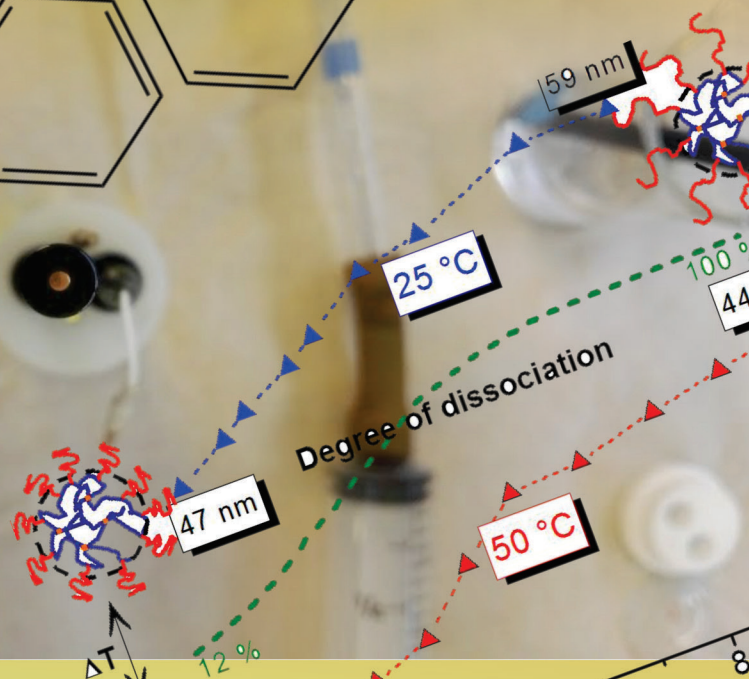
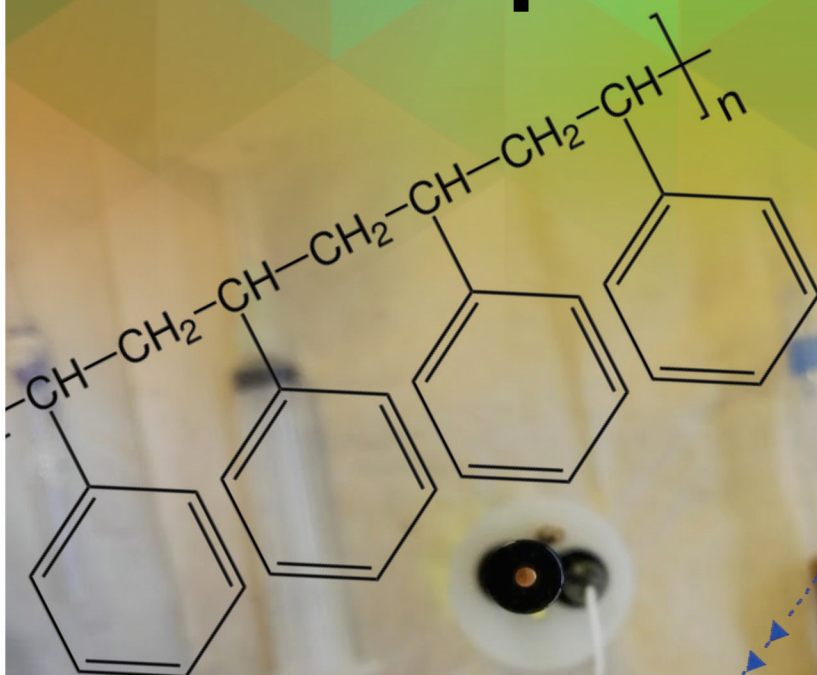




Métodos de Síntesis novedosos para Polímeros



Revista Informador Técnico, Volumen 81 n2 - Suplemento I- 2017

III Simposio de Materiales Poliméricos - del 30 de Agosto al 1 de Septiembre de 2017, Cali - Colombia

III SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO

Elaboración y caracterización de nanogeles reversibles y conmutables a partir de poli(NiPAAm-graft-2-carboxietil-2-oxazolina).....	73
Juan Carlos Rueda Sánchez	
Membranas catalíticamente activas para la producción de biodiesel.....	76
Manuel Aguilar Vega	
Modificación de superficies electródicas con grafeno para determinación de amoxicilina por métodos electroquímicos.....	79
Angélica Hernández Rivera, Drochss Péttry Valencia Ochoa	
Modificación de superficies electródicas con grafeno para la determinación de Capsaicina en parches transdérmicos por métodos electroquímicos.....	84
Liseth Damaris Barbosa Otalvaro, Drochss Péttry Valencia Ochoa	
Materiales cristalinos multifuncionales basados en polímeros de coordinación Lantánido-Sulfonatos.....	89
Richard F. D'vries, Angela Maria Amaya, German E. Gómez, Diego F. Lionello, M. Cecilia Fuertes, Galo J. A. A. Soler-Illia, Javier Ellena	
Compuestos de Etil-Vinil-Acetato y parafina como recubrimientos antiadherentes sobre cartón.....	91
Myriam Yamile Mayorga García, Alex Fernando López Córdoba, Oscar Javier Osorio Pedroza	
Estudio reométrico del polipropileno isotáctico con un poliéster maleinizado	94
Carolina Caicedo, Jenny A. Cordoba, Akio Tanaka, Cesar A. Tangarife, Edwin A. Murillo	
Funcionalización en solución de polipropileno con un poliéster poliol altamente ramificado maleinizado.....	98
María Nova, Yaritza Arévalo, Edwin A. Murillo	
Estudio Electroquímico de la influencia del electrolito soporte en la síntesis de películas de polipirrol dopado con aniones surfactantes orgánicos	100
Alberto E. Molina Lozano, María Teresa Cortés Montañez	
Síntesis de nuevos derivados de Quitina y Quitosano: hidrogeles, adhesivo y derivado de Cianoguanidina.....	104
Luz Castañeda P., Daniel Rosales I.	
Polímeros de coordinación quirales.....	108
Yenny Patricia Ávila T., Norah Barba- Behrens	

Elaboración y caracterización de nanogeles reversibles y conmutables a partir de poli (Ni-PAAm-graft-2-Carboxietil-2-Oxazolina)

Modalidad: Ponencia Magistral

Resumen

Fueron sintetizados nuevos copolímeros injertados conteniendo una cadena principal de poli(N-isopropilacrilamida), sensible a la temperatura, y cadenas laterales de poli(2-carboxietil-2-oxazolina), sensibles al pH. Fueron formados agregados estables micelares a partir de soluciones acuosas de estos copolímeros. Esto se logró mediante un incremento de la temperatura en un rango de pH específico, de 4.5 a 5.5. Las micelas fueron entrecruzadas con éxito mediante irradiación con electrones produciéndose nanogeles del tipo núcleo-corona (core-shell), estables y con un diámetro de aproximadamente 100 nm, los cuales mostraron un comportamiento reversible de expansión/contracción en función del pH y de la temperatura, que ocurrió en forma independiente en el núcleo y en la corona de los nanogeles.

Palabras claves: Polímeros sensibles a estímulos, Auto-organización, Micelas, Nanogeles, Irradiación por electrones.

Introducción

La poli(N-isopropilacrilamida) (poliNiPAAm) es el polímero termosensitivo más estudiado y muestra una transición de fase en solución acuosa cercana a la temperatura corporal humana. Los copolímeros en bloque de poliNiPAAm y poliácido acrílico (PAA) y derivados, los cuales tienen una sensibilidad dual, térmica y al pH, ofrecen nuevas posibilidades de auto-organización estructural (Adams & Schubert, 2007). Dependiendo de la temperatura y el pH aplicado los copolímeros en bloque de poliNiPAAm y PAA cambian su balance hidrofóbico/hidrofílico y forman diferentes tipos de micelas o agregados macromoleculares (Dimitrov, Trzebicka, Müller, Dworak, & Tsvetanov, 2007).

Juan Carlos Rueda¹

¹ Laboratorio de Polímeros, Sección Física, DGI, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Box 1761, Lima, Perú.

Los copolímeros amfifílicos sensibles a la temperatura y sus estructuras micelares son de interés en aplicaciones en medicina, catálisis, como compatibilizadores de materiales compósitos, estabilizadores de polimerización en emulsión, coloides o microreactores, entre otros.

Parte Experimental

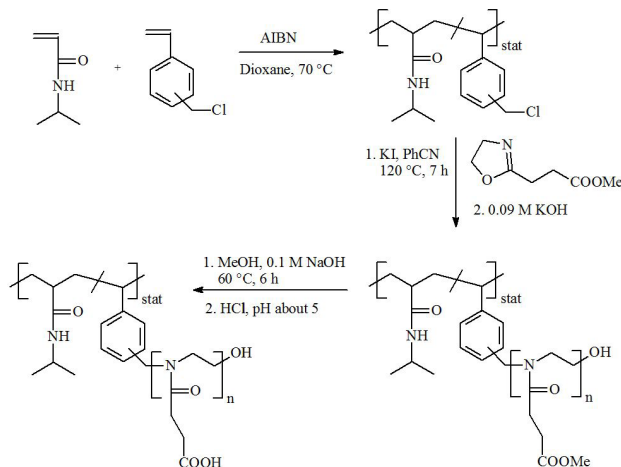
En la referencia (Zschoche 2010) se muestran todos los detalles de las síntesis y métodos utilizados en la presente investigación.

