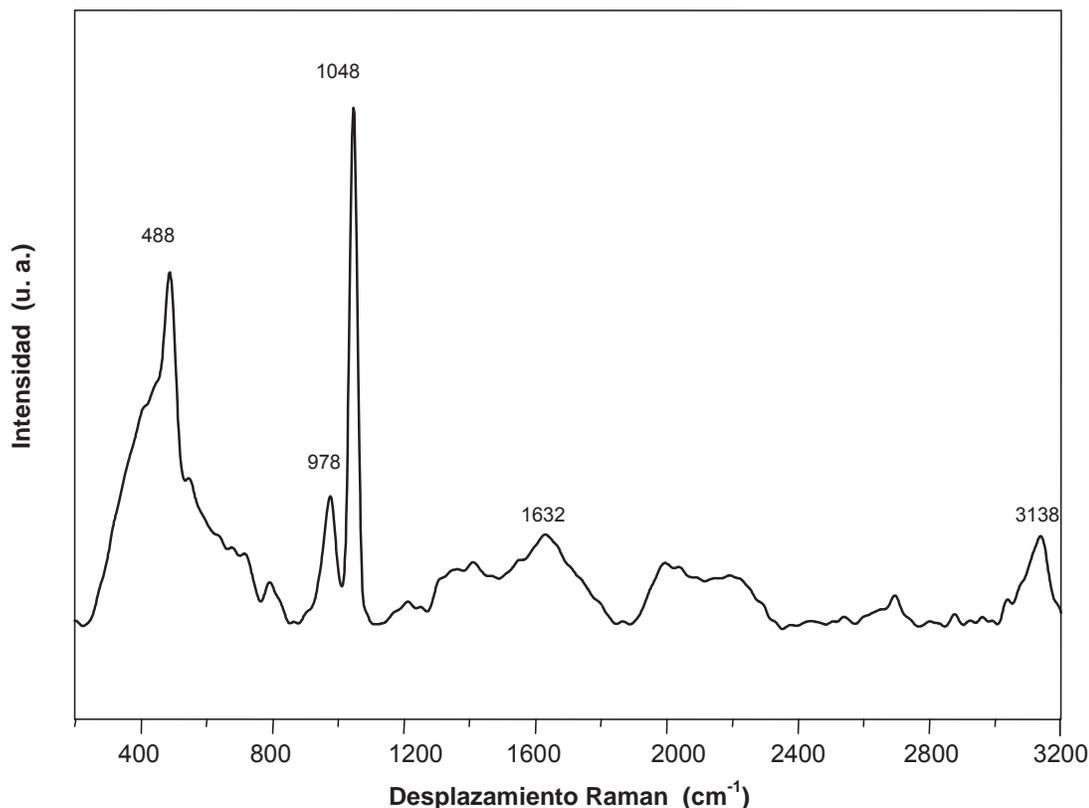


Figura 4.6. Espectro Raman del SiO_2 .

4.5 Caracterización del sistema PHEMA-Ta

En esta sección, se discuten y analizan los resultados de MO e IR realizados al sistema PHEMA-Ta. Los análisis de microscopía óptica (MO) de este sistema, se hicieron al 5 y 20% en peso de taninos. Mientras que los análisis de IR fueron realizados al 0.1, 0.5 y 2% peso de taninos.

4.5.1 Análisis por microscopía óptica del sistema PHEMA-Ta

Las figuras 4.7a y 4.7b, permiten apreciar la MO a una resolución de 40x del sistema PHEMA-Ta a dos concentraciones diferentes de taninos. En la primera

micrografía (4.7a), el tanino se encuentra presente al 20% en peso, mientras que en la Figura 4.9b el tanino está presente en la matriz polimérica en un 5% en peso.

En las figuras 4.7a y 4.7b, se puede observar que en este sistema se genera una superficie rugosa debida a la matriz polimérica (PHEMA), lo anterior indica que no es adecuado que este polímero sea usado como matriz en la síntesis de recubrimientos anticorrosivos, ya que para este tipo de aplicaciones se debe contar con materiales que presenten superficies lisas.

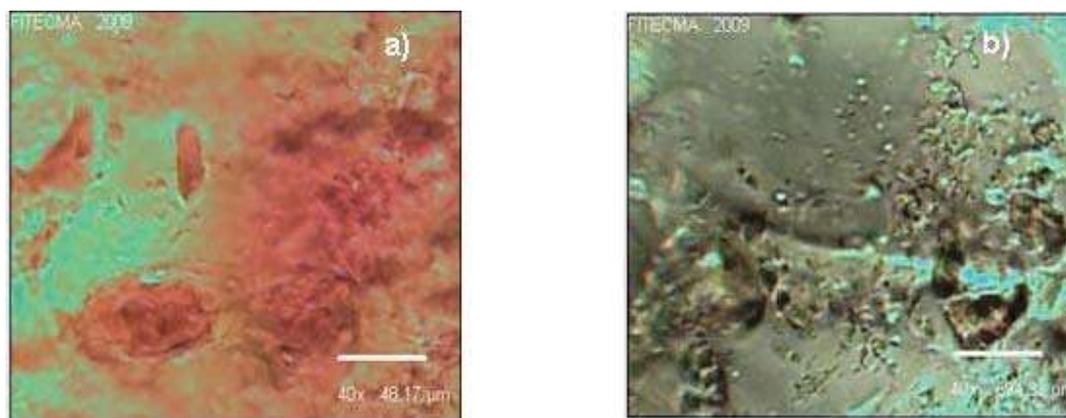


Figura 4.7. MO del sistema PHEMA-Ta al 20% (a) y 5% en peso de taninos (b).

Adicionalmente, al comparar estas figuras se puede observar que a altas concentraciones de taninos (20% en peso), se presenta una mayor coloración y aglomeración de estos compuestos en la superficie del polímero, mientras que al disminuir la concentración de taninos en un 5% sólo se aprecia una ligera coloración, sin embargo, para esta última concentración de taninos, no hay una evidencia apreciable de aglomeraciones de estos compuestos en la superficie del PHEMA.

Por lo tanto, a partir de los análisis de MO, se decidió explorar con concentraciones de taninos más pequeñas que las que fueron empleadas en estos análisis. Se decidió a estudiar y analizar mediante IR las interacciones químicas que se presentan entre el PHEMA y los taninos en el sistema PHEMA-Ta a concentraciones menores al 5%. Los análisis y la discusión de los resultados de IR de este sistema se muestran a continuación.

4.5.2 Análisis por IR del sistema PHEMA-Ta

En esta sección se presentan los análisis de IR realizados al sistema PHEMA-Ta al 0.01, 0.1 y 2 % en peso de taninos, los cuales se comparan con los espectros de IR obtenidos para el PHEMA y los taninos (Figura 4.8).

El espectro de IR correspondiente al PHEMA puro, permite apreciar una banda intensa a 3392 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del grupo OH; también se puede apreciar un pico a 1714 cm^{-1} , característico de la vibración de tensión del grupo C=O.

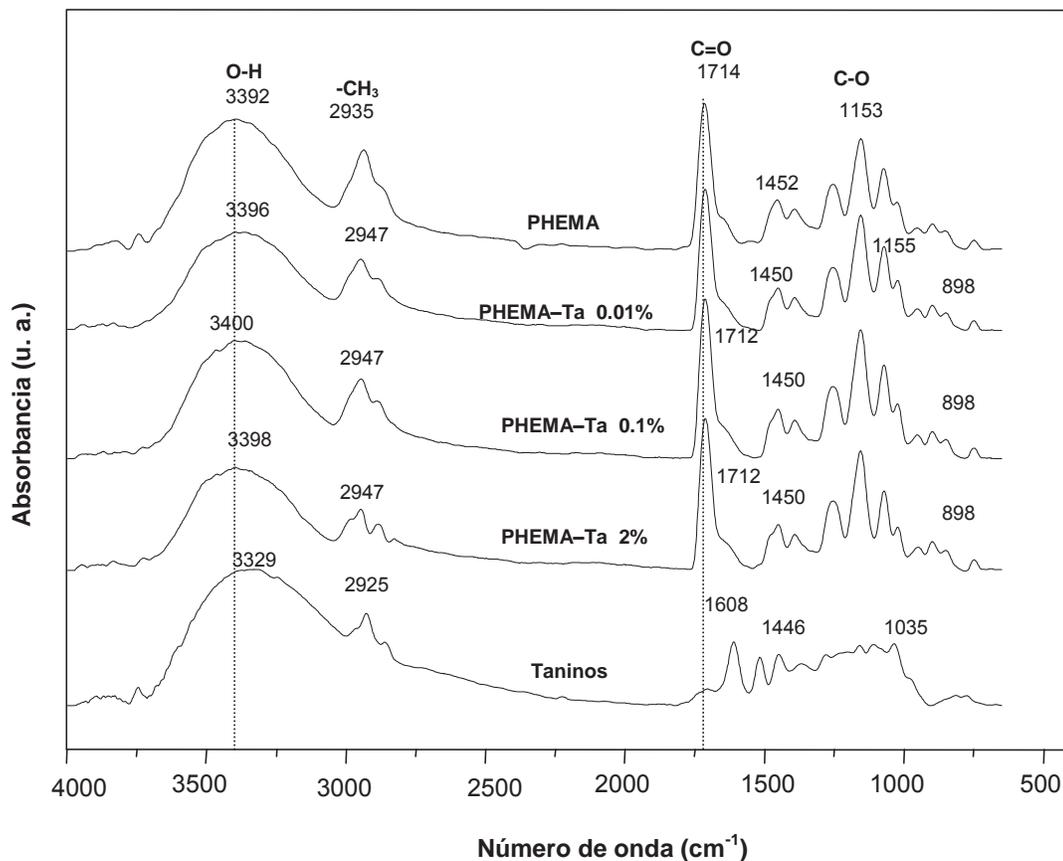


Figura 4.8. Espectro de IR del sistema PHEMA-Ta.

De forma general en los espectros de IR del sistema PHEMA-Ta al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos (Figura 4.8), se puede apreciar un ligero desplazamiento de la señal del grupo OH hacia la izquierda del espectro para las tres composiciones de taninos utilizadas.

Este corrimiento hacia números de onda mayores a la señal de los grupos OH's en el espectro de PHEMA y taninos puros, se puede deber principalmente a

que el PHEMA presenta una menor disposición de grupos OH's libres entre las cadenas poliméricas (tal como se expone a más detalle en el apéndice D).

Esta menor disposición de grupos OH's en el PHEMA, es debido a que éstas se encuentran interactuando entre ellas mismas a través de estos grupos, lo cual además inhibe la interacción con otros compuestos. Lo anterior también se puede observar a partir del peso molecular promedio encontrado para este compuesto, a través de cual se encontró que este polímero está formado por grandes cadenas debido a que cada una de ellas contiene aproximadamente 1006 unidades monoméricas de HEMA.

Por otra parte, en los espectros de este sistema para las tres composiciones de taninos empleadas, se observa en la región de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ un decremento de la señal de los grupos alifáticos ($-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$) como función del decremento de los taninos.

Finalmente a 1712 cm^{-1} se encuentra la señal característica del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), el cual sufre un ligero desplazamiento de 2 cm^{-1} ; sin embargo, esto no es indicativo de que exista interacción química entre de los grupos $\text{CO}\cdots\text{H-O}$ presentes en el PHEMA y los taninos respectivamente.

4.5.3 Discusión de resultados del sistema PHEMA-Ta

A partir de los resultados por MO realizados al sistema PHEMA-Ta al 20 y 5% en peso de taninos, se puede observar que se obtiene una alta rugosidad en la superficie debida a la matriz polimérica, lo cual indica que en la síntesis de recubrimientos no es posible que este polímero pueda ser usado exclusivamente como matriz, ya que en este tipo de aplicaciones se debe contar con superficies que presenten homogeneidad.

Por otra parte, este análisis también ha permitido encontrar que en el sistema PHEMA-Ta a concentraciones al 20% en peso de taninos, se presenta una asociación entre las moléculas de los taninos, los cuales se pueden observar en las micrografías como pequeños aglomerados.

Así mismo, a través de estas micrografías, se observan diferentes tonalidades de coloración en la superficie del PHEMA, mientras que a concentraciones de 5% en peso de taninos no se logran apreciar dichas aglomeraciones. Además, se genera una superficie aparentemente homogénea en cuanto al grado de coloración que se

presenta en este material.

Una vez discutidos y analizados los resultados de MO anteriores, se llevó a cabo el análisis por IR para este sistema, para esto se decidió explorar con concentraciones de taninos en un orden de magnitud menores a las que se utilizaron en los análisis de MO. Es así como se estudió y se hicieron los análisis de IR al sistema PHEMA-Ta al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos.

Por otra parte, al emplear concentraciones de taninos pequeñas (>5%) en el sistema PHEMA-Ta, se tenía la certeza de que este sistema iba a presentar interacción química entre el PHEMA y los taninos. Sin embargo, los resultados no fueron los esperados, ya que no se encontró interacción química entre estos compuestos para las tres concentraciones de taninos estudiadas.

Lo anterior fue observado al analizar la banda de los grupos OH's en el espectro de IR del sistema PHEMA-Ta, la cual para las tres composiciones de taninos empleadas, se desplaza a longitudes de onda mayores a 3396 y 3329 cm^{-1} , las cuales son las señales características del grupo OH en el espectro de IR del PHEMA y taninos puros.

Debido a que la molécula de PHEMA y taninos contiene en su estructura grupos OH's, se esperaba encontrar interacción química entre estos dos compuestos mediante la formación de puentes de hidrógeno principalmente, que de formarse en el sistema PHEMA-Ta, se observaría un corrimiento de la banda de los grupos OH's hacia un número de onda menor.

Sin embargo, lo anterior no se logró apreciar en el espectro de IR en este sistema, debido a que el número de onda a la que aparece la banda de los OH's, en lugar de disminuir aumenta a números de onda mayores a la señal que presentan estos grupos en el espectro de IR del PHEMA y los taninos puros.

La aparente interacción nula encontrada por IR entre el PHEMA y los taninos en el sistema PHEMA-Ta, es debida principalmente a que este polímero se encuentra formado por grandes cadenas poliméricas. Lo anterior fue corroborado con el peso molecular obtenido para este compuesto, a través del cual se puede decir que aproximadamente en cada cadena polimérica del PHEMA se encuentran 1006 unidades monoméricas de HEMA.

A partir de lo anterior se puede pensar que las cadenas poliméricas en el PHEMA presentan un alto grado de asociación entre ellas, de tal forma que no

permiten que sus grupos OH's puedan interaccionar libremente con otros compuestos tales como los taninos.

Debido a la discusión y análisis obtenidos por IR, así como a la información proporcionada por MO, se propuso sintetizar un PHEMA de bajo peso molecular denominado PHEMAOH a fin de lograr una mayor interacción entre este polímero y los taninos; además de emplear las mismas concentraciones de taninos utilizadas en el sistema PHEMA-Ta, es decir, 0.01, 01 y 2% en peso de taninos.

Antes de continuar con el estudio y análisis de este trabajo, se hace un breve paréntesis para indicar que los análisis de IR anteriores mostrados, fueron realizados por la técnica por ATR (reflectancia total atenuada). Para realizar estos análisis, se utilizó la muestra en forma de polvo y ésta fue directamente colocada en un platillo propio del equipo de IR. Sin embargo, los análisis de IR que aparecerán en las siguientes secciones fueron realizados por la técnica de transmisión; es decir, se empleó una pastilla en lugar de la muestra pulverizada para obtener los espectros de IR. Para obtener esta pastilla la muestra a analizar fue mezclada con KBr en una proporción de 1:100.

La razón por la cual se tuvo que cambiar de técnica para hacer los análisis de IR en las muestras que se presentan en las siguientes secciones, fue por que al depositar la muestra en forma de polvo directamente en el equipo, como se acostumbra en este tipo de análisis, se observó que éstas manchaban el platillo del equipo de IR, y para evitar esta situación, se procedió a utilizar la técnica de IR por transmisión.

Cabe mencionar que las técnicas por ATR y transmisión para determinar espectros de IR, son igual de confiables en cuanto a la obtención de espectros, aunque éstos no son idénticos en cuanto a intensidad y número de onda. Por esta razón no se puede comparar entre un espectro de IR obtenido por ATR y otro de transmisión aún cuando se trate de la misma muestra.

4.6 Caracterización del PHEMAOH

En este apartado se presentan las características más relevantes que presenta el PHEMAOH, para lo cual se hicieron análisis por GPC, espectroscopía de IR y Raman, así como análisis térmicos (DSC y TGA). Adicionalmente se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear (^{13}C -RMN).

A partir de la caracterización del PHEMAOH por GPC, se encontró el peso molecular promedio de este compuesto, el cual fue de 27 435. Al comparar este peso molecular con el que resulta para el PHEMA, se puede observar que el del PHEMAOH es aproximadamente 4 veces menor que el que se obtuvo para el PHEMA (114 963). Por lo tanto, se corrobora que se logró disminuir el peso molecular del polímero. En el apéndice B se muestra la curva de distribución de pesos moleculares obtenida para el PHEMAOH.

4.6.1 Análisis por IR y Raman del PHEMAOH

En la Figura 4.9 se presenta el espectro de IR del polímero de bajo peso molecular (PHEMAOH). En este espectro se pueden observar algunas señales importantes, dentro de las cuales se encuentra una banda intensa a 3446 cm^{-1} debida a la vibración de tensión simétrica de grupo OH, mientras que a 2947 cm^{-1} aparece la señal del metileno y a 1720 cm^{-1} se encuentra la vibración de tensión del grupo carbonilo.

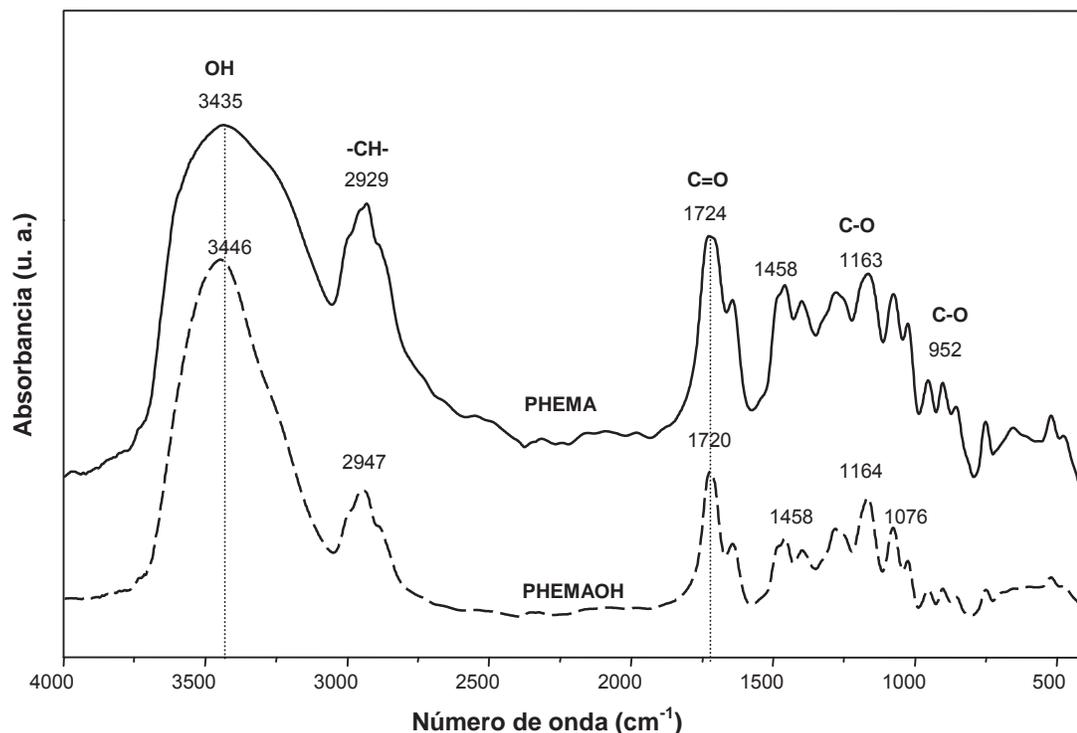


Figura 4.9. Espectro de IR del PHEMAOH y PHEMA.

En el espectro del PHEMAOH se pueden apreciar intensidades menores a

1458, 1164 y 1076 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión asimétrica del metileno y la vibración de tensión del grupo C-O.

En este espectro se puede notar que el PHEMAOH presenta más grupos OH's libres, lo anterior se observa al comparar la diferencia entre las intensidades de los picos del grupo OH y metileno en el espectro del PHEMA y PHEMAOH respectivamente.

Adicionalmente en la Figura 4.9 se presenta el espectro de IR del PHEMA, el cual es comparado con el espectro del PHEMAOH. Al comparar ambos espectros se puede observar que el PHEMAOH presenta bandas similares como las que resultan para el PHEMA sintetizado.

En el espectro del PHEMA, se aprecia una mayor intensidad del pico del grupo OH respecto al del metileno, mientras que en el espectro del PHEMAOH la diferencia entre estos dos picos es más pequeña. Esta disposición de grupos OH's libres también se pueden observar al comparar la diferencia entre las intensidades de los picos del grupo carbonilo, el cual en el espectro del PHEMAOH es menos intenso que el del PHEMA.

Por otra parte, se ha encontrado que los compuestos que contienen en su estructura química grupos OH's, pueden presentar bandas anchas de tensión de estos grupos en un espectro de IR. Este tipo de bandas pueden atribuirse a una suma de contribuciones de grupos O-H asociados por puentes de hidrógeno, que abarcan desde los simples dímeros, hasta cadenas poliméricas que implican a un elevado número de grupos hidroxilo.

En la tabla 4.4 se presentan las señales características más importantes de IR del PHEMA y PHEMAOH sintetizados.

Tabla 4.4. Señales características de IR del PHEMAOH (Hajjí P. y col., 1999).

Grupo	Vibración	Posición aproximada (cm^{-1})	Posición experimental PHEMA/PHEMAOH (cm^{-1})
-CH ₂ -CH ₂ -OH	ν OH	3439	3396/3348
-CH ₂ -CH ₂ -OH	ν_a CH ₂	2952	2943/2939
-C-C=O-	ν C=O	1727	1712/1720
-CH ₂ -CH ₂ -OH	δ CH ₂	1456-1486	1452/1458

-C-C=O-	ν_a C-O	1160	1155/1166
-C-C=O-	ν C-O	1077	1070/902

Adicionalmente a los estudios de IR del PHEMAOH se llevaron a cabo análisis de espectroscopía Raman, los cuales permiten apreciar los principales grupos funcionales que presenta este compuesto y que fueron observados por IR.

En la Figura 4.10 se presenta el espectro Raman del PHEMAOH, el cual es comparado con el espectro Raman del PHEMA. En el espectro del PHEMAOH se puede observar una banda típica e intensa del grupo OH a 2944 cm^{-1} . De la misma manera, en el espectro de este compuesto aparecen dos picos intensos a 1456 y 604 cm^{-1} , correspondientes al grupo carbonilo. También aparecen otras intensidades menores a 1722 , 1270 y 898 cm^{-1} , que son debidas a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$.

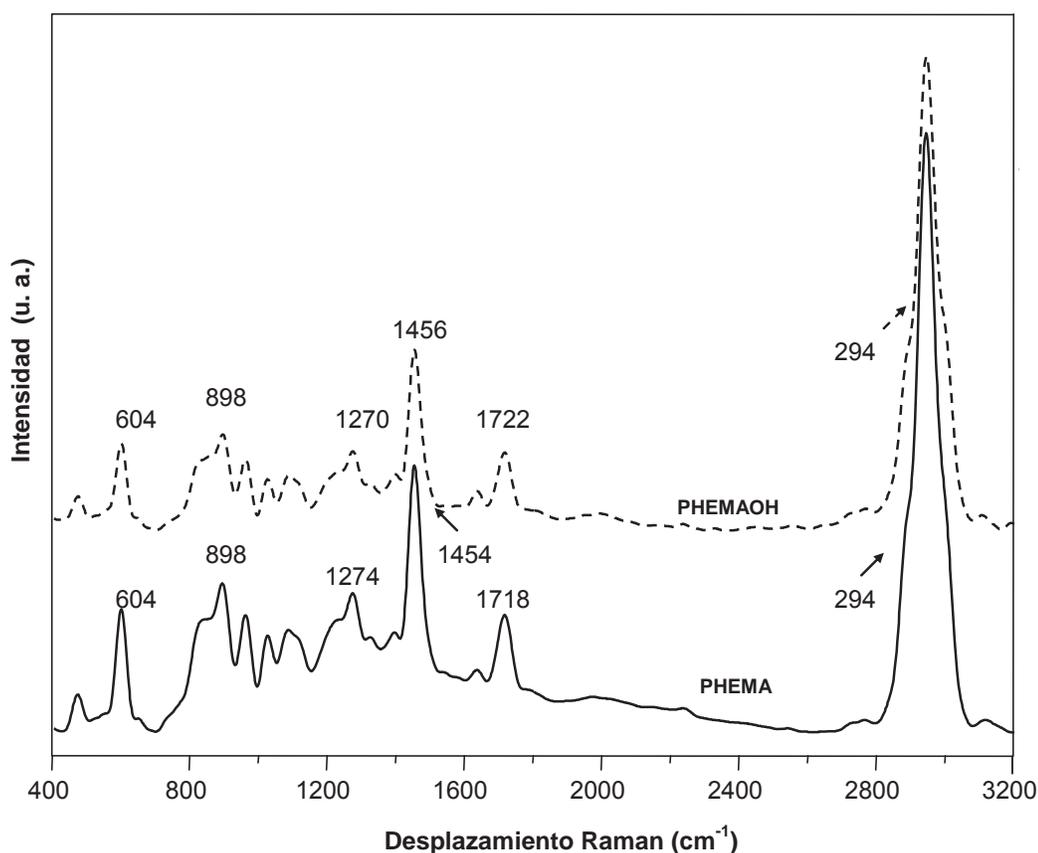


Figura 4.10. Espectro Raman del PHEMA y PHEMAOH.

Al comparar el espectro Raman del PHEMAOH con el del PHEMA, se puede

apreciar que el espectro del PHEMAOH presenta grupos funcionales similares al PHEMA, por lo que la disminución del peso molecular no modifica los grupos funcionales del polímero. Cabe destacar que en el espectro Raman, al igual como en el espectro de IR realizado al PHEMAOH, no se logra apreciar la señal de doble enlace, por lo que la reacción de polimerización se llevó a cabo casi en un 100%, tal como se había mostrado por IR.

Por otra parte cabe destacar que ambos espectros Raman son similares a los que se tienen reportados en algunos trabajos donde estudian materiales híbridos que contienen PHEMA (Zaręba G. I. y col., 1994).

4.6.2 Análisis térmicos (DSC y TGA) del PHEMAOH

Un análisis importante en los polímeros, lo constituyen los análisis térmicos, ya que a través de éstos se pueden observar las transiciones térmicas que experimentan este tipo de compuestos. En este caso, el PHEMAOH fue caracterizado por análisis de TGA y DSC, y los termogramas que se obtuvieron fueron comparados con los que resultaron para el PHEMA.

4.6.2.1 Análisis de DSC del PHEMAOH

En la Figura 4.11 se puede observar el termograma de DSC del PHEMAOH así como del PHEMA. Aún cuando se ha visto que es mejor emplear PHEMAOH debido a que permite generar una mayor integración con los taninos y el SiO₂, se hizo un estudio térmico al PHEMA únicamente para estudiar y comparar las diferencias térmicas que presenta un polímero de bajo (PHEMAOH) y alto peso molecular (PHEMA).

En el caso del termograma del PHEMA, se puede encontrar la temperatura de transición vítrea (T_g) a 50.13 °C, así como una ligera depresión a 201.88 °C que corresponde a la temperatura de fusión (T_m), esta pequeña depresión es debida a que este polímero presenta algunas regiones cristalinas.

En el termograma del PHEMAOH la T_g sufre un ligero decremento con respecto a la T_g del PHEMA ya que ésta aparece a 48.12 °C, lo anterior es debido a que el PHEMAOH presenta un menor entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas ya que éstas son de menor tamaño.

Por otra parte, se puede notar que sólo en el termograma del PHEMAOH se

presenta una temperatura de descomposición a 393.25 °C; en este caso se trata de un proceso de descomposición exotérmico propio del acomodamiento de las moléculas y fragmentación de las mismas.

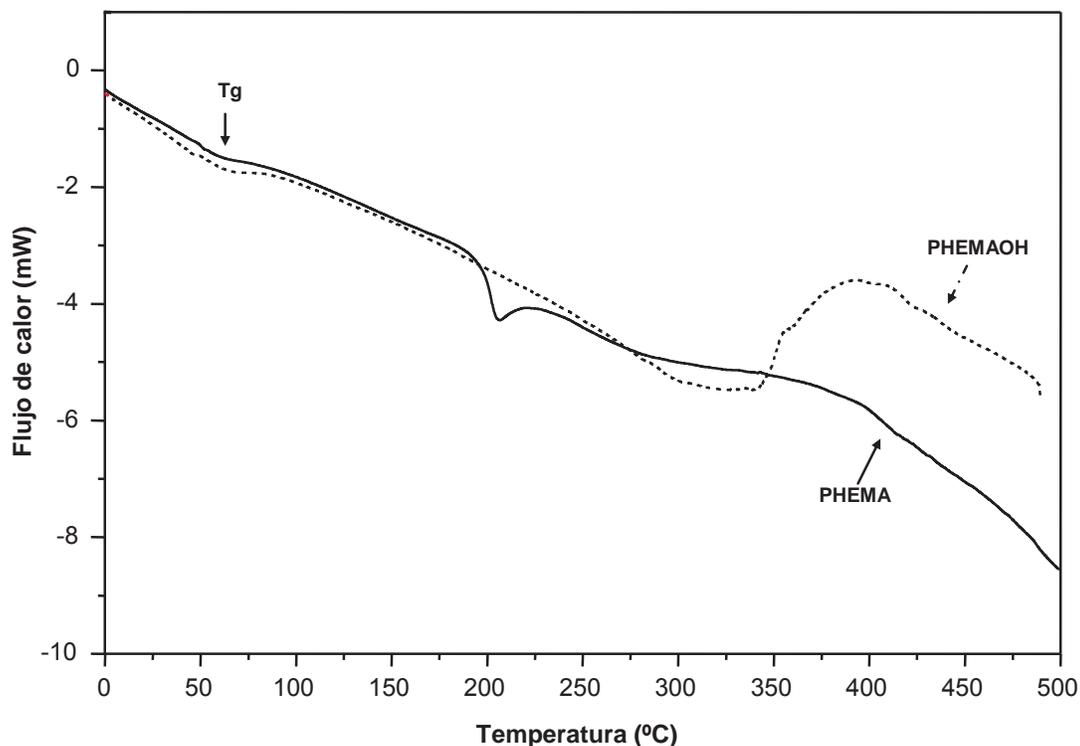


Figura 4.11. Termograma de DSC del PHEMAOH y PHEMA.

4.6.2.2 Análisis de TGA del PHEMAOH

En la Figura 4.12 se presentan los termogramas de TGA del PHEMAOH y PHEMA. El termograma del PHEMA, muestra la pérdida en peso de este polímero en un intervalo de temperaturas de 25 a 500 °C.

Inicialmente en el termograma del PHEMA, se observa una caída en peso de 25 a 150 °C que se atribuye a la pérdida de solvente y monómero residual, el cual fue de 3.5%. Posteriormente de 151 y 180 °C, se encuentra una pequeña zona térmicamente estable, después de este intervalo se observa una caída que empieza en 181 y termina en 268 °C, con una pérdida máxima a 220 °C de aproximadamente 36.5% en peso.

Esta pérdida es debida a una depolimerización parcial del polímero. Posteriormente se presenta otra pequeña depresión entre 267 y 312 °C, con un

máximo a 288 °C y una pérdida de peso de alrededor de 17%. Finalmente aparece la depolimerización total del polímero en el intervalo de 313 y 425 °C con una pérdida máxima a 365 °C de 42.5%, el material que queda después de 425°C es material carbonizado.