Resultados y discusiones

Fueron sintetizados nuevos copolímeros injertados conteniendo una cadena principal de poli(N-isopropilacrilamida) sensible a la temperatura y cadenas laterales de poli(2-carboxietil-2-oxazolina) sensibles al pH. Para realizar la síntesis de los copolímeros injertados, en primer lugar, fue sintetizado un copolímero estadístico de NiPAAm y clorometilestireno mediante una polimerización por radicales libres iniciada por el AIBN, en dioxano. El copolímero fue obtenido con un peso molecular de aproximadamente 30,000 y un contenido de clorometilestireno de 2,4% molar. Este copolímero fue usado, en una segunda etapa, como macroiniciador para la polimerización de la 2-carboxietil-2-oxazolina (Esquema 1). Se obtuvieron así, luego de la respectiva hidrólisis, copolímeros injertados con cadenas laterales de grados de polimerización de 50, 100 y 170 unidades monoméricas de 2-carboxietil-2-oxazolina.

A partir de las soluciones acuosas de estos copolímeros injertados hidrolizados fueron formados agregados estables micelares mediante un incremento de la temperatura (encima de la temperatura LCST del segmento de PoliNiPAAm) en un rango de pH específico, específicamente de 4,5 a 5,5. Las micelas formadas fueron posteriormente entrecruzadas con éxito mediante irradiación con electrones produciéndose nanogeles del tipo núcleo-corona (core-shell), estables y con un diámetro de aproximadamente 100 nm, los cuales mostraron un comportamiento reversible de expansión/contracción en función del pH y de la temperatura que ocurrió en forma independiente en la corona y en el núcleo de los nanogeles, respectivamente (Fig. 1). La sensibilidad a la temperatura fue demostrada por la transición conformacional del núcleo de poliNiPAAm, mientras que la contracción o expansión

de la corona fue función del pH. La sensibilidad reversible de los nanogeles fue verificada por estudios de dispersión de luz láser dinámica y también por mediciones de microscopia de fuerza atómica. Se demostró así la formación de las estructuras núcleo-corona de los agregados.



Esquema 1. Síntesis de poli(NiPAAm-graft-2-carboxietil-2-oxazolina)

Debido al entrecruzamiento muy efectivo obtenido por medio de la irradiación con electrones, el hinchamiento bi-sensitivo de los nanogeles es completamente reversible. La hidrofiliicidad o hinchamiento del núcleo, que es dependiente de cambios en la temperatura, y la extensión o contracción, de las cadenas laterales, dependiente del pH, ofrece un gran potencial para aplicaciones prácticas como, por ejemplo, en sistemas de liberación controlada de medicamentos, nanoreactores o transportadores en biotecnología.

Eventualmente se podría realizar también una modificación química de la corona de los nanogeles haciendo uso de los grupos ácido carboxílicos lo que permitiría un posterior aumento de la funcionalidad del material.

Conclusiones

Fueron sintetizados nuevos copolímeros injertados sensibles simultáneamente a la temperatura y al pH. Estos copolímeros tuvieron una cadena principal termosensible de poliNiPAAm y cadenas laterales, sensibles al pH, de poliácido carboxílico. Estos polímeros debido a su carácter amfifílico formaron micelas estables y reversibles de un tamaño definido en un rango de pH de 4.5 a 5.5.

El entrecruzamiento de estos polímeros en el estado micelar estabilizó estas estructuras y produjo nanogeles con



doble sensibilidad, a la temperatura y al pH. Los nanogeles tuvieron una estructura del tipo núcleo-corona (core-shell). Se pudo demostrar mediante mediciones de RMN y DLS que el núcleo y la corona pueden ser regulados en su tamaño y morfología en forma independiente mediante variaciones de temperatura y pH (Fig. 1).

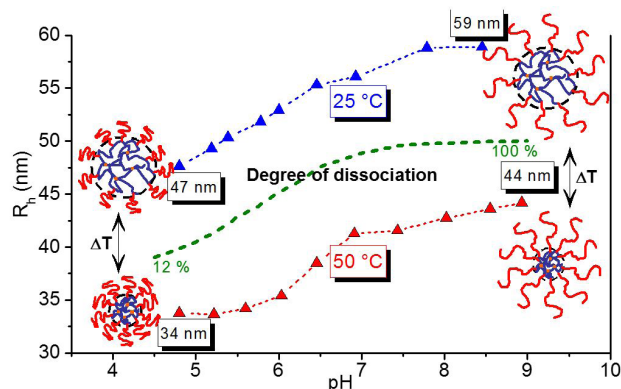


Figura 1. Mediciones de radio hidrodinámico (DLS) versus el pH, de nanogeles, sobre y debajo de la temperatura de transición de fase del núcleo (La distribución de tamaños (PDI) siempre fue estrecha, PDI de aproximadamente 0.05)

Referencias

- Adams, N., & Schubert, U. S. (2007). Poly (2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts. *Advanced drug delivery reviews*, 59(15), 1504-1520. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.08.018>
- Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A. H., Dworak, A., & Tsvetanov, C. B. (2007). Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. *Progress in Polymer Science*, 32(11), 1275-1343. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001>
- Zschoche, S., Rueda, J., Boyko, V., Krah, F., Arndt, K. F., & Voit, B. (2010). Thermo-Responsive Nanogels Based on Poly [NIPAAm-graft-(2-alkyl-2-oxazoline)] s Crosslinked in the Micellar State. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(9), 1035-1042. doi: <https://doi.org/10.1002/macp.200900559>

Membranas catalíticamente activas para producción de biodiesel

Modalidad: Ponencia Magistral

Resumen

Se presenta el desarrollo de membranas poliméricas catalíticamente activas para la producción de biodiesel. Se describen ejemplos de membranas desarrolladas a nivel laboratorio donde se mide la capacidad para retener los reactivos para la producción de biodiesel, metanol y aceite de soya, y los factores que afectan la capacidad de estas membranas en la reacción de transesterificación del aceite de soya, y al mismo tiempo separar el subproducto de la reacción, glicerol, por medio de la membrana.

Palabras claves: *membranas catalíticas, biodiesel, transesterificación, glicerol.*

Introducción

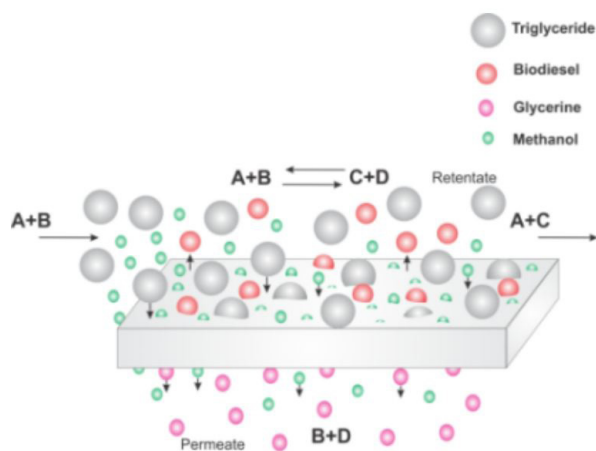
El uso de reactores con membranas poliméricas catalíticamente activas es un proceso que tiene potencial para realizar la esterificación y transesterificación de aceites vegetales para producir biodiesel y simultáneamente separar el glicerol que es el subproducto de la reacción, ver Esq. 1. La membrana si se escoge adecuadamente puede además regular la absorción selectiva de los reactivos y productos dándonos la posibilidad de controlar la actividad catalítica y eliminar los pasos de filtración (Vankelecom, 2002). Para este trabajo membranas catalíticamente activas de alcohol polivinílico (PVA) y poliácido acrílico (PAA) se prepararon y entrecruzaron con ácido sulfosuccínico y ácido 4,4'-diaminofenil.2,2'-disulfónico respectivamente. También se prepararon membranas catalíticas de mezclas físicas de PAA con ácido poli(2-acrilamido-2-1-propensulfónico) (PAMPS). Medición de las propiedades de absorción de reactivos aceite de soya y metanol así como la cinética de reacción para la producción de biodiesel en cada tipo de membrana se evalúan. Se describen además los factores que afectan la velocidad de reacción y la capacidad de separación del glicerol por medio de la membrana basado en los coeficientes de difusión.

Gloria Aca Aca¹
Zazil Corso González^{1,2}
María Isabel Loria¹
María O. González Díaz³
Manuel Aguilar-Vega^{1*}

¹ Laboratorio de Membranas, Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 #130 x32 y 34, Chuburna de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México. mjav@cicy.mx.

² Universidad Politécnica de Chiapas, Calle Eduardo J. Selvas S/N. Col. Magisterial, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

³ CONACYT - Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 43 #130 x32 y 34, Chuburna de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México.



Esquema 1. Membrana catalítica con reacción y separación simultáneas.

Parte Experimental

Las membranas de PVA se entrecruzaron con SSA a 50, 60 y 80 °C y las membranas preparadas con PAA se entrecruzaron a 170 y 190°C con DABS. Las membranas a partir de mezclas PVA/PAMPS se entrecruzaron a 60°C. Las reacciones de transesterificación para obtener biodiesel se realizaron en lotes a 60°C, en un matraz de 3 bocas de 500 mL, bajo agitación mecánica a presión atmosférica. La tasa de conversión de triglicéridos a biodiesel se analizó por ^1H -RMN. La absorción de metanol y aceite de soja en las membranas se determinó por gravimetría, y los coeficientes de difusión en las membranas por el método de tasa de absorción de metanol y metanol-glicerol. La capacidad de intercambio iónico (CIO) de las membranas fue determinada por titulación volumétrica.

Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra la conversión a biodiesel de aceite de soja, con un alto contenido de triglicéridos, mediante la reacción de transesterificación promovida por los grupos sulfónicos en las membranas catalíticas PVA-SSA-5% y PAA-80/20 BDSA-5%. La reacción de transesterificación es más rápida en la membrana catalítica de PVA-SSA-20%, con una capacidad de intercambio iónico del (CII) de 0.7 mmol/g que en la membrana de PAA-80/20-DBSA que tiene una CII de 0.61 mmol/g. La diferencia en actividad se atribuye a la diferencia en CII, dado que las dos presentan un tiempo ajuste inicial de alrededor de 100 h antes de despegar la reacción.

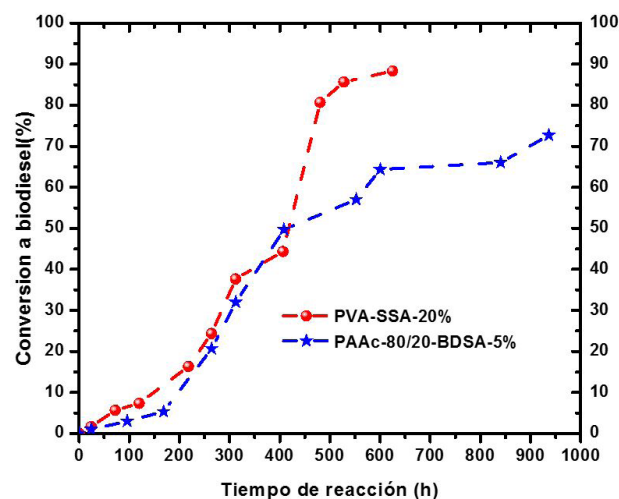


Figura 1. Conversión a biodiesel membranas catalíticas PVA-SSA-20% y PAA-80/20-DABS 5% a 60°C

Tabla 1. Coeficientes de difusión de metanol y mezcla metanol glicerol en membranas catalíticas PVA-SSA-20% y PAA-80/20-DABS-5%.

Membrana	CII (mmol/gr)	Disolvente	D (cm ² /s)
PVA-SSA-20%-100°C	0.65	MeOH	5.63E-08
	0.65	MeOH-Gli	2.72E-08
PAAc-BDSA-5%-190°C	0.62	MeOH	2.28E-07
	0.62	MeOH-Gli	1.57E-07

La Tabla 1 presenta los coeficientes de difusión D para los subproductos de reacción para formación de biodiesel, metano y mezcla metanol glicerol, en las membranas catalíticas PVA-SSA-20% y PAA-80/20-DABS-5%. D es mayor un orden de magnitud en PAA-80/20-DABS-5% debido a que es más hidrofílica. En ambos casos la presencia de glicerol disminuye D, afectando la capacidad de transporte de la membrana.

Por otra parte las membranas catalíticas a base de PVA/PAMPS (Corzo-González, Loria-Bastarrachea, Hernández-Nuñez, Aguilar-Vega & González-Díaz, 2017) con una relación 80/20 y 70/30 entrecruzadas con ácido succínico se presentan en la Fig. 2. Las membranas con mayor CII lograron conversiones a biodiesel de 94% con las mismas condiciones de reacción en tiempos menores. La diferencia esencial en estas membranas es que el CII alcanza 1.47 mmol/g. comparado con 0.57 mmol/g en las membranas de la parte inferior.

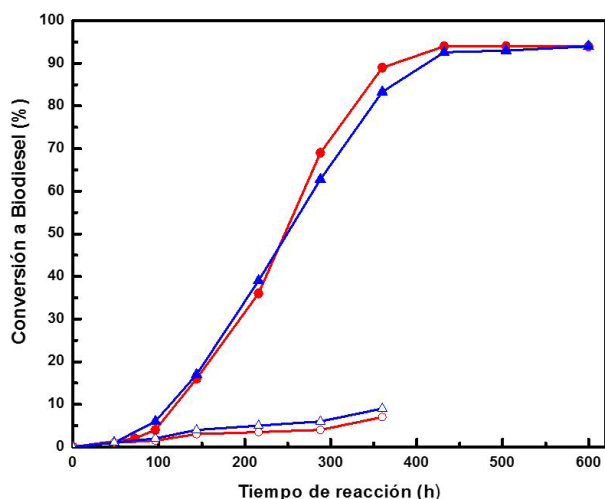


Figura 1. Actividad catalítica de las membranas PVA / PAMPS (círculo lleno) 80:20, (triángulo lleno) 70:30 y los respectivos compuestos reticulados con ácido succínico (círculo y triángulo vacío).

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que en la reacción de transesterificación para producir biodiesel mediante membranas catalíticamente activas el CII es un parámetro clave para lograr altas conversiones. La difusión de los reactivos y productos en la membrana se ve afectada por la hidrofiliidad de la matriz polimérica usada siendo mayor para la membrana más hidrofílica.

Agradecimientos

A la Dr. Patricia Quintana por el apoyo de LANNBIO Cinvestav-Mérida en las mediciones de H-NMR proyecto CONACYT 123913, Gloria Aca Aca agradece la beca CONACYT 354938. También agradecemos al proyecto CEMIBIO-SENER BIA 250014 por apoyo para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

- Vankelecom, I. F. (2002). Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chemical reviews*, 102(10), 3779-3810.
- Corzo-González, Z., Loria-Bastarrachea, M. I., Hernández-Núñez, E., Aguilar-Vega, M., & González-Díaz, M. O. (2017). Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production. *Polymer Bulletin*, 1-14.



Modificación de superficies electródicas con grafeno para determinación de Amoxicilina por métodos electroquímicos

Angélica Hernández Rivera¹
Drochss Péttry Valencia Ochoa²

¹ Universidad Santiago de Cali, Calle 5 # 62-00, Cali, Colombia.

² drochss.valencia@usc.edu.co.

Modalidad: Póster

Resumen

Se desarrolló un sensor electroquímico para la detección de amoxicilina, a partir de un electrodo de carbón vítreo modificado con grafeno y funcionalizado con catecol. El grafeno fue sintetizado usando una oxidación-reducción de grafito, este proceso se conoce como método modificado de Hummers. La película de Catecol-grafeno (CG) fue depositada sobre el electrodo por el método de secado de goteo, usando nafion como agente encorador. El electrodo modificado con Nafion-catecol-grafeno mostró una actividad electroquímica para la oxidación electrocatalítica de amoxicilina. El sensor propuesto puede aplicarse a la identificación y cuantificación de amoxicilina con un rango lineal y con un límite de detección bajo. El análisis de los resultados experimentales puede utilizarse para proporcionar mejores estimaciones de la reproducibilidad experimental y la estabilidad a largo plazo del sensor, así como una alta selectividad sin interferencia de otras especies potencialmente competidoras.

Palabras claves: amoxicilina, grafeno, método hummers, sensor electroquímico, síntesis.

Introducción

Para la industria farmacéutica la implementación de métodos que permitan la determinación de compuestos químicos de interés farmacéutico es de gran importancia ya que permite el control de calidad de los productos fabricados (Shen et al., 2016). Los métodos electroquímicos logran de manera rápida y confiable la determinación de compuestos, en matrices complejas, con una alta sensibilidad y selectividad (Bollella et al., 2017). En la industria farmacéutica encontramos diversidad de medicamentos como la amoxicilina (AMX) que tienen un gran impacto en la población que los consume, por ende es

de gran importancia que estos medicamentos cumplan con los requerimientos legislativos.

La AMX es un compuesto semisintético, derivado de la penicilina. Este medicamento actúa contra un amplio espectro de bacterias, tanto en GRAM positivo como en GAM negativo, por eso uno de los antibióticos más usados en el mundo y se emplea contra infecciones bacterianas tanto en humanos como en animales (Brahman, Dar, & Pitre, 2013; Santos, Bergamini, & Zanoni, 2008). Este antibiótico se presenta en diferentes formulaciones y diferentes concentraciones. Hay estudios que han demostrado que el abuso de antibióticos en los animales causa la acumulación en los alimentos derivados de éstos, como lo son la leche, la carne, el pollo, entre otros (Wong, Scontri, Materon, Lanza, & Sotomayor, 2015). Por lo anterior, es de gran importancia desarrollar un método que permita detectar y/o cuantificar tanto niveles altos como bajos de AMX, lo que muestra la necesidad de futuros trabajos en este contexto.

Actualmente, existen varias técnicas analíticas para la detección de AMX en la industria farmacéutica mediante Cromatografía Líquida de alta Resolución (HPLC) con detector UV-Vis, cromatografía de gases (GC), espectrometría de masas, entre otros. Sin embargo, estos métodos tienen desventajas tales como: procedimientos complejos, tiempos de respuesta largos y su instrumentación tiene un costo elevado.

El propósito del presente trabajo es desarrollar un método electroanalítico alternativo para la determinación de AMX, con el objetivo de mejorar la sensibilidad, interferencias y los tiempos de respuesta de los sistemas convencionales de análisis existentes, satisfaciendo de esta manera las exigencias regulatorias respecto a los compuestos de estudio.