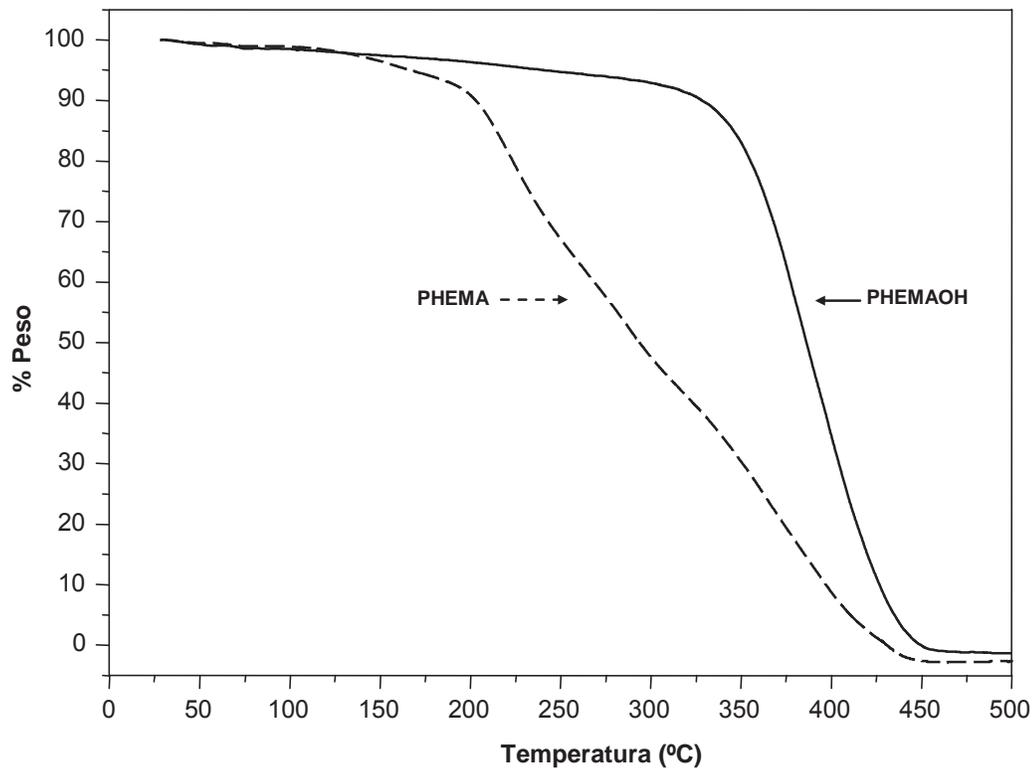


Figura 4.12. Termograma de TGA del PHEMAOH y PHEMA.

En el caso del termograma del PHEMAOH de la Figura 4.12, se pueden apreciar tres zonas bien definidas en comparación con las que resultan en el termograma del PHEMA. La primera zona aparece entre 25 y 100 °C, en donde se pierden principalmente solventes y monómero residual (2.5% en peso), posteriormente entre 101 y 300 °C se aprecia una zona térmica, la cual es más mayor comparada con la que resulta para el PHEMA.

Finalmente de 301 a 440 °C se presenta la depolimerización total (93% en peso), con una pérdida máxima entre 375 y 400 °C. Como se puede observar al comparar estos dos termogramas, al utilizar PHEMAOH se genera una zona térmicamente estable en un intervalo mayor de temperaturas, así como una temperatura de descomposición ligeramente más alta comparada con la que resulta

para el PHEMA.

4.7 Caracterización del sistema PHEMAOH-Ta

Una vez que se analizó y estudió el PHEMAOH de cadena corta (bajo peso molecular), se sintetizó el sistema PHEMAOH-Ta al 0.01, 0.1 y 2% en peso de taninos, los cuales fueron estudiados por IR para observar si existe interacción química entre estos compuestos. Adicionalmente fueron comparados los espectros de IR del sistema PHEMAOH-Ta para las tres composiciones de taninos empleadas, con los espectros de IR del PHEMAOH y los taninos puros.

4.7.1 Análisis por IR del sistema PHEMAOH-Ta

En la Figura 4.13 se presenta el espectro de IR obtenido para el sistema PHEMAOH-Ta con 0, 0.01, 0.1, 2 y 100% peso de taninos. Este espectro muestra que a bajas concentraciones de taninos (0.01%) no hay una interacción intermolecular apreciable entre el PHEMAOH y los taninos. Lo anterior fue corroborado al analizar la banda de los grupos OH's en este sistema, ya que ésta se desplaza a un número de onda mayor de 3448 cm^{-1} , la cual es la señal característica del grupo OH en el PHEMAOH.

Este desplazamiento negativo que se menciona puede ser debido a la baja concentración de taninos que se tiene en este sistema. Al aumentar la concentración de taninos a 0.1 y 2% en peso se logra apreciar que la banda de los grupos OH's presenta un desplazamiento a 3425 y 3419 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas se encuentran entre la señal del grupo OH encontrado en el espectro del PHEMAOH y los taninos puros.

Cabe resaltar que en este mismo espectro para cada composición de taninos empleada en el sistema PHEMAOH-Ta, se pueden apreciar intensidades cercanas a 1720 , 1458 y 1078 cm^{-1} que corresponden a los grupos C=O, CH₂ y C-O.

El análisis de este sistema a través de espectroscopía IR, muestra que la disminución del tamaño de la cadena polimérica, permite que este compuesto (PHEMAOH) interactúe mejor con los taninos cuando éstos están presentes al 0.1 y 2%. Esto fue observado principalmente al analizar que la banda del grupo OH en este sistema aparece entre 3448 y 3381 cm^{-1} , señales que corresponden a los grupos OH's en el espectro de IR del PHEMAOH y taninos respectivamente.

Por otra parte, cabe mencionar que en el sistema PHEMA-Ta analizado en la sección 4.5.2 no se observa lo anterior, porque como se mencionó en esa sección la banda de los grupos OH's para las tres composiciones estudiadas se desplaza a números de onda mayores a las que aparecen estos grupos en el espectro de IR del PHEMA y los taninos puros.

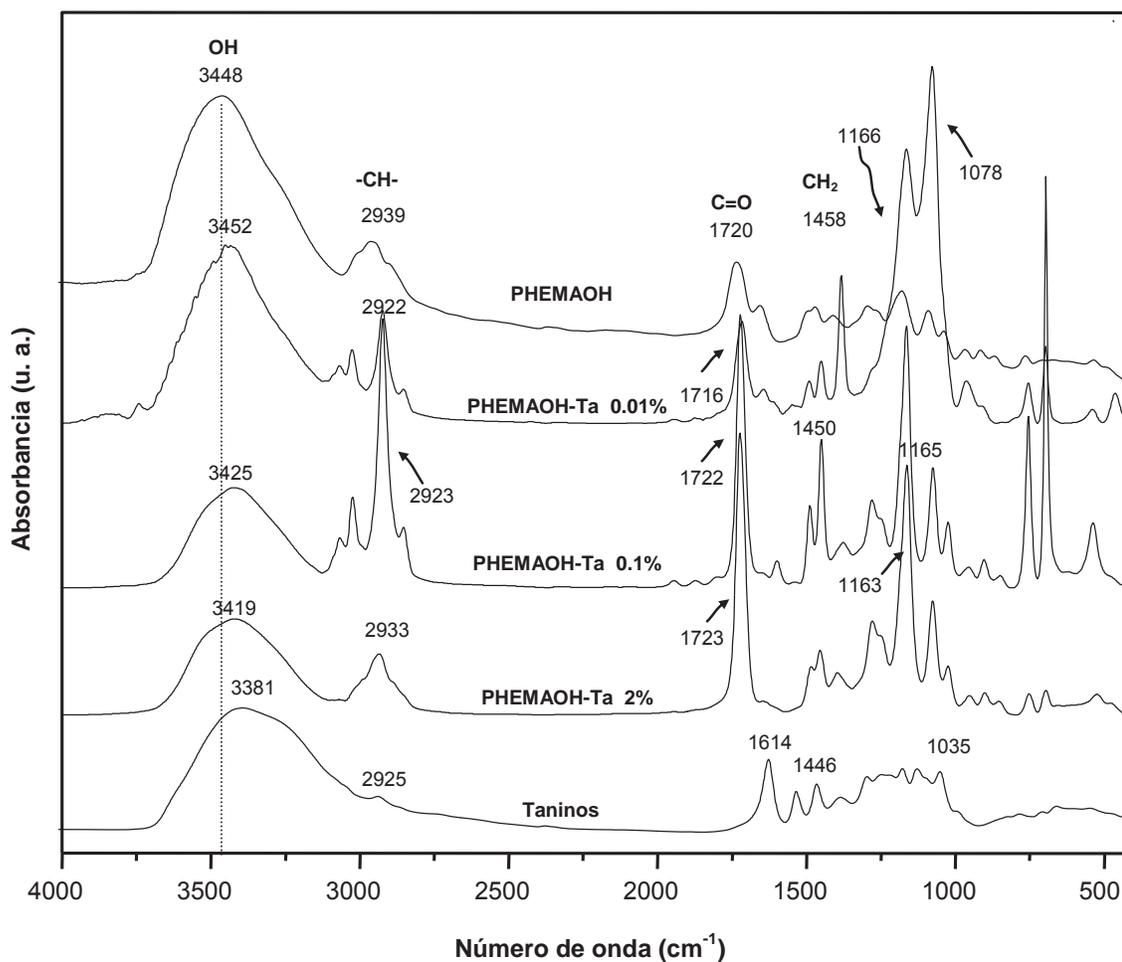


Figura 4.13. Espectro de IR del sistema PHEMAOH-Ta.

4.8 Caracterización del sistema SiO₂-Ta

Una vez sintetizado el sistema SiO₂-Ta al 0.1, 2 y 5% en peso, éste fue caracterizado por IR, y los espectros resultantes fueron comparados con los espectros de IR del SiO₂ y los taninos.

4.8.1 Análisis por IR del sistema SiO₂-Ta

La Figura 4.14 permite apreciar los espectros de IR del SiO_2 , del sistema SiO_2 -Ta a tres concentraciones diferentes de taninos 0.1, 2 y 5% en peso así como el espectro de los taninos puros. Este espectro permite observar principalmente el corrimiento que presentan las bandas de los grupos OH's del sistema SiO_2 -Ta con respecto a la señal que presentan estos grupos en el espectro del SiO_2 y los taninos puros respectivamente.

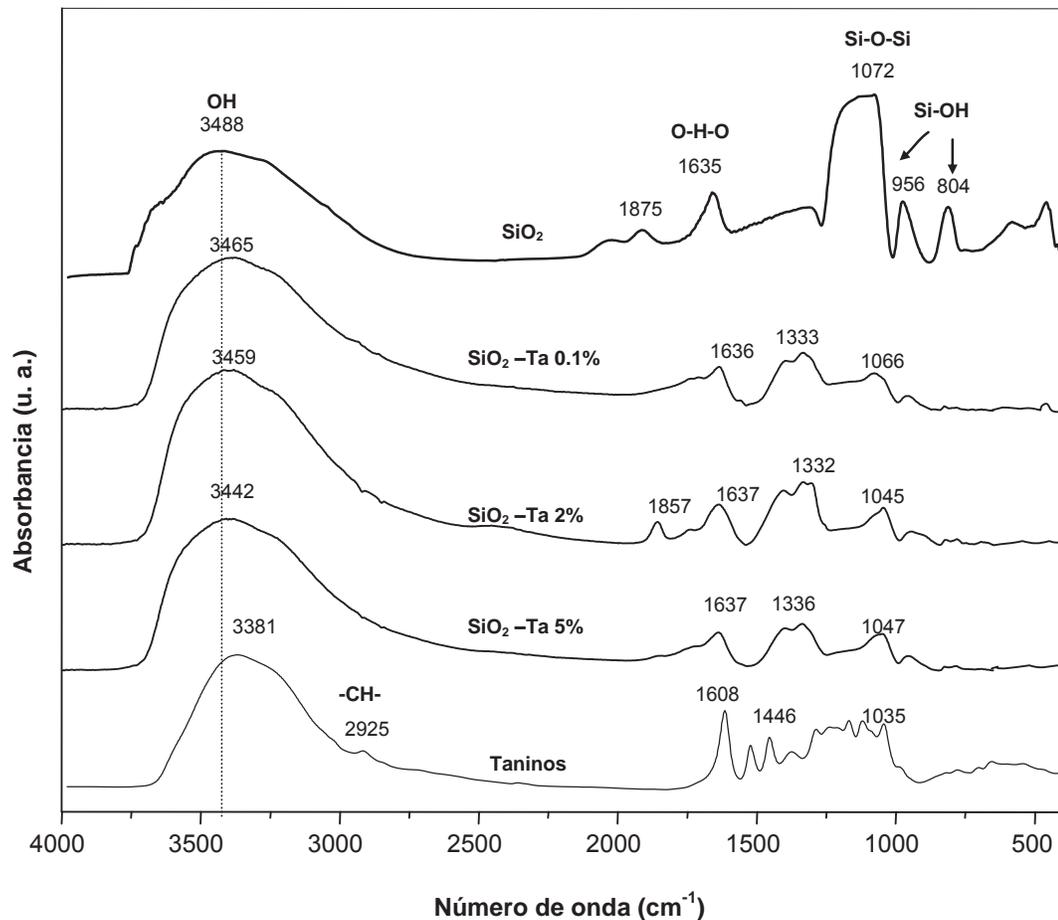


Figura 4.14. Espectro de IR del sistema SiO_2 -Ta.

En los espectros del sistema SiO_2 para la composición de taninos estudiados (0.1, 2 y 5% en peso), se aprecia un corrimiento de la banda de los grupos OH's hacia la derecha del espectro, es decir hacia menores números de onda, observándose que al incrementar la concentración de taninos de 2 a 5% en peso, se aprecia un mayor corrimiento promovido por el nivel de interacción química que se

presenta a través de los grupos OH's entre los taninos y el SiO₂, ya que la banda de los grupos OH's se desplaza de 3459 a 3442 cm⁻¹.

De la misma manera en la región de 1097 a 1040 cm⁻¹, que corresponde a la tensión de vibración Si-OH, se observa un desplazamiento del pico de absorción en relación al incremento de los taninos: 1072, 1066, 1045 y 1047 cm⁻¹ para un porcentaje en peso de 0, 0.1, 2 y 5%.

4.9 Caracterización del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

Una vez analizados los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-Ta por IR se llevó a cabo el análisis por esta técnica del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta, empleando tres composiciones diferentes de taninos (0.1, 2 y 5% en peso).

4.9.1 Análisis por IR del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

La Figura 4.15 permite apreciar los espectros obtenidos para el complejo SiO₂-PHEMA-Ta al 0.1, 2 y 5% en peso de taninos, los cuales son comparados con los espectros de IR obtenidos para el SiO₂ y los taninos.

De acuerdo a los tres espectros obtenidos para el sistema SiO₂-PHEMA-Ta, cabe mencionar que existe una interacción apreciable entre los grupos OH's presentes en el SiO₂, PHEMA y taninos.

A concentraciones menores al 5% de taninos, la banda característica de los grupos OH's sufre un desplazamiento hacia longitudes de onda más pequeñas ubicadas dentro del intervalo de la señal del grupo OH obtenida de cada uno de los compuestos puros. Al 0.1% en peso de taninos en este sistema, la banda de los grupos OH's aparece entre el PHEMA y el SiO₂, mientras que al 2 y 5% ésta se encuentra entre el polímero y los taninos.

Por otra parte la señal característica de los grupos alifáticos (-CH₃, -CH₂) presenta una mayor interacción entre el PHEMA y los taninos cuando estos últimos están presentes a bajas concentraciones en el complejo SiO₂-PHEMA-Ta.

A 1714 cm⁻¹ se encuentra la señal característica del grupo C=O, la cual sufre un ligero desplazamiento originado por la interacción de los grupos CO...H-O presentes en el PHEMA y los taninos respectivamente. Finalmente, en la región comprendida 1072 a 1066 cm⁻¹ que corresponde a la tensión de vibración Si-O se observa un desplazamiento y decremento del pico de absorción de este grupo en

relación al incremento de los taninos, lo anterior puede advertir que esta disminución es debida a que el SiO_2 se encuentra interactuando con los taninos así como con el polímero.