Parte Experimental

Preparación del Óxido de Grafeno (GO) por el Método de Hummers Modificado

En un vaso de 250 mL, en constante agitación y a baño frío se mezcló 2,0 g de grafito previamente pulverizado, 1,0 g de nitrato sódico y 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente se adicionó lentamente 6,0 g de permanganato de potasio, en constante agitación y a una temperatura controlada entre 20 °C y 25 °C; 5 minutos

después, se retiró del baño frío y se calentó a 35 °C por 30 minutos; luego se adicionó lentamente 100 mL de agua desionizada y se agitó por 15 minutos. A continuación se adicionó peróxido de hidrógeno al 30%, esto con la finalidad de reducir el permanganato de potasio residual (y se esperó hasta que el burbujeo desapareciera). Posteriormente se dejó decantar, se extrajo la solución sobrenadante y se filtró el residuo enjuagando con agua tibia hasta que alcanzara un pH neutro. El polvo obtenido se dispersó en agua desionizada y se sonó por 15 minutos. Finalmente se filtró y de esta forma se obtuvo el polvo de GO (García Martínez, 2013).

Preparación de la reducción térmica del Óxido de Grafeno

Se dispersó GO (1mg/mL) en agua desionizada y se agitó mecánicamente durante 1 hora hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente se adicionó borohidruro de sodio 10 mM. Se dejó secar a temperatura ambiente. Para finalizar se calentó durante 2 minutos. La reducción del óxido de grafeno se precito gradualmente como un sólido negro. Se guardó una muestra para su caracterización (Castro Beltrán, Sepúlveda Guzmán, De la Cruz Hernández, & Cruz Silva, 2011).

El producto obtenido se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia Raman (Aguirre Yagüe, 2015). Estos estudios se realizaron en la Universidad Santiago de Cali y en colaboración con Universidades nacionales e internacionales.

Preparación del electrodo modificado

Sobre una superficie de carbón vítreo, previamente pulida con alúmina (3,0 µm) y/o polvo de diamante, se colocó 3,0 µL de una suspensión de grafeno en una mezcla de dimetilformamida+Nafion (1:1), se evaporó esta suspensión en presencia de un flujo de aire caliente por 25 minutos, después de evaporar el disolvente, se hizo una segunda y tercera adición de la suspensión sobre la superficie del electrodo, de tal forma que se obtenga una superficie completamente modificada. Al terminar la modificación, el electrodo se colocó en un desecador por 12 horas antes de su utilización.



Preparación de la muestra

Se realizó la preparación de la muestra para el análisis de acuerdo a los métodos estipulados por la farmacopea Americana y/o Europea o métodos internos del fabricante.

Montaje de la celda electroquímica

El sistema estuvo compuesto por tres electrodos:

Electrodo de trabajo (electrodo modificado con grafeno, nafion y catecol)

Electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹)

Contraelectrodo (Barra de grafito)

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para la determinación de la amoxicilina. A continuación se muestra el montaje en la Figura 1.



Figura 1. Celda electroquímica para la determinación electroquímica de amoxicilina.

Resultados y discusiones

La producción del grafeno ha abierto un nuevo campo en la química física y la ciencia de los materiales. Ya que tiene diversas aplicaciones debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas.

La determinación y/o cuantificación de amoxicilina con un electrodo de carbono es un método rápido, poco costoso, selectivo y sensible con respecto al HPLC, ya que, este método requiere el consumo de solventes costosos como el acetonitrilo, etanol, metanol, isopropanol, ácido

sulfúrico, entre otros, los cuales algunos son regulados por el estado y deben tener un adecuado tratamiento después de su uso. Por tales problemas, los métodos electroquímicos ofrecen una parcial o total solución a estos problemas porque logran de manera eficaz la determinación de compuestos en matrices complejas, con una alta sensibilidad y selectividad, utilizando menores cantidades de solventes (Santos, Bergamini, & Zanoni, 2008; Shen, Wang, Chen, Yu, Liang, & Zhang, 2016).

Las técnicas electroquímicas para la determinación de amoxicilina que fueron utilizadas fueron las siguientes: voltametría cíclica y cronoamperometría, esto fue realizado tanto con el electrodo sin modificar, como con el electrodo modificado con grafeno.

La técnica de voltamperometría cíclica (Figura 2) es una técnica muy usada ya que proporciona información de la reacción electroquímica. Esta técnica mide la corriente originada en la celda electroquímica cuando se modifica el potencial. Para llevar a cabo esta técnica se necesitan tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo y un contraelectrodo.

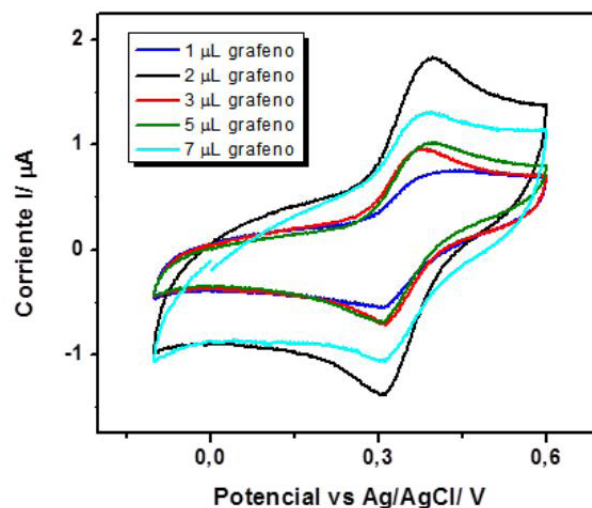


Figura 2. Voltametría cíclica con el electrodo modificado con oxido de grafeno reducido.

La cronoamperometría es una técnica que consiste en la aplicación de un salto de potencial como señal de excitación al electrodo de trabajo en reposo. La respuesta es la intensidad de corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en función del tiempo, se puede observar en la figura 3 como cambia la corriente a medida que se modifica la superficie del electrodo con grafeno.

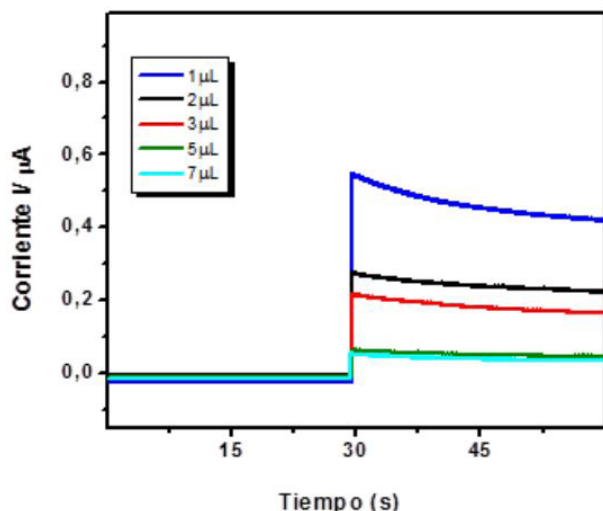


Figura 3. Modificación del electrodo con 1, 2, 3, 5 y 7 µL de grafeno.

En la figura 4 se puede observar que la adición ideal para la modificación del electrodo es de 5 µL.

Todo lo anterior servirá para poder determinar cualitativamente y/o cuantitativamente amoxicilina.

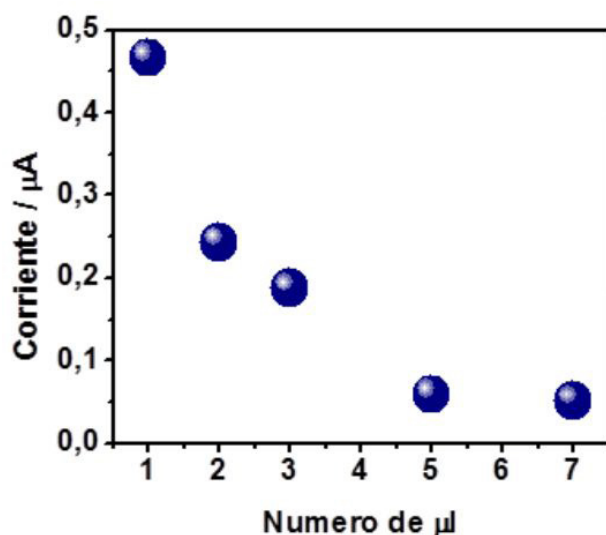


Figura 4. Corriente vs. Numero de µL de grafeno adicionados al electrodo.

Conclusiones

Con este proyecto se pretende determinar cualitativa y/o cuantitativamente, amoxicilina.

El sensor propuesto garantiza la minimización de los efectos de interferencia, sensibilidad y selectividad cuando se analiza amoxicilina en muestras de amoxicilina.

Debido al gran auge en los últimos tiempos para trabajar electrodos modificados con grafeno como material de superficie, se pretende escribir un artículo para una revista de arbitraje internacional.

Referencias

Aguirre Yagüe, F. (2015). Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.

Bollella, P., Fusco, G., Tortolini, C., Sanzò, G., Favero, G., Gorton, L., & Antiochia, R. (2017). Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 89, 152-166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.068>

Brahman, P. K., Dar, R. A., & Pitre, K. S. (2013). Conducting polymer film based electrochemical sensor for the determination of amoxicillin in micellar media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 307-314. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.007>

Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De la Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 14(52), 34-42.

García Martínez, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo.

Santos, D. P., Bergamini, M. F., & Zanon, M. V. B. (2008). Voltammetric sensor for amoxicillin determination in human urine using polyglutamic acid/glutaraldehyde film. *Sensors and actuators B: Chemical*, 133(2), 398-403. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.045>

Shen, L. H., Wang, H. N., Chen, P. J., Yu, C. X., Liang, Y. D., & Zhang, C. X. (2016). The analytical determination and electrochemiluminescence behavior of amoxicillin. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24(1), 199-205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.09.002>



Wong, A., Scontri, M., Materon, E. M., Lanza, M. R., & Sotomayor, M. D. (2015). Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of

tetracycline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 250-257. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.001>

Modificación de superficies electródicas con grafeno para la determinación de Capsaicina en parches transdérmicos por métodos electroquímicos

Modalidad: Póster

Resumen

Se desarrolló un sensor electroquímico para la detección de la Capsaicina en parches transdérmicos a partir de un electrodo de carbono modificado con grafeno encorado con Nafión (grafeno-Nafión). El grafeno fue sintetizado usando una oxidación-reducción in situ de grafito, este proceso se conoce como método modificado por Hummers. La película de Nafion -Grafeno (NG) fue depositada sobre la superficie del electrodo mediante el método de adsorción seca in situ. Tal electrodo basado en NG mostró una actividad electroquímica muy alta para la oxidación electrocatalítica de la Capsaicina a diferentes pH. El sensor propuesto puede aplicarse a la identificación y cuantificación de Capsaicina en parches transdérmicos con un rango lineal y con un límite de detección bajo. El análisis de los resultados experimentales se utilizó para proporcionar mejores estimaciones de la reproducibilidad experimental y la estabilidad a corto y largo plazo del sensor, así como una la selectividad evitando el efecto de las matrices.

Palabras claves: Grafeno-Nafion, Método Hummers, Modificación de superficies, Nuevos materiales.

Introducción

En general la modificación de superficies electródicas sirve para mejorar la selectividad y sensibilidad de los sensores químicos y electroquímicos. Normalmente estas modificaciones nos permiten obtener una mayor selectividad y/o sensibilidad en la determinación de una especie de interés en una matriz compleja. Los métodos electroquímicos muestran alta sensibilidad, bajo costo, tiempos de análisis cortos comparados con otras técnicas de análisis. Por ende, se han convertido en una herramienta efectiva para el análisis de medicamentos en formulaciones farmacéuticas (Alegret, del Valle, & Merkoçi, 2004).

Liseth Damaris Barbosa Otalvaro¹
Drochss Pettry Valencia²

¹ Universidad Santiago de Cali, Calle 5 # 62-00, Cali, Colombia. lisethdama@gmail.com

² drochss.valencia@usc.edu.co



Entonces, el objetivo de este estudio es desarrollar un método simple y rápido para el análisis de Capsaicina en parches transdérmicos. En este estudio se pretende evaluar ¿Cómo modificar con grafeno superficies de carbón vítreo, para la determinación cualitativa y/o cuantitativa de Capsaicina en una formulación farmacéutica? Las técnicas electroquímicas para la determinación de la capsaicina que serán utilizadas serán voltametría de onda cuadrada, voltametría cíclica y cronoamperometría de doble pulso, esto será realizado tanto con un electrodo sin modificar, como con los electrodos modificados con grafeno. Los resultados serán comparados con técnicas como cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), técnica usualmente utilizada en la determinación de esta especie.

Parte Experimental

Síntesis de grafeno (GR)

Se sintetizó óxido de grafeno mediante el método modificado de Hummers, luego el grafeno se obtuvo por reducción del óxido de grafeno (OG) previamente generado.

Síntesis de óxido de grafeno (OG) mediante método Hummers modificado

En un vaso de 250 mL se realizó una mezcla en constante agitación y en baño frío de: 2,0 g de Grafito en polvo, 1,0 g de nitrato sódico (NaNO_3), 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Posteriormente se le adicionó lentamente 6,0 g de permanganato de potasio (KMnO_4), en constante agitación y a una temperatura controlada entre 20 °C y 25 °C; 5 minutos después, se retiró del baño frío y el sistema se calentó a 35 °C por 30 minutos; luego se añadió lentamente 100mL de H_2O desionizada al sistema y se agitó por 15 minutos. A continuación se agregó una solución (donde el agua utilizada se calienta a 60 °C), de 80mL al 6% de peróxido de hidrogeno (H_2O_2), esto con la finalidad de reducir el permanganato de potasio (KMnO_4) residual (y se esperó hasta que el burbujeo desapareció). Posteriormente la mezcla se centrifugó a 4000 rpm por 1 hora y el residuo se enjuagó con agua tibia hasta que alcanzó un pH de 7,00. El polvo obtenido se dispersó en H_2O y se sonicó suavemente por 15 minutos. Finalmente se filtró, y las trazas negras obtenidas se congelaron y después se secaron en horno al vacío; y de esta forma se obtuvo el polvo de GO (Phiri, Gane, & Maloney, 2017).

Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGR)

Se dispersó GO (1mg/mL) en agua desionizada y se agitó mecánicamente durante 1 hora para obtener una solución homogénea. Posteriormente se adicionó borohidruro de sodio (NaBH_4) 10 mM. La mezcla se colocó en un baño de aceite a 90 °C durante 24 horas. La reducción del GO se precipita gradualmente como un sólido negro. Este producto se lavó con abundante agua y después se secó mediante liofilización.

Después se añadió 5 mL de la dispersión acuosa del GO (1 mg/mL) a un erlenmeyer de 500 mL y se dejó secar a temperatura ambiente. El GO formó una película en el fondo del matraz, posteriormente se calentó durante 2 minutos. Una vez terminada la reacción el producto tuvo un cambio de coloración. Finalmente se guardó una muestra para su caracterización Wang, Li, Wang, Li, & Lin, 2011).

Caracterización de OGR

Se realizó mediante una Espectroscopia IR y Espectroscopia Raman para la caracterización del grafeno obtenido.

Preparación de los electrodos modificados (GR-NF/GCE)

Sobre una superficie de carbón vítreo previamente pulida con alúmina (3.0 μm), se colocó 5.0 μL de una suspensión de grafeno en una mezcla de DMF+Nafion (1:1), se evaporó esta suspensión en la presencia de un flujo de aire caliente por 25 minutos, después de evaporado el disolvente el electrodo es colocado en un desecador por 12 horas antes de su utilización.

Preparación de la muestra a analizar

Se realiza preparación de la muestra de acuerdo a los procedimientos farmacéuticos previamente descritos en la farmacopea americana o métodos del fabricante.

Resultados y discusiones

Inicialmente se caracterizó el compuesto obtenido de OG, con la técnica de Espectroscopia IR (figura 1), el cual se comparó con el Espectro del compuesto de Oxido de grafeno reducido, obteniendo las señales características de

los grupos funcionales insertados durante la reducción del Óxido de grafeno (figura 2).

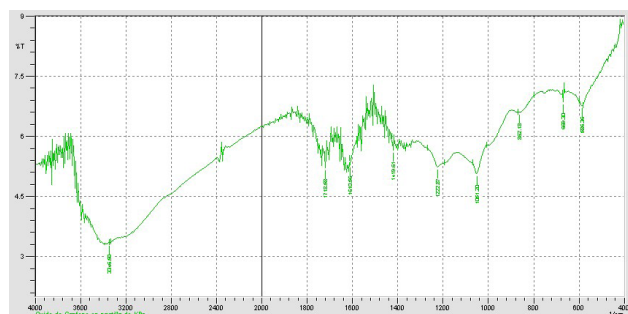


Figura 1. Espectro IR Óxido de Grafeno

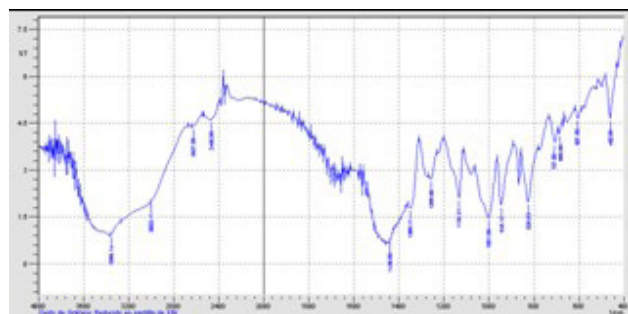


Figura 2. Espectro IR Óxido de Grafeno Reducido

También se realizó una espectroscopia Raman para comparar las intensidades en las señales del OG y OGR (figura 3.)

Posteriormente se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman, en donde se observa las diferencias en las intensidades de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (figura 3).

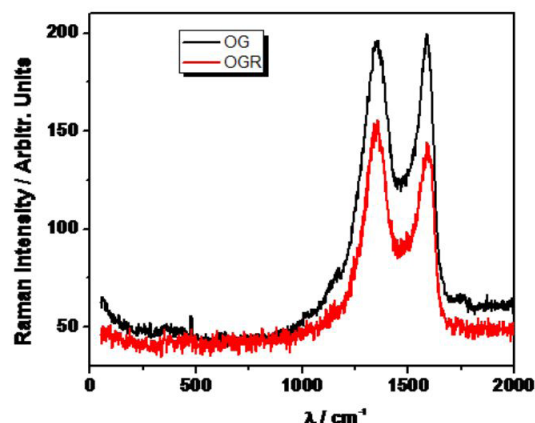


Figura 3. Espectro Raman de Óxido de grafeno y Óxido de Grafeno Reducido.

Mediante el uso de un Potenciostato Autolab y el Software Nova 1.1, se realizaron diferentes voltametrías cíclicas variando el medio y las condiciones de trabajo.

Se diseñó una celda electroquímica que constaba de tres electrodos, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de carbón vítreo. Primero se realizó un estudio de velocidad en una solución de ferricianuro de potasio 2mM en KBr 0.2M, utilizando la técnica de voltametría cíclica, en donde se obtuvo una serie de voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (figura 4), con los cuales se evidencia una corriente de pico anódico y catódico deduciendo un comportamiento de tipo reversible y Nerstiano.