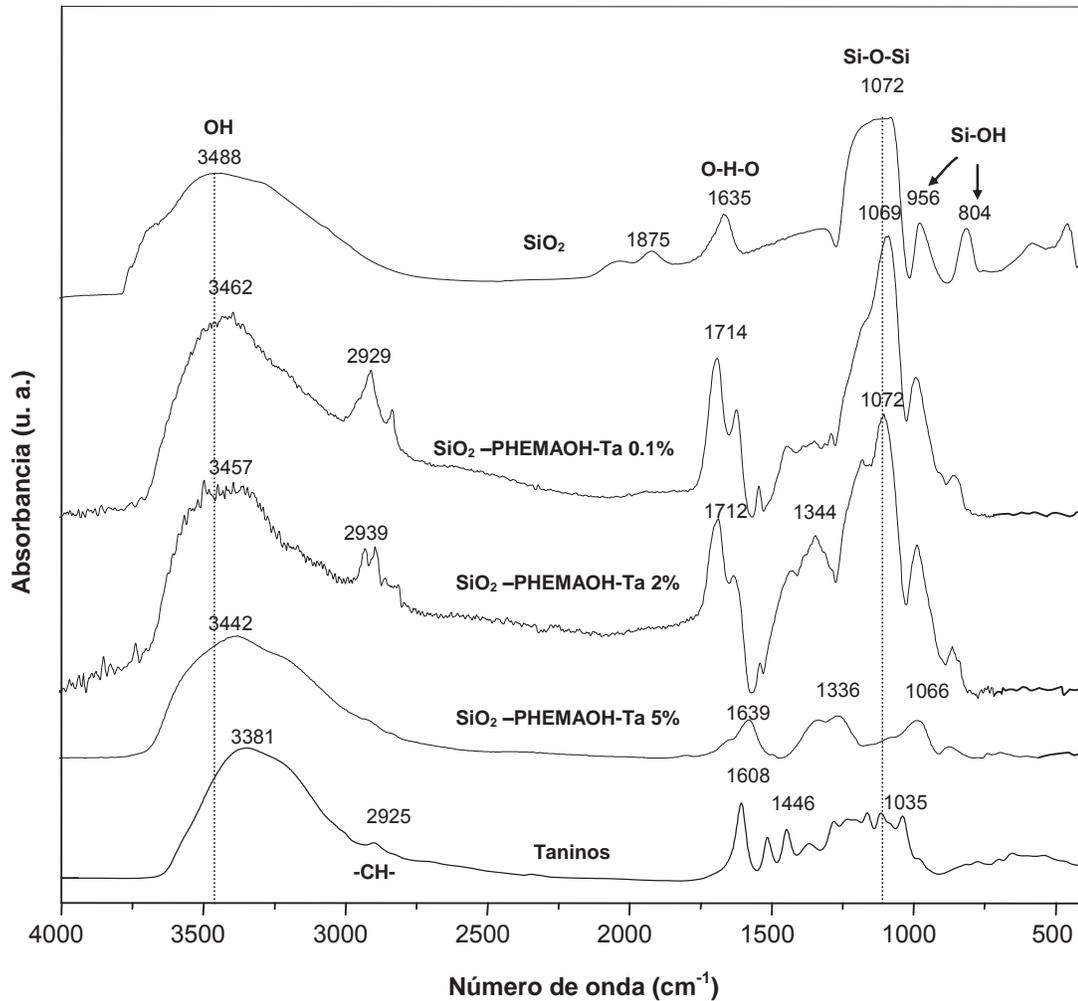


Figura 4.15. Espectro de IR del sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta.

Considerando que a concentraciones del 5% en el sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta hay integración entre los tres compuestos que forman este sistema, se realizaron otros estudios tales como Raman, análisis térmicos, RMN y SEM para complementar y entender los resultados de IR obtenidos para este porcentaje en peso de taninos.

4.9.2 Análisis por espectroscopía Raman del sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta

En la Figura 4.16 se muestra el espectro Raman obtenido para el sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta al 5% en peso de taninos el cual es comparado con los espectros Raman del sistema PHEMAOH-Ta al 2%, PHEMAOH y SiO_2 .

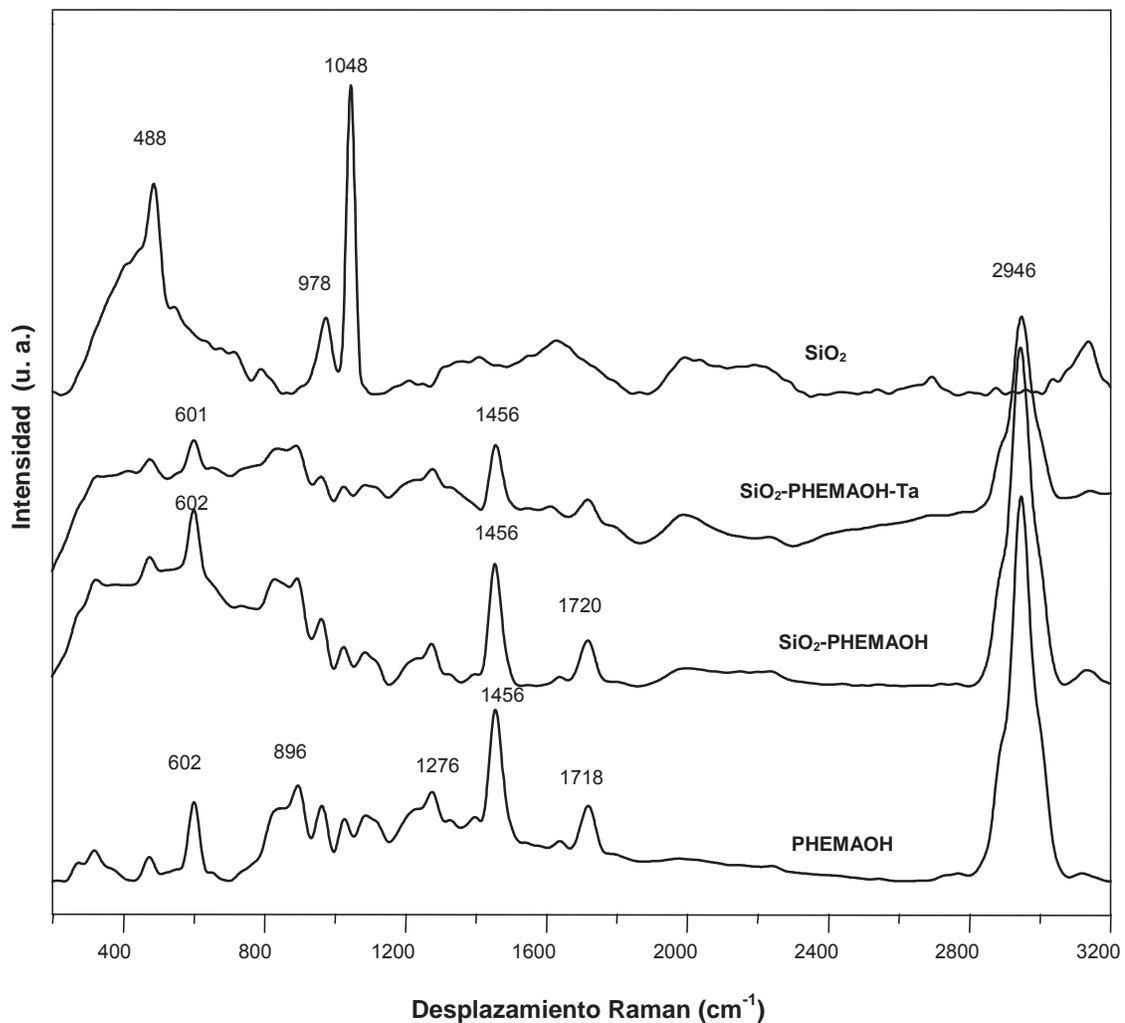


Figura 4.16. Espectro Raman de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO_2 -PHEMAOH-Ta.

El espectro Raman realizado al sistema PHEMAOH-Ta al 2% en peso de taninos (Figura 4.16), permite apreciar tres bandas intensas a 2944, 1454 y 602 cm^{-1} . La primera de estas bandas corresponde a la vibración de tensión del grupo OH, mientras que las dos últimas son debidas al grupo carbonilo. Estas señales aparecen también en el espectro del PHEMAOH, sólo que recorridas un poco hacia la izquierda como muestra de la interacción química entre el PHEMAOH y los taninos

observada en IR.

Por otra parte, el espectro Raman del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta al 5% se puede apreciar una señal a 2946 cm⁻¹ debida a la presencia de los grupos OH's, la cual en el caso del PHEMAOH aparece en un número de onda menor (2942 cm⁻¹).

Este desplazamiento observado permite deducir que se presenta una interacción importante entre el PHEMAOH y el SiO₂, la cual concuerda con los estudios de resonancia que se muestran en el apéndice C.

De manera similar, en este espectro se pueden encontrar dos señales a 1052 y 601 cm⁻¹, la primera señal corresponde a los enlaces Si-C, tal como aparece en referencias (Ling X. J. y col., 2002), mientras que la segunda es debida principalmente al grupo carbonilo del PHEMAOH.

El espectro del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta, permite apreciar que el SiO₂ tiende a ser la matriz, debido a que su espectro presenta una tendencia similar a la que resulta para este compuesto puro.

Cabe mencionar que el espectro Raman fue realizado a los taninos, sin embargo, éste no se presenta en la Figura 4.16 ya que no proporciona información relevante. Lo anterior es debido a que el efecto de fluorescencia en los taninos prevalece; por lo tanto, las señales Raman quedan bloqueadas por este efecto. El efecto de fluorescencia en los taninos es generado por los grupos polifenólicos, los cuales están presentes en la estructura química de los taninos.

4.9.3 Análisis térmicos del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

Para conocer las propiedades térmicas que presenta el polímero así como el cambio que sufren con la presencia de otros compuestos, se realizaron análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA) a los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta al 2 y 5% en peso de taninos respectivamente, y sus termogramas fueron comparados con los que resultan para el PHEMAOH y taninos.

4.9.3.1 Análisis por DSC del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

En la Figura 4.17 se presenta los termogramas de DSC realizados a los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta al 2 y 5% en peso de taninos respectivamente, así como el termograma que resulta para el PHEMAOH. Este

último termograma permitirá comparar y apreciar los cambios térmicos que sufre el PHEMAOH cuando se encuentra asociado con otros compuestos, tales como el SiO_2 y los taninos.

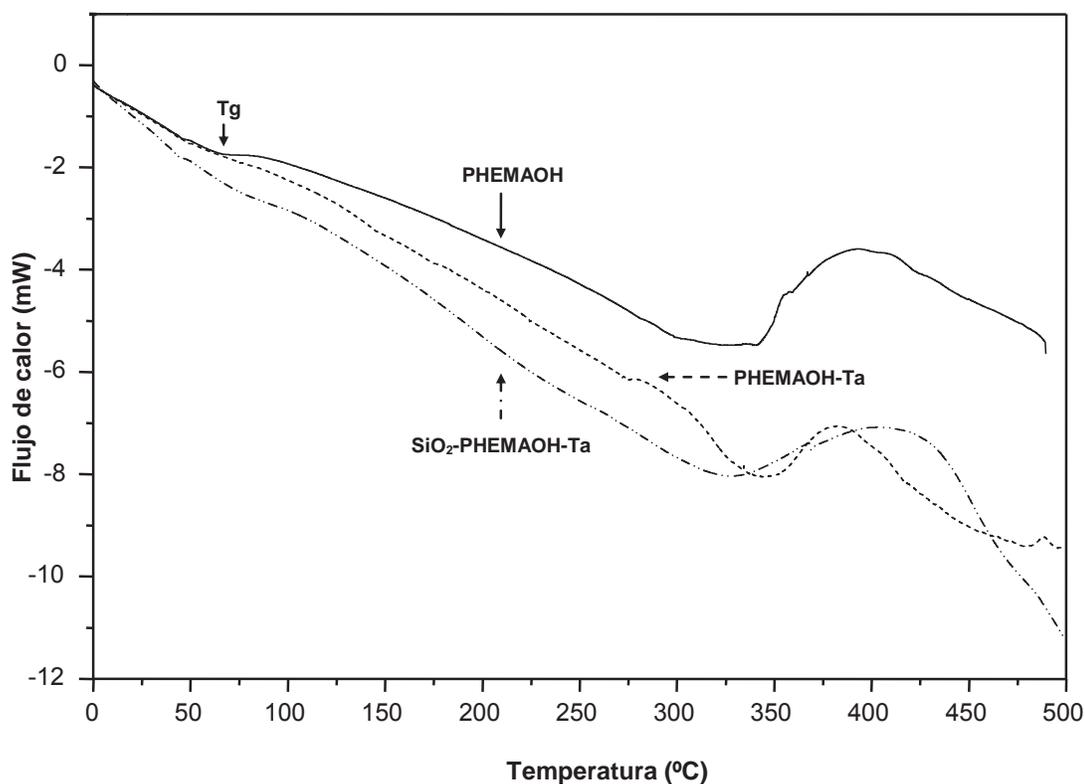


Figura 4.17. Termograma de DSC del PHEMAOH y de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO_2 -PHEMAOH-Ta.

Estos termogramas permiten observar que la T_g registrada en el PHEMAOH a $50.13\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye a 42.36 y $43.48\text{ }^\circ\text{C}$ para los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO_2 -PHEMAOH-Ta respectivamente. En el caso del PHEMAOH-Ta esta disminución de temperatura es debida a que los taninos se encuentran asociados con el PHEMAOH, por lo que el nivel de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas disminuye con la presencia de taninos.

En el caso del SiO_2 -PHEMAOH-Ta la T_g disminuye con respecto a la T_g del PHEMAOH, pero sufre un ligero aumento con respecto al sistema PHEMAOH-Ta, ya que el SiO_2 influye significativamente en el comportamiento térmico del polímero, debido a que se presenta un mayor entrecruzamiento entre el polímero y la red del

SiO₂, derivada de la interacción que se presenta entre estos compuestos tal como se ha podido apreciar por los estudios de IR, Raman y RMN principalmente.

Por otra parte, en estos termogramas se pueden apreciar temperaturas de descomposición exotérmica a 393.25, 382.11 y 404.39 °C, correspondientes al PHEMAOH, PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta respectivamente. En el sistema PHEMAOH-Ta esta temperatura disminuye con respecto al PHEMAOH, mientras que ésta aumenta en el sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta. Lo anterior es debido a que el SiO₂ presenta temperaturas de descomposición elevadas y este compuesto influye sobre la temperatura de fusión del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta.

4.9.3.2 Análisis por TGA del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

En la Figura 4.18 se presentan los termogramas de TGA de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta, los cuales permiten explicar la pérdida de masa de los dos sistemas analizados. Estos termogramas son comparados con los que resultan de los taninos y PHEMAOH.

En el termograma del sistema PHEMAOH-Ta se encuentran cuatro regiones térmicas, la primera de 25 a 100 °C, la segunda de 101 a 250 °C, la cual aparece como una zona térmica estable. La tercera se puede ubicar entre 251 y 375 °C, donde se pierde una parte de los taninos, así como una pequeña fracción del polímero dando una pérdida total en este intervalo del 28%. Finalmente, entre 376 y 465 °C se produce la depolimerización total del material orgánico.

Al comparar el termograma del PHEMAOH y del PHEMAOH-Ta, se puede apreciar que en este último se genera una mayor estabilidad térmica comparada con la que resulta para el PHEMAOH, lo anterior es debido a la interacción que se logra entre el PHEMAOH y los taninos. Por otra parte, los taninos integrados en una matriz de este tipo, presentan un aumento en su estabilidad térmica, lo anterior se puede observar al comparar el termograma que resulta para estos compuestos y el PHEMAOH-Ta.