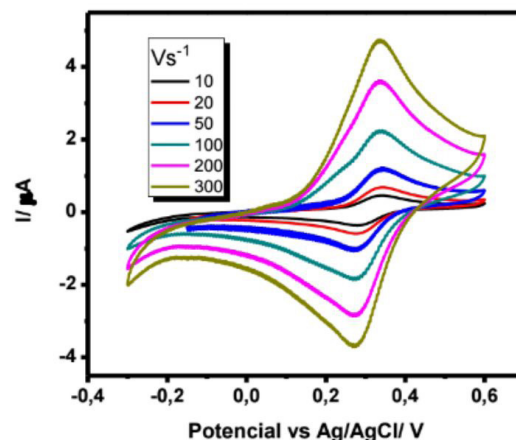


Figura 4. Voltamperometría cíclica de solución de ferricianuro 2mM en KBr 0.2M con electrodo de carbón vítreo sin modificar. A diferentes velocidades de barrido.

Posteriormente se realizó la modificación del electrodo de carbón vítreo con diferentes volúmenes de una suspensión óxido de grafeno reducido, se utilizaron cuatro volúmenes diferentes (2μL, 3μL, 5μL y 7μL) a una velocidad de barrido de barrido de 100mVs⁻¹ y se observó la respuesta de la corriente en una solución de ferricianuro 2mM, se obtuvieron los ciclos que se registran en la figura 5.

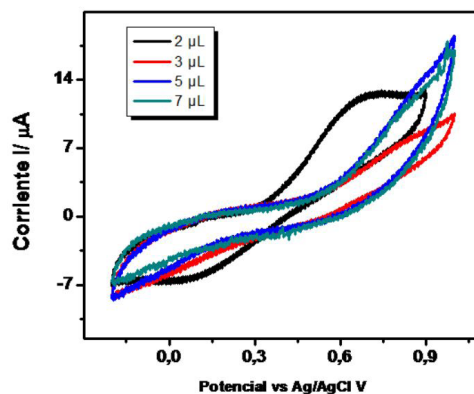


Figura 5. Voltamperometría cíclica de solución de ferricianuro 2mM en KBr 0.2M con electrodo de carbón vítreo modificado con OGR en diferentes volúmenes.



Luego se realizaron diversas mediciones con la técnica de cronoamperometria, para determinar cuál era el volumen de modificación más óptimo en las condiciones de trabajo previamente descritas. Se modificó electrodo de carbón vítreo con cinco volúmenes diferentes de OGR, y se analizó como variaba la corriente con respecto al tiempo en una solución de Ferricianuro de potasio 2mM a una velocidad de barrido de 100mV (figura 6).

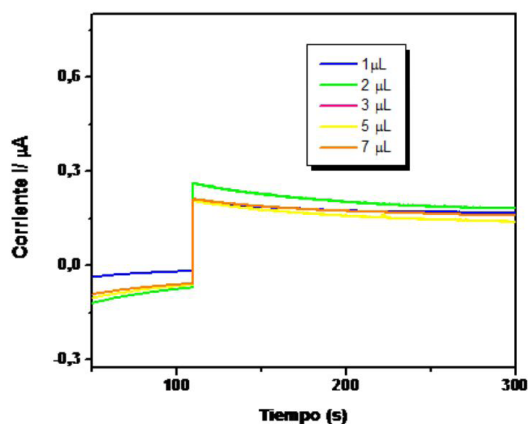


Figura 6. Cronoamperometria de solución de ferricianuro 2mM en KBr 0.2M con electrodo de carbón vítreo modificado con OGR en diferentes volúmenes.

De acuerdo a las cronoamperometrias de la figura 6, se realizó un grafica de Corriente Vs. Número de microlitros de OGR agregados al electrodo de carbón vítreo figura 7, y se determinó que se obtenían mejores resultados trabajando con un volumen de modificación de 5μL debido a que la corriente disminuía.

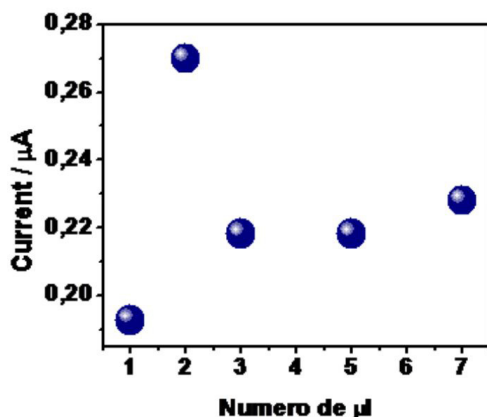


Figura 7. Respuesta de Corriente Vs. Número de microlitros de OGR en electrodo de carbón vítreo.

En el estudio de la especie capsaicina, se partió de un extracto Cápsico Etanólico cuya concentración era 2.3% expresado como capsaicina, a partir de este, se preparó una solución 2mM de capsaicina en KBr y se realizó una

voltametría cíclica para observar su comportamiento frente al electro sin modificar (figura 8)

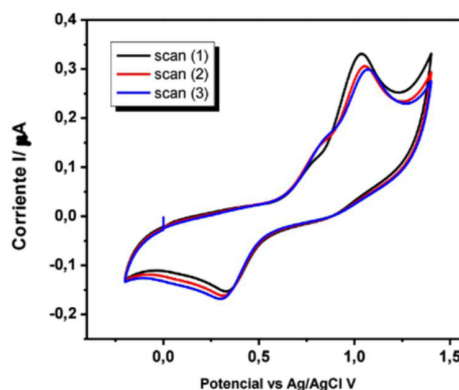


Figura 8. Voltametría cíclica de Extracto Cápsico 2mM en KBr 0.2M, a 100mV, potencial: -0,2 a 1.4V, electrodo sin modificar.

También se realizó el estudio de la especie de interés en diferentes medios: alcalino, neutro y básico. Se prepararon soluciones buffer a los siguientes pH: 5.19, 6.17, 7.10, 8.20, obteniendo que la mejor condición de trabajo es a un pH de aproximadamente 7 debido a que la respuesta de corriente es mayor y el proceso está controlado aparentemente por difusión (figura 9).

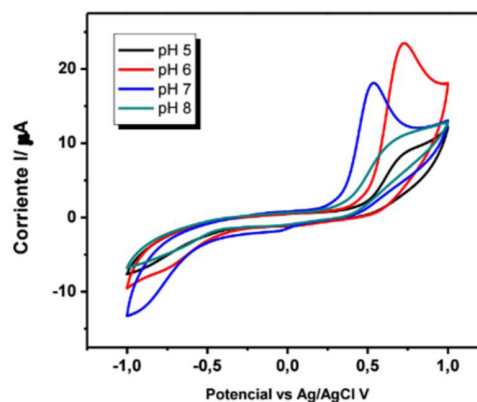


Figura 9. Voltametría cíclica de Extracto Cápsico 2mM en KBr 0.2M, velocidad: 100mV a diferentes pH.

Finalmente se realizó un estudio de velocidades utilizando la técnica de cronoamperometria para determinar a que velocidad de barrido se debía trabajar la especie de interés. Se realizó la modificación del electrodo con 5μL de OGR y se realizó el análisis cronoamperometrico a una solución de extracto Cápsico 2mM en buffer pH 7, obteniendo una solución final con pH 7.34. Normalizamos el tiempo restando y colocando todo a la misma escala, se construyó la figura 10.

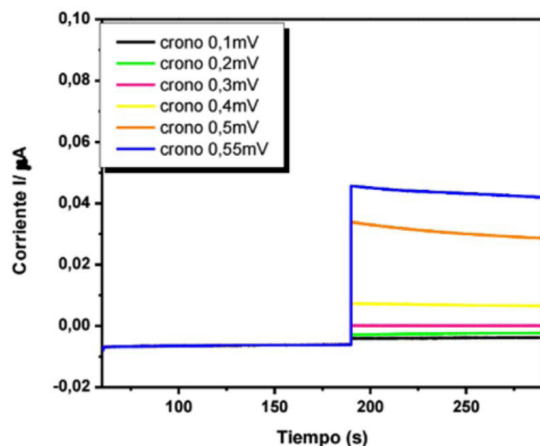


Figura 10. Cronoamperometría de Extracto Cápsico 2mM en buffer pH 7.34 a diferentes velocidades con electrodo de carbón vítreo modificado con 5μL de OGR.

Con esta gráfica se evidenció el potencial de trabajo para la especie de interés era 0.25V ya que en este se obtenía la mejor respuesta de corriente.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de OGR y mediante las técnicas de espectroscopia Raman y Espectroscopia IR se logró determinar que el compuesto sintetizado había sido reducido correctamente.

Mediante las voltametría cíclica se verificó la respuesta del sensor propuesto de acuerdo al comportamiento de una solución de ferricianuro de potasio.

Mediante las técnicas electroquímicas empeladas, se identificaron las condiciones óptimas de trabajo para la modificación del electrodo de trabajo.

Se encontró que a un volumen de modificación de 5μL de OGR se obtenían mejores respuestas en cronoamperometría para solución de ferricianuro de potasio.

Se evidenció mediante un estudio de velocidades de barrido, que a un potencial de 0.5V se obtenía una mejor respuesta en el análisis cronoamperométrico de la capsaicina.

Se verificó el comportamiento de la especie de interés en diferentes medios, variando el pH y observando la respuesta de la corriente con el tiempo para determinar el medio de trabajo que mejor respuesta daba en la técnica propuesta.