Por otra parte, la estabilidad térmica del PHEMAOH se incrementa cuando se combina e interacciona químicamente este polímero con el SiO₂. Lo anterior se encuentra reportado en varios trabajos en donde se estudia al sistema SiO₂-PHEMA (Hajji P. y col., 1999), a partir de los cuales se ha realizado una comparación de estos estudios con los que resultan para el sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta. Cabe

destacar que se observa un ligero incremento cuando están presentes los taninos.

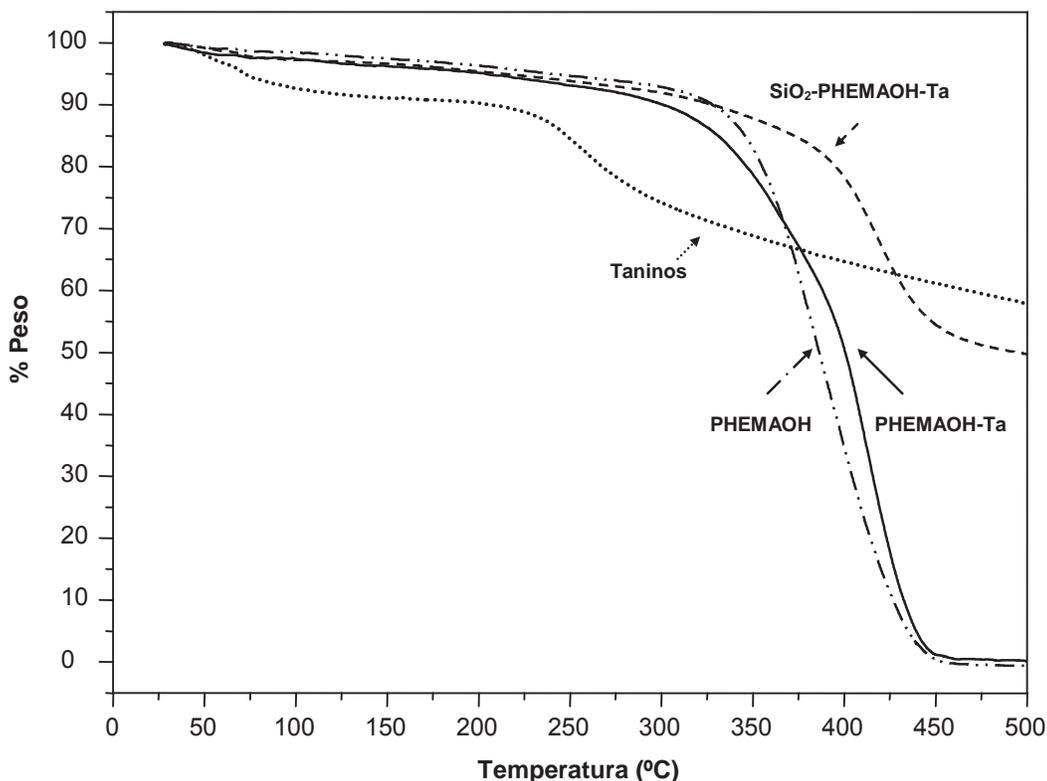


Figura 4.18. Termograma de TGA del PHEMAOH, taninos y de los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta.

En el termograma del SiO₂-PHEMAOH-Ta se pueden apreciar cuatro zonas térmicas bien definidas. La primera de ellas se localiza entre 25 y 100°C, en donde se pierde aproximadamente un 2.5% en peso. La segunda es debida a la estabilidad térmica que presenta el material (101 a 285 °C). La tercera zona es debido a la pérdida del material orgánico (PHEMAOH y taninos, presentes en un 47.5 y 5% en peso respectivamente) que ocurre en el intervalo de temperaturas de 286 a 449 °C, en donde se pierde alrededor de un 42%. Después de que se alcanza una temperatura de 450 °C queda un residuo sólido compuesto por carbono y SiO₂.

4.9.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta

En la Figura 4.19 se presentan las micrografías de SEM a 500 aumentos (500X) realizadas a los sistemas PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta al 2 y 5% en

peso de taninos respectivamente.

La micrografía del sistema PHEMAOH-Ta permite observar que este sistema presenta una superficie rugosa, la cual corresponde al PHEMAOH, ya que en este sistema el polímero es la matriz. Cabe señalar que este resultado se apoya en parte con los análisis de MO realizados al sistema PHEMA-Ta (Figura 4.7), donde se ha indicado que este polímero de alto peso molecular no puede ser usado como matriz cuando se quieren generar recubrimientos anticorrosivos debido a la irregularidad superficial que presenta, condición superficial que se sigue observando aún cuando se disminuye el peso molecular, es decir, cuando se utiliza PHEMAOH.

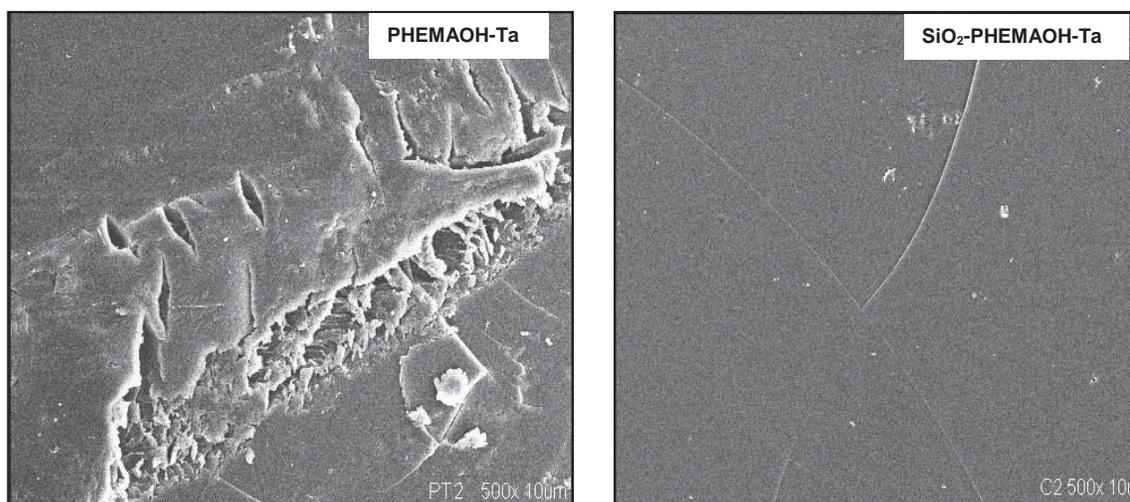


Figura 4.19. SEM del PHEMAOH-Ta y SiO₂-PHEMAOH-Ta.

En contraste a estos resultados, en la micrografía del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta, se puede apreciar una superficie lisa debida a una integración de los compuestos, ya que no aparecen fases discontinuas ni heterogeneidad superficial.

Cabe mencionar que de acuerdo a estos resultados, el SiO₂ en este sistema funge como matriz, resultado que se apoya en los análisis de espectroscopia Raman en los cuales el espectro del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta tiende a ser similar al que resulta para el SiO₂.

En esta micrografía se observan fisuras interconectadas (líneas) debidas posiblemente a la presencia de esfuerzos residuales no orientados, que se generan como consecuencia de un enfriamiento brusco al momento de que se están llevando

a cabo los análisis de SEM. Así mismo, se pueden notar algunas partículas micrométricas dispersas sobre la superficie, las cuales se desprendieron del propio material al momento de manipular la muestra para hacer estos análisis.

4.9.5 Aplicación del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta como recubrimiento

Una vez que se ha estudiado el comportamiento físico, químico, térmico y óptico del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta, mediante las caracterizaciones realizadas a los compuestos puros así como a los sistemas sintetizados, se llevó a cabo el recubrimiento de placas de cobre con el híbrido propuesto (SiO₂-PHEMAOH-Ta) al 5% en peso de taninos.

Las placas de cobre recubiertas por la solución de SiO₂-PHEMAOH-Ta al 5% en peso de taninos, fueron expuestas al medio ambiente por un periodo de tres meses junto con dos placas de cobre pulidas sin recubrir, lo anterior para comparar el grado de protección alcanzado en la superficie del metal cuando se usa el recubrimiento sintetizado.

Durante cada mes de exposición al ambiente, se registró el avance de la corrosión superficial en cada placa a través de una fotografía. En la Figura 4.20 se muestran las fotografías tomadas a las placas, en donde se puede observar el registro que se hizo de las placas de cobre recubiertas por SiO₂-PHEMAOH-Ta y sin recubrir.

En las placas sin recubrir, se puede observar que en el primer mes de exposición, aparece en la superficie del metal un ligero manchado uniformemente extendido sobre el metal debido a una capa de óxido que se empieza a formar sobre éste. En el segundo mes, se observa que han aparecido manchas irregulares en la superficie del metal. Mientras que en el tercer mes de exposición, se puede observar un manchado más apreciable el cual se ha extendido sobre la superficie metálica.

Al comparar estas fotografías con las que se tomaron para las placas recubiertas, se puede apreciar que estas placas no presentan un cambio aparente en su superficie durante los dos primeros meses, mientras que en el tercer mes esta condición cambia ligeramente. Aún con este cambio pequeño en la superficie, se puede apreciar que el recubrimiento a base SiO₂-PHEMAOH-Ta otorga protección al metal.

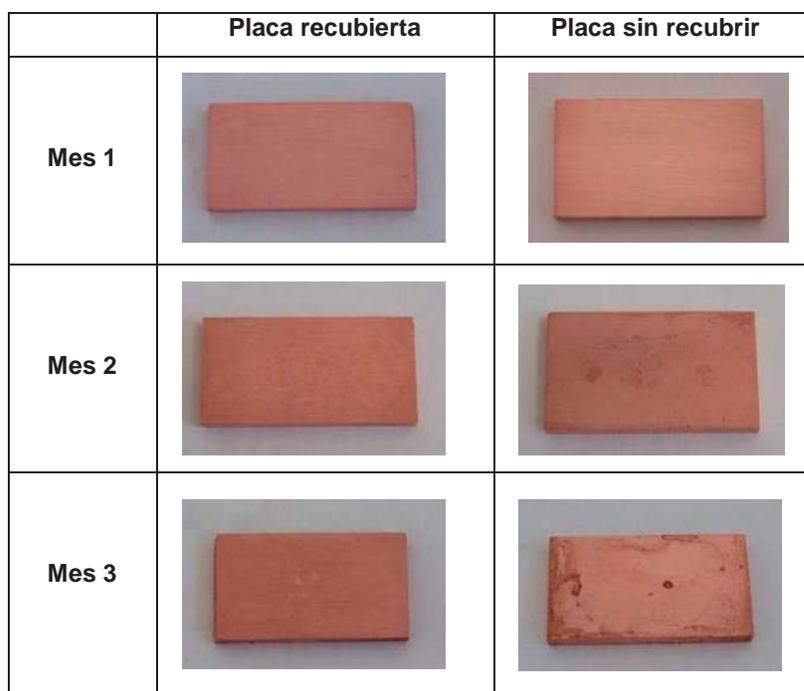


Figura 4.20. Fotografías de placas recubiertas con SiO₂-PHEMA-Ta y sin recubrir.

4.10 Discusión general

En este trabajo se estudió el comportamiento químico de un material orgánico-inorgánico a base de dióxido de silicio (SiO₂), polimetacrilato de 2-hidroxietilo (PHEMA) y taninos (Ta), el cual puede ser aplicado como recubrimiento anticorrosivo debido a las propiedades antioxidantes que pueden aportar los taninos a este material.

Para poder analizar y entender el comportamiento químico del material sintetizado (SiO₂-PHEMA-Ta), así como de los compuestos puros, se hicieron análisis de GPC, IR, Raman, MO, SEM, Si²⁹-RMN, C¹³-RMN.

Este material fue sintetizado a través de la adición del sistema PHEMA-Ta al proceso sol-gel, proceso por el cual se forma la fracción inorgánica (SiO₂). Lo anterior permite que se generen enlaces covalentes Si-C principalmente. También se originan interacciones secundarias tales como puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo (OH's) que contiene el PHEMA, y los grupos OH's de los taninos con los grupos silanoles (Si-OH) generados durante la reacción de hidrólisis del TEOS (compuesto precursor del SiO₂) en el proceso sol-gel. Es así, como se obtiene

un compuesto unido por enlaces covalentes de Si-C, se llegan a formar enlaces entre átomos de silicio (provenientes del SiO₂) y átomos de carbono (provenientes del PHEMA y taninos) así como por puentes de hidrógeno entre los grupos OH's de estos compuestos.

En el caso de los enlaces por puentes de hidrógeno, éstos tienen la propiedad de estabilizar estructuras en conformaciones definidas. En los hidrocarburos no se forman puentes de hidrógeno debido a la baja electronegatividad del carbono. Sin embargo, cuando el carbono tiene sustituyentes atractores de electrones como es el caso de los grupos OH's en la molécula del PHEMA y los taninos, se pueden dar este tipo de interacciones principalmente cuando se mezclan estos dos compuestos (Fox M. A. y Whitesell J. K., 2000). Debido a que este tipo de interacciones son débiles, se llegan a formar también enlaces covalentes cuando se sintetiza el sistema SiO₂-PHEMA-Ta.

La falta de enlaces covalentes en el sistema orgánico-inorgánico SiO₂-PHEMA-Ta, provocaría una separación de fases a nivel macroscópico en el material sintetizado. Sin embargo, en este sistema lo anterior no se observa, resultado que coincide con trabajos que han estudiado exclusivamente al sistema SiO₂-PHEMA (Huang Z. H. y Qiu K. Y., 1997).

Por otra parte, en este trabajo se ha encontrado que el tamaño de cadena polimérica del PHEMA influye significativamente para que este compuesto pueda interactuar con los taninos y el SiO₂, ya que a pesos moleculares altos (cadenas poliméricas largas) del orden de los 100 000, los grupos OH's en este polímero, se encuentran en su mayoría interactuando dentro de la misma molécula tal como se ha planteado en el apéndice D.

Se ha observado que la miscibilidad y/o compatibilidad entre dos o más compuestos en un material orgánico-inorgánico, es causada generalmente por la presencia de interacciones específicas entre los compuestos que forman este material, de las cuales los puentes de hidrógeno son un ejemplo y, éstos pueden ser detectados por técnicas espectroscópicas tales como IR, manifestándose como el corrimiento de las bandas de adsorción infrarroja hacia menores números de onda de los grupos funcionales involucrados o bien como el ensanchamiento de estas bandas.

En un espectro de IR el ensanchamiento de la banda de los grupos OH's, es

debido a un aumento en la distribución de energías de los puentes de hidrógeno formados, las bandas más intensas son resultado de un cambio en el momento dipolar.

En el sistema SiO_2 -PHEMA-Ta, se ha planteado un modelo sobre como pueden quedar las moléculas de estos tres compuestos en este material, el cual se muestra a continuación en la Figura 4.21.

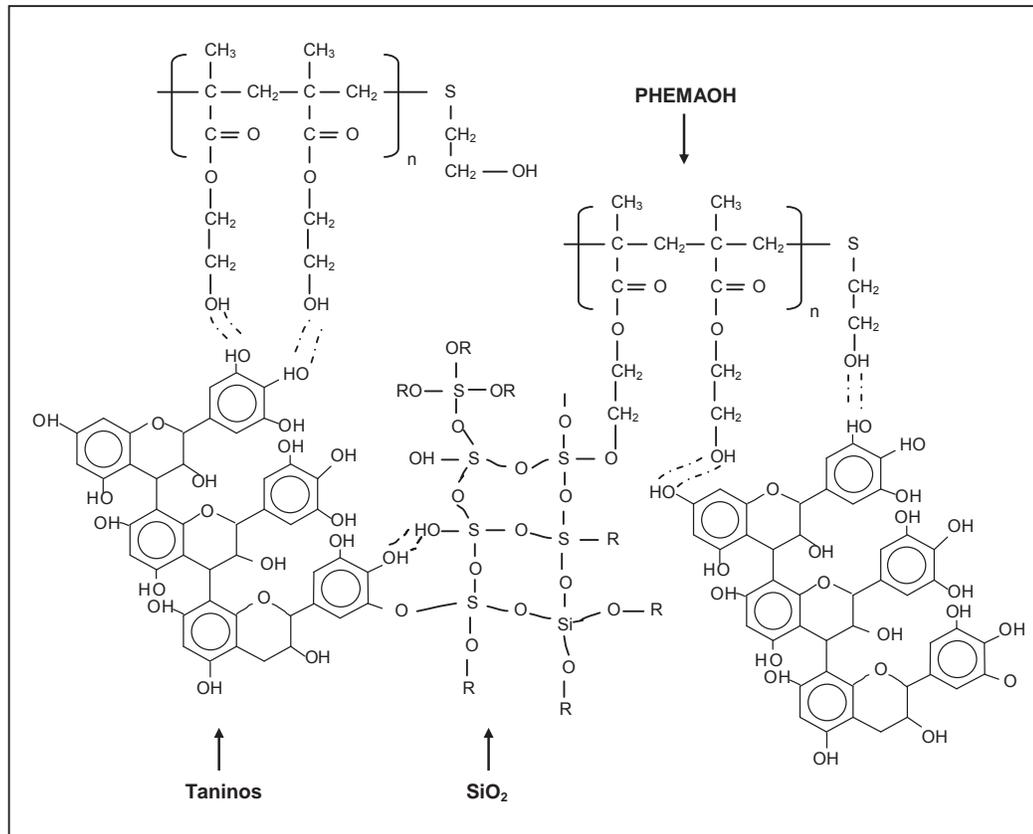


Figura 4.21. Posible modelo de interacción química de sistema SiO_2 -PHEMA-Ta.

Cabe destacar que en este material, los taninos están a concentraciones bajas (<5% en peso) en comparación con el PHEMA y el SiO_2 . Por lo que es de esperarse de acuerdo a la Figura 4.21, que los taninos se encuentren dispersos en todo el material sintetizado y que éstos se puedan encontrar unidos a través de enlaces covalentes y puentes de hidrógeno tanto con el PHEMA como con el SiO_2 .

Aún cuando los taninos están en menor concentración en el material SiO_2 -PHEMA-Ta, éstos pueden ser capaces de actuar frente a procesos corrosivos en

conjunto con el PHEMA y el SiO_2 , ya que estos dos últimos compuestos pueden actuar adicionalmente como una barrera contra los radicales libres.

Los estudios realizados en este trabajo a partir de IR, Raman, RMN, TGA/DSC y SEM, han mostrado la integración química que se presentó entre el SiO_2 , PHEMA y taninos en el sistema SiO_2 -PHEMA-Ta. La cual se hizo más evidente cuando se empleó un PHEMA de bajo peso molecular así como bajas concentraciones de taninos (<5%). Aún cuando se presente buena interacción entre estos tres compuestos, la aplicación del SiO_2 -PHEMA-Ta en forma de recubrimiento sobre un sustrato metálico, no garantiza que éste actúe como el mejor de los recubrimientos para prevenir la corrosión; sin embargo, en este trabajo se pudo observar que la presencia de taninos en este recubrimiento, puede ayudar a que los procesos corrosivos en el cobre sean más lentos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizó un recubrimiento orgánico-inorgánico a partir de dióxido de silicio (SiO_2), poli(2-hidroxiethyl metacrilato) (PHEMA) y taninos (Ta) para ser aplicado como recubrimiento anticorrosivo sobre superficies metálicas, particularmente en el cobre y se estudiaron sus propiedades físicas, químicas, térmicas y ópticas. Haciendo uso de técnicas espectroscópicas (IR, Raman, RMN de ^{29}Si y ^{13}C), se mostró la existencia de interacciones químicas entre los taninos, el PHEMA y el SiO_2 .

1. En el caso de los análisis de IR, se observó que la banda de los grupos OH's sufre un desplazamiento hacia longitudes de onda menores que aquellas que aparecen en los compuestos puros lo cual hace evidente la interacción que se tiene en el sistema SiO_2 -PHEMA-Ta.
2. A partir de los análisis de RMN de ^{13}C y ^{29}Si , se encontró que existe interacción química a través de enlaces covalentes Si-C principalmente. La RMN del ^{13}C , muestra que el entorno químico en el esqueleto de la molécula del polímero cambia en el sistema híbrido. En el caso de los análisis de RMN de ^{29}Si se logra apreciar también que el entorno químico del silicio cambia debido a que el silicio se encuentra unido a otros compuestos.
3. Los análisis térmicos (DSC y TGA), mostraron que la temperatura de fusión del SiO_2 -PHEMA-Ta se incrementa $80\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente con respecto a la del polímero, lo cual es evidencia de una mayor estabilidad térmica del sistema SiO_2 -PHEMA-Ta debido a la presencia del SiO_2 .
4. En el sistema SiO_2 -PHEMA-Ta, se observó mediante SEM, que se genera una superficie lisa y homogénea, debida a la integración que se presenta entre los compuestos, ya que no aparecen fases discontinuas ni heterogeneidad superficial.

5. Adicionalmente a la síntesis del sistema SiO₂-PHEMA-Ta, se sintetizaron los sistemas PHEMA-Ta y SiO₂-Ta para analizar y comparar su comportamiento físico, químico, térmico y óptico, con el comportamiento que presenta el sistema SiO₂-PHEMA-Ta. Los análisis mediante IR, Raman, SEM y térmicos, muestran una mejora en las propiedades del sistema ternario en comparación con los dos sistemas binarios.
6. En los tres sistemas sintetizados (PHEMA-Ta, SiO₂-Ta y SiO₂-PHEMA-Ta), se estudió el efecto de la concentración de los taninos, encontrándose que ésta representa un factor importante a considerar para que se pueda dar interacción química entre los compuestos químicos. Mediante IR y MO se observó que a concentraciones de taninos al 5% en peso, aumenta la interacción química en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta.
7. El tamaño de la cadena polimérica del PHEMA, es otro factor que se debe considerar para que exista una buena interacción química en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta. A altos pesos moleculares del PHEMA (superiores a los 100 000) no se propicia la interacción intermolecular del polímero con el SiO₂ y los taninos mientras que con bajos pesos moleculares (alrededor de 27 000) aumenta la interacción química en el sistema SiO₂-PHEMA-Ta.
8. De acuerdo al estudio, análisis y caracterización del sistema SiO₂-PHEMAOH-Ta se pone de manifiesto que este material puede ser empleado como recubrimiento de sustratos metálicos expuestos al medio ambiente. De esta manera se cumple con el objetivo principal propuesto y se corrobora la hipótesis planteada en este trabajo.

RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- Realizar recubrimientos sobre cobre con el sistema SiO_2 -PHEMAOH y, comparar el nivel de protección de la corrosión que se alcanza en estas placas contra las placas que fueron recubiertas por el sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta en este trabajo.
- Estudiar las características físicas, químicas, térmicas y ópticas, que presenta el sistema PHEMA- SiO_2 cuando se le incorpora ácido tánico en lugar de taninos a diferentes concentraciones.
- Analizar el efecto de la concentración de TEOS (precursor del SiO_2), en el recubrimiento SiO_2 -PHEMAOH-Ta.
- Realizar pruebas electroquímicas para determinar el nivel de protección que se puede alcanzar en el cobre recubierto, cuando éste se encuentra expuesto a diferentes tipos de ambientes (salinos, ácidos y básicos).

BIBLIOGRAFÍA:

- **Biteau J., Chaput F., Lahlil K., Boilot J. P., Tsivgoulis G. M., Lehn J. M., Darracq B., Marois C. y Levy Y.**, 1998, "Large and Stable Refractive Index Change in Photochromic Hybrid Materials", *J. Chem. Mater.* 10, 1945-1950.
- **Chang C. C. y Chen W. C.**, 2001, "High-refractive-index Thin Films Prepared from Aminoalkoxysilane-capped Pyromellitic Dianhydride-titania Hybrid Materials", *J. Polym Sci. Chem.* 39, 3419-3427.
- **Chen W. C., Lee S. J., Lee L. H. y Lin J. L.**, 1999, "Synthesis and Characterization of Trialkoxysilane-capped Poly(methyl methacrylate)-titania Hybrid Optical Thin Films", *J. Mater. Chem.* 9, 2999-3003.
- **Chirila T. V., Chen Y. C., Griffin B. J., Constable I. J.**, 1993, "Hydrophilic Sponges Based on 2-hydroxyethyl methacrylate. I. Effect of Monomer Mixture Composition on the Pore Size", *J. Polym Int.* 32, 221-32.
- **Chou T. P., Chandrasekaran C., Limmer S. J., Seraji S., Wu Y., Forbess M. J., Nguyen C. y Cao G. Z.**, 2001, "Organic-inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection", *J. Non-Cryst. Solids*, 290 (2-3), 153-162.
- **Conde A., Durán A. y De Damborenea J.**, 2002, "Protección contra la Corrosión de Aleaciones de Aluminio Mediante Recubrimientos Sol-gel", *Bol. Soc. Esp. Céram. Vidrio*, 41, (3), 319-323.
- **Constantini A., Luciani G., Annunziata G., Silvestre G. y Branda F.**, 2006, "Bioactive poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/silica Gel Hybrid Nanocomposites Prepared by Sol-gel", *Mater. Sci. Mater. Med.*, 17, 319-325.
- **Demidov A. I.**, 2007, "Thermodynamics of Patina Formation", *J. Appl. Chem.*, 80, 4, 553-556.
- **Fox M. A. y Whitesell J. K.**, 2000, *Química Orgánica*, Addison Wesley, 94-95.
- **Gilbert R. G., Guo J. S., Sudol E. D. y Vanderhoff J. W.**, 1995, "Emulsion Polymerization", *J. Polymer. Sci. Academia Press*, New York 385-387.
- **González F. Y., Peña S. M., Sánchez A. R. y Santana J. L.** 2001, "Taninos de Diferentes Especies Vegetales en la Prevención del Fotoenvejecimiento". *Rev. Cubana Invest. Biomed.* 20, (1), 16-20.
- **González L. R.** 1996, "Preservación de Madera con Taninos", *Revista de Madera y Bosques*, 2, (2), 67-73.

-
- **González H. J., Pérez R. J. F., Ruíz F. y Martínez J. R.**, 2000, “Vidrios, SiO₂, Nanocompuestos Preparados por Sol-gel: Revisión”, *Revista de Superficies y vacío*, 11, 1-16.
 - **Hajji P., David L., Gerard J. F., Pascault J. P. y Vigier G.**, 1999, “Synthesis, Structure and Morphology of Polymer-silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 37 (22), 3172-3187.
 - **Haslam E.**, 1981, “Vegetable Tannins the Biochemistry of Plants”, 7 Academic Press, London, (Chapter 18) 527-555.
 - **Haslam E.**, 1998, “Practical Polyphenols: from Structure to Molecular Recognition and Physiological Action”, Edit. Cambridge University Press 399-407.
 - **Huang S. L., Chin W. K. y Yang W. P.**, 2005, “Structural Characteristics and Properties of Silica/poly(2-hydroxyethyl metacrilate) (PHEMA) Nanocomposites Prepared by Mixing Colloidal Silica or Tetraethoxysilane (TEOS) with PHEMA”, *J. Polym.*, 46, 1865-1877.
 - **Huang Z. H. y Qiu K. Y.**, 1997, “The Effects of Interactions on the Properties of Acrylic Polymers/silica Hybrid Materials Prepared by the *in situ* Sol-gel Process”, *J. Polym.*, 38 (3), 521-526.
 - **Huynh W. U., Dittmer J. J. y Alivisatos A. P.**, 2002, “Hybrid Nanorod-polymer Solar Cells”, *J. Sci.*, 295, 2425-2427.
 - **Isaza M. Hipólito**, 2007, “Taninos o Polifenoles Vegetales”, *J. Scientia Et Technica* 13 (63), 13-18.
 - **Judeinstein P. y Sánchez C.**, 1996, “Hybrid Organic-inorganic Materials: a Land of Multidisciplinary”, *J. Mater. Chem.*, 6(4), 511-525.
 - **Kasemann R. y Schmidt H.**, 1994, “Coatings for Mechanical and Chemical Protection Based on Organic-inorganic Sol-gel Nanocomposites New” *J. Chem.*, 18, 1117-1123.
 - **Klein L. C.**, 1986, “Sol-gel Processing of Silicates”, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15, 227-248.
 - **Kon M. y De Visser A.** 1981, “A Poly(HEMA) Sponge for Restoration of Articular Cartilage Defects”, *J. Plast Reconstr Surg*, 67, (3), 289-293.
 - **Latella B. A., Ignat M., Barbé C. J., Cassidy D. J. y Bartlett J. R.**, 2003, “Adhesion Behaviour of Organically-modified Silicate Coatings on Stainless Steel”, *J. Sol-gel Sci Technol*, 26, 765-770.

- **Lee T. W., Park O. O., Yoon J. y Kim J. J.**, 2001, "Polymer-layered Silicate Nanocomposite Light-Emitting Devices", *J. Adv. Mater.* 13 (3), 211-213.
- **Li S., Shah A., Hsieh A. J., Haghghat R., Praveen S. S., Murkherjee I., Wei E., Zhang Z. y Wei Y.**, 2007, "Characteristic of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) Hybrid Materials with Different Silica Contents", *J. Polym.*, 48, 3982-3989.
- **Ling X. J., Chun S. J., Peng X. Q., De-Wen D., Hong D. Y. y Zheng B. J.**, 2002, "Structure and Properties of Hybrid Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)/SiO₂ Monoliths", *J. Appl Polym Sci.*, 88, 3168-3175.
- **Liu Y. L., Hsu C. Y., Hsu K. Y.**, 2005, "Poly(methylmethacrylate)-silica Nanocomposites Films from Surface-functionalized Silica Nanoparticles", *J. Polym.*, 46, 1851-1856.
- **Luciani G., Costantini A., Silvestri B., Tescione F., Branda F. y Pezzella A.**, 2008, "Synthesis, Structure and Bioactivity of PHEMA/SiO₂ Hybrids Derived through in Situ Sol-gel Process", *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 46, 166-175.
- **Martínez J. R. y Ruiz F.**, 2002, "Mapeo Estructural de Sílica Xerogel Utilizando Espectroscopía Infrarroja". *Revista Mexicana de Física* 48, (2), 142-149.
- **Mackenzie J. D.**, 2003, "Sol-gel Research-achievements Since 1981 and Prospects for the Future", *J. Sol-gel Sci. Technol.* 26, 23-27.
- **Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Brus J. y Simonsick W. J. Jr.**, 2000, "Sol-gel Polymerization of alkyl(trialkoxo)silanes-formation of Cage-like Silsesquioxane Structures", *J. Polym Prepr.*, 41 (1), 5012-5018.
- **Matamala G., Smeltzer W., Droguett G.**, 1994, "Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems", *J. Corrosion*, 4, 270-275.
- **Mikhailovskii Y. N.**, 1989, "Atmospheric Corrosion of Metals and Methods for their Protection", Moscow: Metallurgiya.
- **NOX PRIMER**, 2002, "Ventajas de la Pasivación de Aceros antes de su Protección Anticorrosiva". Artículo periodístico Consulta: [www.Industrias Químicas.NoX.Ltda.htm](http://www.IndustriasQuímicas.NoX.Ltda.htm)
- **Ohtsuki C., Miyazaki T. y Tanihara M.**, 2002, "Development of Bioactive Organic-inorganic Hybrid for Bone Substitutes", *J. Mater. Sci. Eng. C*, 22, (1), 27-34.
- **Orcel G. J. Phalippou y L. L. Hench**, 1986, *J. Non Cryst. Solids*.