Agradecimientos

Universidad Santiago de Cal
Dr. Drochss Pettry Valencia.
Universidad de Valencia. España
CICBA
DGI
GIEMA

Referencias

- Alegret, S., del Valle, M., & Merkoçi, A. (2004). Sensores electroquímicos: introducción a los quimiosensores y biosensores: curso teórico-práctico (Vol. 147). Univ. Autònoma de Barcelona.
- Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 9-28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>
- Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in biotechnology*, 29(5), 205-212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.01.008>



Materiales cristalinos multifuncionales basados en polímeros de coordinación Lantano-Sulfonatos

Modalidad: Póster

Resumen

En este trabajo presentamos un estudio completo sobre la síntesis, la estructura y su relación con las propiedades mecánicas y ópticas de una nueva familia de polímeros de coordinación formados a partir de lantánidos. Se caracterizaron tres nuevas fases cristalinas. Se realizaron análisis de nanoindentación y fotoluminiscencia con el fin de encontrar una relación entre las características estructurales con las propiedades mecánicas, ópticas y como sensores químicos.

Palabras claves: *polímeros de coordinación, nanoindentación, sensor químico.*

Introducción

Como ha sido demostrado en trabajos anteriores, la capacidad de las moléculas de disulfonaftaleno para formar compuestos de coordinación con una variedad de estructuras, dimensionalidades y topologías, da lugar a materiales interesantes con aplicaciones potenciales en catálisis (D'Vries, Iglesias, Snejko, Gutiérrez-Puebla & Monge, 2012), absorción de gases (Gándara, Gutiérrez-Puebla, Iglesias, Snejko & Monge, 2009) y luminiscencia (D'Vries, et al., 2013). Estos materiales también presentan propiedades magnéticas y de conductividad (Horike, Umeyama & Kitagawa, 2013).

Parte Experimental

Los compuestos obtenidos en este trabajo fueron sintetizados mediante metodología hidrotermal. Los materiales cristalinos resultantes fueron analizados mediante difracción de rayos X de polvo y monocristal, espectroscopia infrarroja, análisis térmico TGA y DSC, nanoindentación y espectroscopia de emisión.

Richard F. D'Vries¹
Angela María Amaya¹
Germán E. Gómez²
Diego F. Lionello²
M. Cecelia Fuertes²
Galo J.A.A. Soler-Illia²
Javier Ellena³

¹ Universidad Santiago de Cali, Calle 5 # 62-00, Cali, Colombia. richard.dvries00@usc.edu.co

² Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

³ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP. 13560-970, São Carlos - SP, Brasil.

Resultados y discusiones

En este trabajo se presenta una serie de polímeros de coordinación (PC) (Figura 1), formados en condiciones hidrotermales optimizadas a partir de metales de lantánidos, 3-hidroxinaftaleno-2,7-disulfonato (3-OHNSD) y 1,10-fenantrolina (fen). Se identificaron tres fases cristalinas y se caracterizaron por análisis vibracional y térmico, difracción de rayos X de monocristal y polvo. La fórmula de estas fases es $[\text{Eu}(\text{3-OHNSD})(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fase 1-Eu) (SG = triclinicP1), $(\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Eu}_2)$ (Fase 2-Eu) y $[\text{Ln}_2(\text{OHNSD})_2(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fase 3 - Ln) donde Ln = Tb, Dy, Ho, Er e Yb (SG = P21 / n monoclinico). Se realizaron estudios de nanoindentación con el fin de encontrar la relación entre las características estructurales y las propiedades mecánicas (módulo de Young y dureza) del material cristalino. Se realizó una caracterización exhaustiva de las propiedades ópticas, involucrando experimentos de excitación-emisión y cuantificación de la luminiscencia. Además, se probó la detección de hidrocarburos aromáticos poli cíclicos (HAP), resultando en una marcada selectividad cuando el CP interactúa con moléculas de naftaleno. Estos resultados hacen de estas fases, materiales prometedores para la elaboración de sensores colorimétricos químicos.

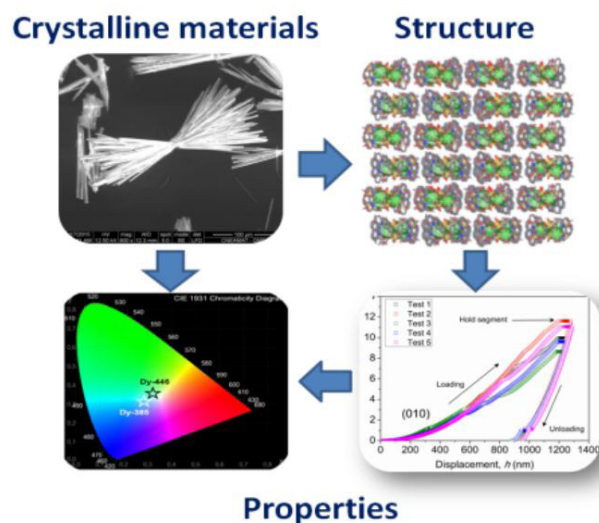


Figura 1. Relación estructura-propiedades en polímeros de coordinación.

Conclusiones

Fueron sintetizados tres nuevas familias de polímeros de coordinación obtenidos a partir de los primeros metales de la serie de los lantánidos y ligandos arildisulfonato. Estos materiales fueron estructuralmente caracterizados

observando que forman polímeros 1D. Estos nuevos materiales presentan propiedades mecánicas equivalentes a las observadas para materiales híbridos similares. Además estos compuestos presentan propiedades luminiscentes y más importantes aún, se muestran como sensores químicos prometedores en la detección de moléculas relacionadas con explosivos.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Santiago de Cali y a la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior forthe CAPES/PNPD.

Referencias

- D'Vries, R. F., Iglesias, M., Snejko, N., Gutiérrez-Puebla, E., & Monge, M. A. (2012). Lanthanide metal-organic frameworks: searching for efficient solvent-free catalysts. *Inorganicchemistry*, 51(21), 11349-11355. doi: <https://doi.org/10.1021/ic300816r>
- Gándara, F., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Snejko, N., & Monge, M. Á. (2009). Isolated hexanuclearhydroxo lanthanide secondary building units in a rare-earth polymeric framework based on p-sulfonatocalix [4] arene. *CrystalGrowth&Design*, 10(1), 128-134. doi: <https://doi.org/10.1021/cg900704x>
- D'Vries, R. F., Álvarez-García, S., Snejko, N., Bausá, L. E., Gutiérrez-Puebla, E., de Andrés, A., & Monge, M. Á. (2013). Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence. *Journal of MaterialsChemistry C*, 1(39), 6316-6324. doi: <https://doi.org/10.1039/c3tc30858h>
- Horike, S., Umeyama, D., & Kitagawa, S. (2013). Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and metal-organic frameworks. *Accounts of chemical research*, 46 (11),2376-2384. doi: <https://doi.org/10.1021/ar300291s>



Compuestos de Etil-Vinil-Acetato y parafina como recubrimientos antiadherentes sobre cartón

Myriam Yamile Mayorga García*
Alex Fernando López Córdoba
Oscar Javier Osorio Pedroza

¹ SENA. Centro Industrial y de Desarrollo Tecnológico (CIDT), Carrera 28 # 56-10 Barrio Galán. Barrancabermeja, Santander, Colombia. *mymayorga9@misena.edu.co

Modalidad: Póster

Resumen

El desarrollo de recubrimientos antiadherentes para cartón corrugado constituye una alternativa para reducir las pérdidas y los desperdicios de productos y a su vez la generación de residuos. En el presente trabajo se prepararon recubrimientos antiadherentes a base de copolímero etil-vinil acetato (EVA) y parafina dura, y se aplicaron sobre muestras de cartón corrugado. Se evaluó el efecto de la presencia del recubrimiento sobre la adherencia al cartón corrugado de un sellante asfáltico comercial (MPI), compuesto de asfaltos modificados con polímeros, resinas y aditivos. Los resultados preliminares mostraron que la adherencia del sellante asfáltico a la caja de cartón recubierta es dependiente de la composición del recubrimiento, siendo la proporción 1:1 (EVA: parafina) la más adecuada para la separación del producto.

Palabras claves: *recubrimiento, material compuesto, adherencia, cartón corrugado, empaque.*

Introducción

La diversificación de los materiales de empaque constituye uno desafío actual no solo a nivel científico sino también para el sector industrial. En este contexto, se requiere el desarrollo de nuevos materiales de empaque adaptados para aplicaciones específicas.

La adherencia a la superficie de los materiales de empaque es una de las principales causas de pérdida y desperdicio de productos. Dicha adherencia trae diversas consecuencias incluyendo la disminución de la rentabilidad y el aumento en la generación residuos.

La aplicación de recubrimientos sobre la superficie de los materiales constituye una alternativa útil para la modificación de propiedades superficiales de los mismos, tales como hidrofobicidad superficial, permeabilidad al vapor de agua y a los gases, rugosidad, adherencia,

entre otras. Además, varios autores han reportado que los materiales recubiertos generalmente exhiben mejores propiedades mecánicas que el material original (Tomić et al., 2017).

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar formulaciones para recubrir cartón corrugado, con propiedades antiadherentes frente a productos tipo sellante asfáltico, que puedan ser potencialmente empleados para disminuir las pérdidas y el desperdicio de este tipo de productos.

Parte Experimental

Los materiales empleados para la preparación de los recubrimientos (Figura 1) fueron copolimero etil-vinil acetato (ELVAX 260, Dupont, EEUU) y parafina dura.