- **Prashantha K., Rashmi B. J., Venkatesha T. V. y Lee J. H.** 2006, "Spectral Characterization of Apatite Formation on Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)-TiO₂ Nanocomposite Film Prepared by Sol-gel", *J. Spectrochemical Acta Part A* 65, 340-344.
- **Reetz M. T.**, 1997, "Entrapment of Biocatalysts in Hydrophobic Sol-gel Materials for Use in Organic Chemistry", *J. Adv. Mater.* 9 (12) 943-954.
- **R. Costa R. O., M. Pereira M., S. Lameiras F. y L. Vasconcelos W.**, 2005, "Apatite Formation on Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)-Silica Hybrids Prepared by Sol-gel Process", *J. of Mat. Sci.: Mater in Med.*, 16, 927- 932.
- **Schottner G.**, 2001, "Hybrid Sol-gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials", *J. Chem. Mater.*, 13, 3422-3435.
- **Schubert U, Hüsing N y Lorenz A.** 1995, "Hybrid Inorganic-organic Materials by Sol-gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides", *J. Chem Mater.* 7, 2010-2027.
- **Sánchez C. y Ribot F.**, 1994, "Design of Hybrid Organic-inorganic Materials Synthesized via Sol-gel Chemistry New", *J. Chem.*, 18, 1007-1047.
- **Sattler Y., Grone C. y Zurk A.**, 1993, "New Compounds of the Manumycin Group of Antibiotics and a Facilitated Route for their Structure Elucidation", *J. Org. Chem.*, 58, 6583.
- **Schmith H. y Philipp G. J.** 1984, "New Materials for Contact Lenses Prepared from Si and Ti-alkoxides by the Sol-gel Process", *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 283-292.
- **Socrates George.**, 2001, "Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies" 3ed edition, John Wiley and Sons.
- **Tang J., Wang C., Wang Y., Sun J. y Yang B.**, 2001, "An Oligophenylenevinylene Derivative Encapsulated in Sol-gel Silica Matrix", *J. Mater. Chem.*, 11, 1370-1373.
- **Wen J. y Wilkes G. L.**, 1996, "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-gel Approach", *J. Chem. Mater.*, 8, 1667-1681.
- **Yano S., Iwata K. y Kurita K.**, 1998, "Physical Properties and Structure of Organic-inorganic Hybrid Materials Produced by Sol-gel Process", *J. Mater. Sci. Eng.*, C 6, 75-90.
- **Yoldas B. E.**, 1982, "Introduction and Effect of Structural Variations in Inorganic Polymers and Glass Networks", *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 105-121.

- **Zaręba G. I., Miśta W., Stręk W., Bukowska E., Hermanowicz K., Maruszewski K.**, 2004, "Synthesis and Properties of an Inorganic-organic Hybrid Prepared by the Sol-gel Method", *J. Optical Mater.*, 26, 207-211.

Tipos de enlaces químicos en las moléculas

De acuerdo a la manera en que los átomos se enlazan en una molécula, estos ejercen un efecto profundo sobre las propiedades físicas y químicas de las sustancias. Se tiene por definición que un enlace químico es la fuerza que mantiene unidos a grupos de dos o más átomos y hace que éstos funcionen como unidad en una molécula.

Existen tres tipos importantes de enlaces que se forman entre los átomos de un compuesto: iónico (o electrovalente), covalente (polar, no polar y el coordinado) y el enlace metálico.

En el caso de los compuestos estudiados en este trabajo (SiO_2 , PHEMA y taninos), son de interés los enlaces covalentes.

En el enlace covalente dos átomos idénticos comparten electrones de manera igual. La formación del enlace se debe a la atracción mutua de los dos núcleos hacia los electrones compartidos. Entre estos extremos se encuentran casos intermedios en los cuales los átomos no son tan distintos que ganen o pierdan electrones en su totalidad, pero son bastante distintos para que exista un compartimiento desigual de electrones y se forme lo que se conoce como enlace covalente polar.

Por otra parte, el enlace covalente coordinado, se forma cuando el par de electrones compartidos pertenece sólo a uno de los átomos. El átomo que aporta el par de electrones se llama donador y el que los recibe receptor o aceptor.

El donador será siempre el elemento menos electronegativo, este enlace una vez formado no se diferencia del enlace covalente normal. Sin embargo, debido a la forma como se origina se le puede denominar enlace covalente dativo o coordinado.

Los átomos al unirse mediante enlaces covalentes pueden formar moléculas. Así, por ejemplo, sabemos que cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno se obtiene agua y que cada molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos mediante enlaces covalentes.

Sin embargo, el agua es una sustancia que además de encontrarse en estado gaseoso puede ser líquida o sólida (hielo), de modo que se nos plantea la cuestión de cuál es el mecanismo mediante el que las moléculas de agua se unen entre sí, ya

que si no existiera ninguna fuerza de enlace entre ellas el agua siempre se encontraría en estado gaseoso.

El mismo tipo de razonamientos podría hacerse para el caso de otras sustancias covalentes como por ejemplo, el I_2 , que en condiciones ordinarias se encuentra en estado sólido. Por otra parte, se sabe que muchas sustancias covalentes que a temperatura y presión ambientales se hallan en estado gaseoso, cuando se baja la temperatura lo suficiente pueden licuarse o solidificarse.

De esta forma se puede obtener, por ejemplo, dióxido de azufre sólido enfriando SO_2 a una temperatura inferior a $-76^\circ C$. *¿Cómo se unen entonces las moléculas?* La respuesta se encuentra en las fuerzas de atracción entre moléculas (monoatómicas o poliatómicas) sin carga neta que se conocen con el nombre de fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals. Dichas fuerzas pueden dividirse en tres grandes grupos: las debidas a la existencia de dipolos permanentes, las debidas a fenómenos de polarización transitoria (fuerzas de London) y las de enlace por puentes de hidrógeno.

Enlace por puentes de hidrógeno

Anteriormente se estudió que en el enlace covalente polar se logra apreciar que en la molécula se forman dos zonas claramente diferenciadas, una con un exceso de carga negativa (la correspondiente al átomo más electronegativo) y otra con un defecto de carga negativa (la correspondiente al átomo menos electronegativo). Un caso de polaridad especialmente interesante es el que corresponde a moléculas tales como por ejemplo H_2O , HF o NH_3 en las que los átomos de hidrógeno se hallan unidos a otros átomos mucho más electronegativos.

Este tipo de enlace se puede explicar claramente con el agua, en la cual el átomo de hidrógeno está unido con el de un elemento más electronegativo que él, como es el oxígeno. Debido a que el átomo de hidrógeno es el átomo más pequeño, y la ausencia de electrones que protejan su núcleo (el átomo de hidrógeno tiene sólo un electrón), la molécula será muy polar, lo cual implica la posibilidad de que se unan unas con otras mediante fuerzas de tipo eléctrico entre polos de distinto signo tal y como se indica esquemáticamente a continuación en la Figura A1:

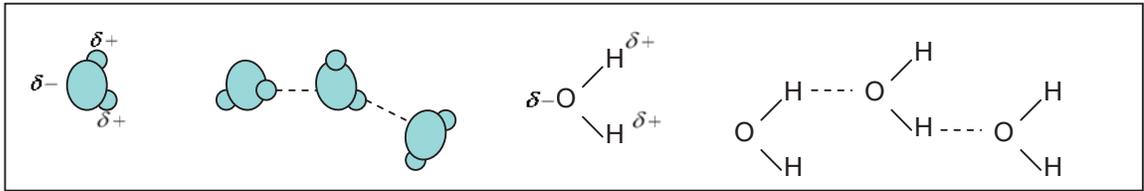
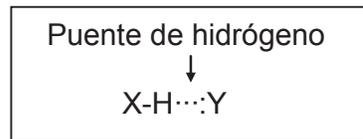


Figura A1. Representación esquemática de enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares.

En este tipo de enlaces, el átomo de hidrógeno con carga parcial positiva se asocia con un centro con carga parcial negativa de otra molécula. La interacción débil de un átomo de hidrógeno ligado a un átomo electronegativo, X, con un par de electrones no compartido de otro átomo electronegativo, Y, es un puente de hidrógeno.



La clave de la formación del enlace de hidrógeno es el carácter fuertemente polar del enlace covalente entre el hidrógeno (H) y otro átomo (por ejemplo O). La carga parcial positiva originada en el átomo de hidrógeno atrae a los electrones del átomo de oxígeno de una molécula vecina. Dicha atracción se ve favorecida cuando ese otro átomo es tan electronegativo que tiene una elevada carga parcial negativa.

La formación de puentes de hidrógeno entre macromoléculas de dos compuestos diferentes está en competencia con la formación de puentes de hidrógeno con otras moléculas de la misma especie. Es de esperarse entonces que la fuerza de los puentes de hidrógeno además de los efectos estéricos, sean determinantes en la compatibilidad y miscibilidad de los compuestos que integran a los materiales formados por compuestos orgánicos-inorgánicos.

Cuando los puentes de hidrógeno conectan moléculas individuales se les describe como puentes de hidrógeno intermoleculares; cuando estos enlaces conectan grupos dentro de la misma molécula, se les llama puentes de hidrógeno intramoleculares.

Análisis de GPC de compuestos orgánicos

En las figuras B.1, B.2 y B.3 se muestran las curvas de GPC obtenidas para el PHEMA, PHEMAOH y taninos, las cuales permiten conocer el peso molecular promedio de estos compuestos. El PHEMA presenta un peso molecular de 114 963 unidades, el PHEMAOH de 27 435 unidades y los taninos de 6 486 unidades.

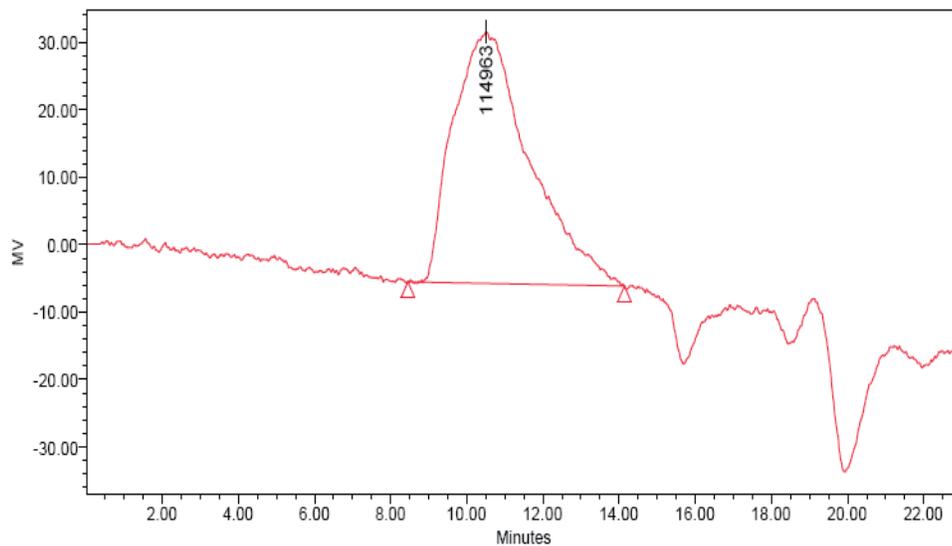


Figura B.1. Curva de distribución de pesos moleculares promedio del PHEMA.

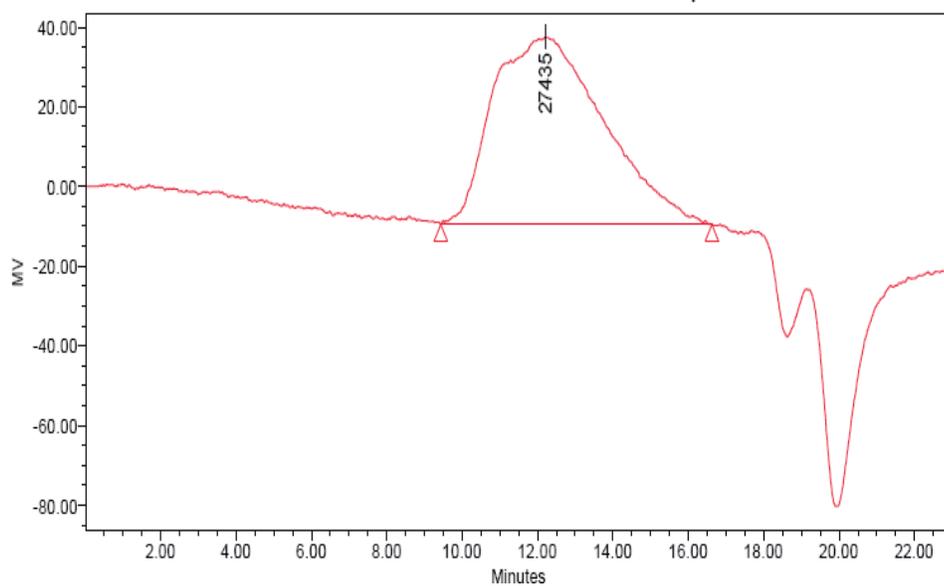


Figura B.2. Curva de distribución de pesos moleculares promedio del PHEMAOH.

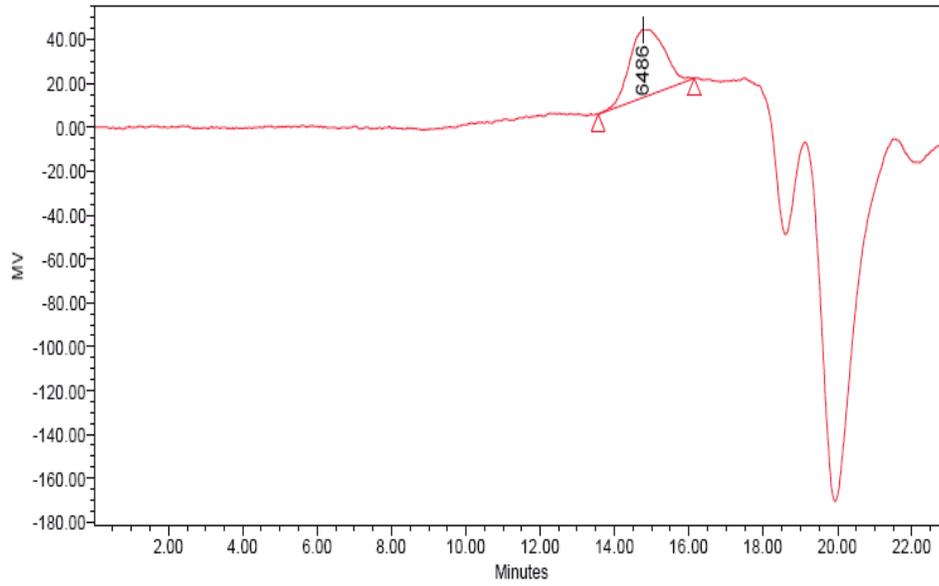


Figura B.3. Curva de distribución de pesos moleculares promedio de los taninos.

Análisis de ^{13}C -RMN y ^{29}Si -RMN

a) Análisis de ^{13}C -RMN

En la Figura C.1 se muestra la estructura química del PHEMAOH, en la cual de acuerdo a estudios de ^{13}C -RMN es posible encontrar seis entornos químicos diferentes de carbono debido a la posición de este átomo en la molécula de PHEMA, y que de acuerdo a la literatura han sido identificados con las letras a, b, c, d, e y f.

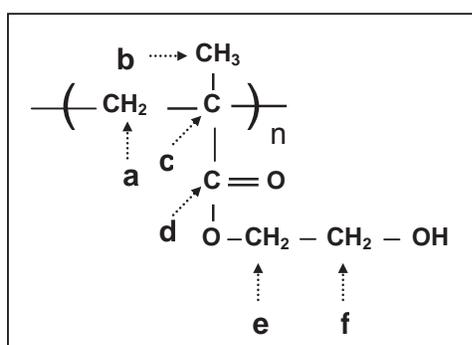


Figura C.1. Identificación de los átomos de carbono del PHEMAOH en análisis de ^{13}C -RMN.

En la Figura C.2 se presenta el espectro de ^{13}C -RMN realizado al PHEMAOH puro. Los picos a 178.54 y 44.79 ppm han sido asignados a los carbonos del grupo éster y terbutil (identificados con la letra d y c respectivamente). Así mismo, en este espectro también se puede encontrar una señal a 66.96 ppm (letra e) que corresponde al carbono próximo al grupo éster y otra a 59.96 ppm (letra f) que muestran el entorno químico del átomo de carbono unido al grupo OH. En este espectro también aparece una banda ancha a 16.07 ppm asignada a la combinación del CH_2 y CH_3 del grupo terbutil (letra a y b respectivamente) así como otras señales de menor intensidad que corresponden al solvente.

Ling X. J. y col., en 2002, reportan el espectro de ^{13}C -RMN del PHEMA en donde muestra señales características a 178.2, 67.5, 45.8, 60.8 y 17.1 ppm que corresponden a los carbonos identificados de acuerdo a las letras d, e, f, c y a/b respectivamente tal como se muestra en la Figura C.1. Cabe mencionar que el

espectro así como las intensidades de ^{13}C -RMN que reporta Ling X. J. y col., en el 2002 para los seis átomos de carbono del PHEMA, resultan ser similares al espectro del PHEMAOH sintetizado en este trabajo, lo anterior permite corroborar que se tiene un PHEMAOH de alta pureza.

En la Figura C.2 se presenta el espectro de RMN realizado al sistema SiO_2 -PHEMAOH al 50% en peso del polímero con respecto al SiO_2 , este espectro nos permite apreciar el entorno químico del carbono cuando se encuentra presente el SiO_2 .

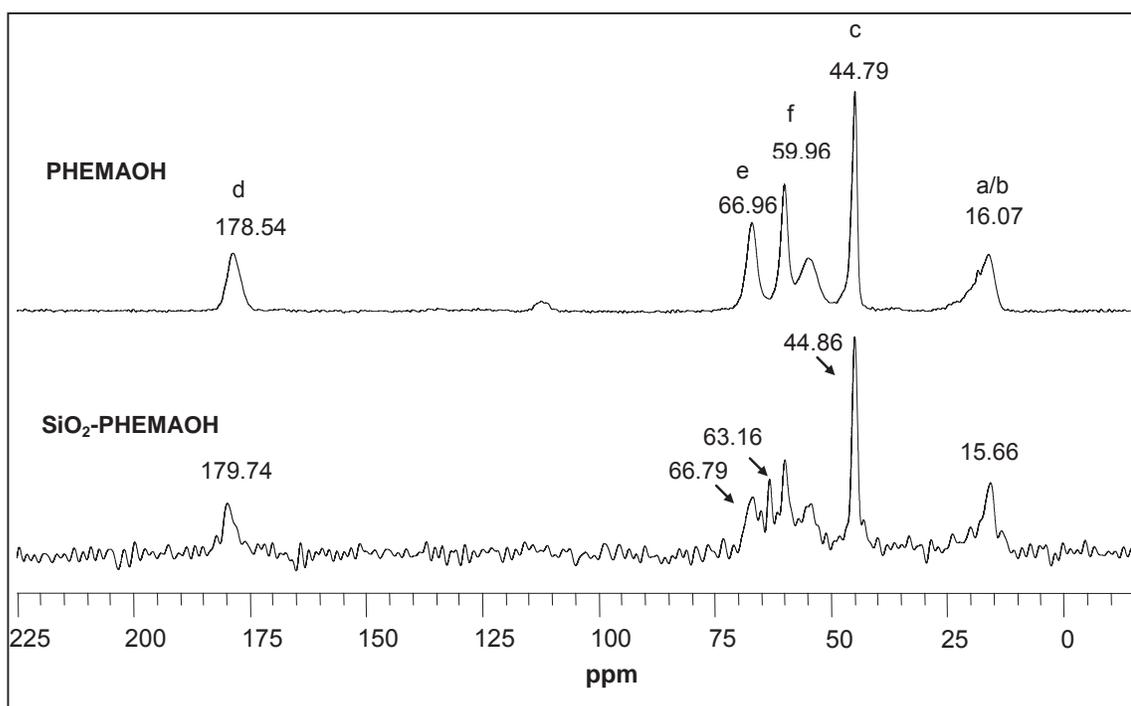


Figura C.2. Espectro de ^{13}C -RMN del PHEMAOH y del sistema SiO_2 -PHEMAOH.

Este espectro fue comparado con el espectro de ^{13}C -RMN del PHEMAOH, lo anterior permite apreciar que el sistema PHEMAOH- SiO_2 presenta una disminución en cuanto a la intensidad del carbono próximo al grupo OH localizado a 59.96 ppm, así como del carbono del éter que presenta una señal a 66.96 ppm.

Además, el pico identificado con la letra "d" asociado al carbono del grupo carbonilo en el híbrido SiO_2 -PHEMAOH, presenta la misma intensidad que la que se origina en el PHEMAOH, sin embargo sufre un ligero desplazamiento ya que en el PHEMAOH aparece a 179.54 ppm y en el espectro del SiO_2 -PHEMAOH a 178.74 ppm. Por otra parte los carbonos del sistema híbrido que corresponden a las

posiciones a/b, aparecen a 15.66 ppm, mientras en el PHEMAOH aparecen a 16.07 ppm. Estos ligeros desplazamientos en el átomo de carbono que se han observado en el sistema híbrido son debidos a la interacción que se genera propiamente entre el PHEMAOH y el SiO₂.

b) Análisis de ²⁹Si-RMN

El empleo de esta técnica permite estudiar el grado de condensación y el entorno químico del SiO₂ en su forma pura, así como la modificación que sufre este compuesto cuando forma parte de sistemas híbridos, en los cuales se encuentra principalmente combinado con polímeros. Se llevó a cabo un análisis de ²⁹Si-RMN al SiO₂ así como al sistema SiO₂-PHEMAOH al 50% en peso del PHEMAOH.

De acuerdo a estudios realizados por Ling X. J. y col., en el 2002 así como trabajos previos en donde muestran el espectro de ²⁹Si-RMN del SiO₂, señalan la presencia de 5 tipos posibles de entornos químicos alrededor del átomo de silicio, cada uno con diferente grado de condensación, los cuales en la literatura de forma general han sido representados por Qⁿ, donde n designa el número de enlaces siloxanos (Si-OH) que se encuentran unidos a un átomo de silicio y va de 0 a 4, mientras que Q es el esqueleto de átomos que rodean al átomo de silicio.

La Figura C.3 permite apreciar con más detalle la clasificación anterior, en donde Q⁰ representa un átomo de silicio que no contiene ningún enlace con grupos siloxanos, mientras que Q¹, Q², Q³ y Q⁴ denotan los átomos de silicio con uno, dos, tres o cuatro enlaces siloxanos respectivamente.

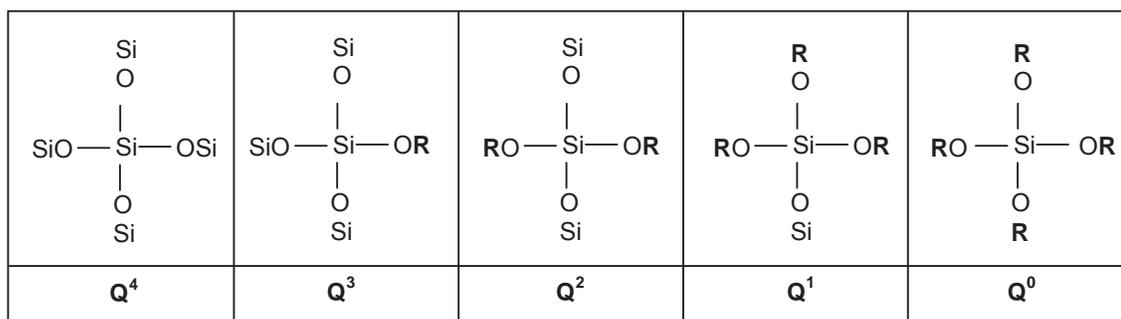


Figura C.3. Grado de condensación del átomo de silicio en el espectro de ²⁹Si-RMN.

En la Figura C.4 se presenta el espectro de ²⁹Si-RMN del SiO₂ así como del sistema SiO₂-PHEMAOH. En el espectro del SiO₂ se pueden encontrar picos más intensos a 112.71 ppm, señal que corresponde a Q⁴, mientras que la señal a 103.83

ppm se encuentra asociada a Q^3 , así mismo a 93.84 ppm se encuentra la señal de Q^2 . En este espectro la intensidad mayor se observa en Q^4 debido a que se tiene SiO_2 puro. Al comparar este espectro con el que resulta para el sistema SiO_2 -PHEMAOH, se puede notar que el pico Q^4 disminuye en este último, mientras que Q^3 y Q^2 aumenta. Las dos últimas señales aumentan en el espectro del sistema SiO_2 -PHEMAOH por que la incorporación del PHEMAOH al SiO_2 modifica significativamente el entorno del átomo de silicio, ya que hay átomos de silicio que se encuentran rodeados por tres grupos siloxanos y otro radical proveniente del PHEMAOH (Q^3) así como por dos enlaces siloxanos y dos enlaces debidos al PHEMAOH (Q^2).

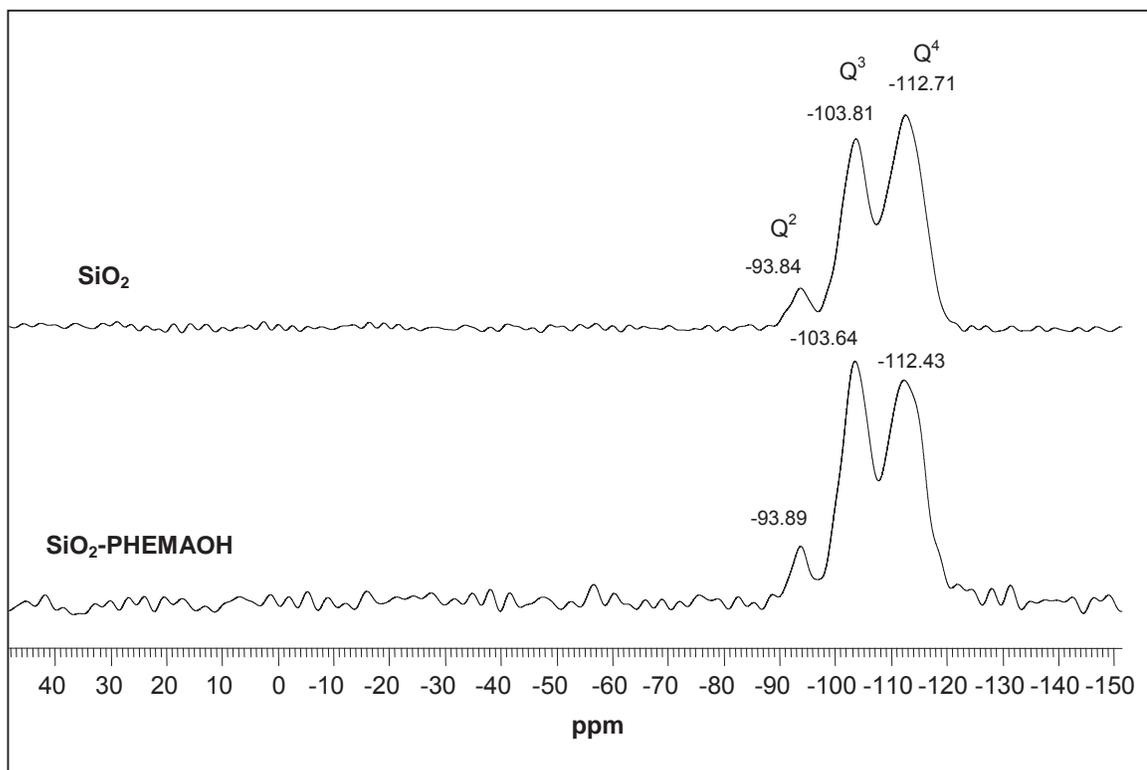


Figura C.4. Espectro de ^{29}Si -RMN del SiO_2 y del sistema SiO_2 -PHEMAOH.

A partir de estos resultados de RMN de carbono y silicio, se advierte la interacción que presenta el SiO_2 con el PHEMAOH. Cabe señalar que sólo para esta técnica se consideró evaluar al sistema SiO_2 -PHEMAOH debido a que están mezclados en forma casi equimolar en el sistema SiO_2 -PHEMAOH-Ta, y no se pudieron realizar análisis a los otros sistemas que son objeto de este estudio, debido a que esta técnica es sensible a las concentraciones de los compuestos que se

quieran analizar, ya que cuando los compuestos están en bajas concentraciones se requieren tiempos largos de análisis para poder percibir algún cambio importante en el entorno químico del átomo de carbono o silicio.

Modelo de enlaces químicos en el PHEMA

El PHEMA contiene en sus cadenas grupos OH's, a través de los cuales se pueden formar enlaces covalentes o bien puentes de hidrógeno con compuestos que tengan en su estructura química este tipo de grupos funcionales.

Sin embargo, cuando las cadenas del PHEMA son grandes y pesadas (peso molecular alto) y además se presenta un alto grado de entrecruzamiento entre las cadenas del PHEMA, tal como se puede apreciar en la Figura D.1, los grupos OH's en este compuesto, se encuentran interaccionado químicamente de forma intramolecular, es decir, estos grupos se encuentran enlazados con otros grupos OH's dentro de la misma molécula de PHEMA a través de puentes de hidrógeno.

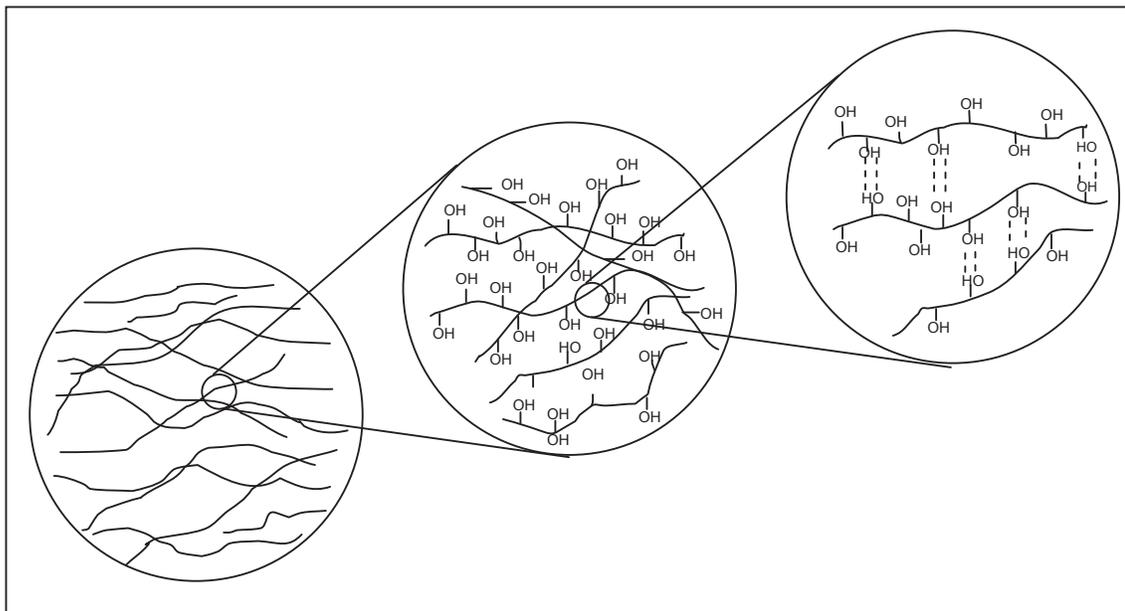


Figura D1. Representación esquemática de enlaces intramoleculares en el PHEMA.

En la Figura D.1 se puede apreciar que al interactuar de forma intramolecular los grupos OH's en el PHEMA, el nivel de interacción química con otros compuestos disminuye significativamente. Una forma de evitar lo anterior, es reducir el tamaño de cadena polimérica, es decir, utilizar un PHEMA de bajo peso molecular lo cual se puede conseguir al emplear un agente de transferencia de cadena (C_2H_5SOH), de

esta forma los grupos OH's en las cadenas cortas del polímero pueden quedar más libres para interactuar químicamente con otros compuestos. En la Figura D.2 se muestra la estructura química del PHEMA en la cual esta presente 'n' veces el monómero en una cadena polimérica tal como las que se muestran en el Figura D.1.

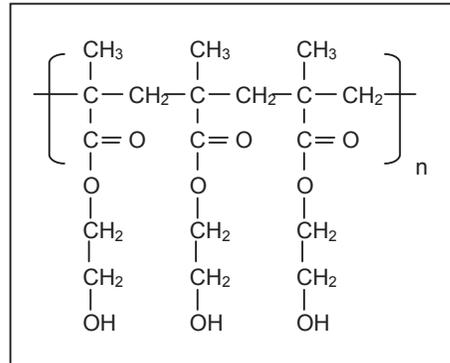


Figura D2. Representación esquemática de la estructura química del PHEMA.