Figura 1. Imágenes del proceso de fabricación de los compuestos EVA/parafina

Se realizó el fundido de cada material por separado calentando a 120°C la parafina y a 190°C el copolimero etil-vinil acetato, ambos bajo agitación (Figura 1). Luego se prepararon mezclas conteniendo distintas proporciones de cada material (Tabla 1). Finalmente, se aplicaron los recubrimientos sobre muestras de cartón corrugado

comercial y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Además, se recubrieron cajas de cartón corrugado con láminas de papel siliconado comercial para propósitos de comparación.

Para la evaluación de las propiedades adhesivas del cartón recubierto, se empleó como modelo un sellante asfáltico compuesto de asfaltos modificados con polímeros, resinas y aditivos fabricados por la empresa Manufactura y Procesos Industriales (MPI, Colombia). El producto se calentó a 190°C y se depositó en caliente sobre la muestra de cartón corrugado recubierta con el compuesto EVA/parafina. Luego de un tiempo de secado de 48 h, se evaluó la adherencia del producto asfáltico al cartón recubierto, mediante observación y seguimiento fotográfico (Okba, Nasr, Helmy & Yousef, 2017).

Resultados y discusión

Las formulaciones F1, F2 y F3 dieron lugar a mezclas traslúcidas (Figura 2). Mientras que en el caso de la mezcla F4, se observó una pérdida de transparencia. Por otro lado, se observó que el incremento en la concentración de parafina disminuyó la fluidez de los recubrimientos, debido a su rápida solidificación.

Tabla 1. Formulaciones del compuesto EVA/parafina

Formulación	EVA (g/100 g)	Parafina (g/100 g)
F1	100	0
F2	75	25
F3	50	50
F4	25	75

Durante el calentamiento, se observó que a temperaturas superiores a 220°C, *ocurrió un cambio en la coloración de las mezclas, probablemente debido a la descomposición del copolimero etil-vinil acetato.*

Con respecto a la evaluación de la adherencia, las formulaciones F1, F2 y F4, no permitieron la separación del sellante asfáltico desde la caja de cartón recubierta. Mientras que el cartón recubierto con la mezcla F3, permito separar parcialmente el producto, quedando adheridos restos del mismo (Figura 2).



Figura 2. Imagen del sellante asfáltico depositado sobre la muestra de cartón recubierta con la mezcla EVA/parafina 50:50.

Conclusiones

Con la mezcla EVA/parafina 50:50 se obtuvieron buenos resultados en el momento del retiro del sellante asfáltico. Partiendo de estos resultados, se evaluarán nuevas formulaciones que permitan mejorar la separación de productos tipo sellante asfáltico desde cajas de cartón corrugado.

Agradecimientos

Al Centro Industrial y de Desarrollo Tecnológico (CIDT)- SENA y a la empresa Manufactura y Procesos Industriales (MPI) por los recursos otorgados para el proyecto.

Referencias

- Tomić, N. Z., Veljović, Đ., Trifković, K., Međo, B., Rakin, M., Radojević, V., & Jančić-Heinemann, R. (2017). Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 73, 80-91. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.11.010>
- Okba, S. H., Nasr, E. S. A., Helmy, A. I., & Yousef, I. A. L. (2017). Effect of thermal exposure on the mechanical properties of polymer adhesives. *Construction and Building Materials*, 135, 490-504. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.067>

Estudio reométrico del polipropileno isotáctico con un poliéster maleinizado

Modalidad: Video

Resumen

En este trabajo se modificó un polipropileno isotáctico con un poliéster poliálcool altamente ramificado maleinizado (HBPAM), usando varias proporciones del peróxido de dicumilo (0.5 a 2.0%). La funcionalización se realizó en un reómetro de torque a 200 °C y una velocidad de 50 rpm durante 15 min. Se presentan reacciones típicas de entrecruzamiento que caracterizan aumento en el torque, y en contra parte reacciones de degradación por acción de radicales que conducen a escisión en la cadena polimérica.

Palabras claves: *polipropileno funcionalizado; radicales libres.*

Introducción

El Polipropileno (PP), es un polímero termoplástico e hidrofóbico empleado en la industria de empaques y embalajes, automoción, juguetería, entre otras (Jin et al., 2012; Noriman, Ismail & Rashid, 2010). Este polímero es el segundo de mayor consumo a nivel mundial presentando una demanda alrededor de 55 millones de toneladas al año. Las investigaciones actuales centran su atención en el desarrollo de materiales compuestos con matrices termoplásticas como el PE y el PP siendo esta última aplicada a productos de alto impacto. Uno de los retos para el desarrollo de materiales compuestos consiste en lograr una óptima interacción entre la matriz y la carga, por lo cual se implementa el uso de agentes de acople que permitan mejorar las condiciones de mezclado con materiales hidrofílicos. La promesa se encamina a la modificación de polímeros con moléculas polares (Caicedo, Vázquez Arce, Crespo, de la Cruz, & Ossa, 2015; Thakur & Thakur, 2014). El compuesto más empleado en la funcionalización del PP, es el anhídrido maléico (AM), pero los grados de funcionalización obtenidos no han sido altos (<1%) (Augier, et al., 2006; Akbari, Zadhoush & Haghghat, 2007 y Diop & Torkelson, 2013). Por lo tanto, en la actualidad los investigadores tratan de mejorar los grados de funcionalización empleando otros métodos de funcionalización u otros agentes funcionalizantes. Con el

Carolina Caicedo¹
Jenny A. Córdoba²
Akio Tanaka¹
Cesar A. Tangarife¹
Edwin A. Murillo^{2*}

¹ Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos – GIDEMP, Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Calle 52 Bis -15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca, Colombia. E-mail: carolina.caicedo@gmail.com; dajealeca@gmail.com; akitarov@hotmail.com; andres197521@gmail.com.

^{2*} Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos (GIMAPOL). Universidad Francisco de Paula Santander. E-mail: edwinalbertomurillo@gmail.com.



objetivo de contribuir a la preparación de nuevos materiales poliméricos, ya que no se encuentran reportes de este tipo de funcionalizantes usados para el PP, y tratar de obtener materiales con mayor grado de funcionalización; en este estudio se realizará la funcionalización de PP con un poliéster poliol altamente ramificado (HBP) maleinizado (HBPAM), el cual fue previamente obtenido y caracterizado en el Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos (GIMAPOL) de la UFPS (Gang-sheng, Liu, Zhao, Li-xia & Wei-kang, 2009; Kutyreva, Usmanova, Ulakhovich & Kutyrev, 2010; Mishra, Jena & Raju, 2009; Murillo, Vallejo, & López, 2011 y Yazdani-Pedram, Vega & Quijada, 2001).

Parte Experimental

Materiales

El HBPAM (con un número teórico de 4 moléculas de AM en la periferia) será suministrado por el Grupo de Investigación Gimapol. El PP isotáctico referencia 11H01A con un índice de fluidez de 12.5 g/10 min, es suministrado por una empresa, el xilol, el peróxido de dicumilo (DCP), el metanol, la acetona, azul de timol y los demás reactivos son proporcionados por Sigma-Aldrich.

Preparación de los materiales

PP funcionalizado con HBPAM (PP-g-HBPAM): Las respectivas cantidades de PP isotáctico serán llevadas a un reómetro de torque, el cual se encuentra a una temperatura de 200 °C y se mantendrá bajo mezclado a una velocidad de 50 rpm; una vez el torque se estabilice, se hará la adición de las respectivas cantidades de HBPAM y DCP (Tabla 2 y 3), el sistema se mantendrá bajo agitación durante un tiempo de 15 min. Los materiales obtenidos y el PP, serán caracterizados por análisis IR, TGA, DSC, análisis reológico, SEM, ángulo contacto, permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, MFI y tracción.

Resultados y discusiones

Para determinar el comportamiento de las mezclas en el reómetro de torque se procedió a calcular la masa de los componentes en las mezclas (PP, DCP, HBPMA). El volumen libre corresponde al resultado de la diferencia entre el volumen de la cámara y el volumen ocupado por los rotores. Asimismo, se mantuvo constante el valor para el factor de llenado (70%), los valores se presentan en la Tabla 1.

Las variaciones en la composición de las muestras obtenidas (PP-g-HBPMA) se presentan en la Tabla 2, para

Tabla 1. Volúmenes de la cámara de mezclado del reómetro de torque HAAKE Rheomix Lab Mixers.

Especificaciones de la cámara	Cantidad	Especificaciones de la cámara	Cantidad	Unidad
Volumen Total	120 g/cm ³	Llenado (65 a 90%)	70	%
Volumen de los rotores	51 g/cm ³	Densidad de las mezcla	0,946	g/cm ³
Volumen neto libre	69 g/cm ³	Cantidad por corrida	45,69	g

PP 90% y 95%, HBPAM 10% y 5%, y DCP 0.5%, 1%, 1.5% y 2%.

Por otro lado, se preparan mezclas para obtener la

Tabla 2. Proporciones de los componentes mezclados en el reómetro de torque HAAKE Rheomix Lab Mixers para caracterización fisicoquímica.

Muestras	PP (g)	HBPMA (g)	DCP (g)
M1	41,12	4,56	0,23
M2	41,12	4,56	0,46
M3	41,12	4,56	0,69
M4	41,12	4,56	0,91
M5	43,40	2,28	0,23
M6	43,40	2,28	0,46
M7	43,40	2,28	0,69
M8	43,40	2,28	0,91
M9	45,69	NA	NA
M10	45,66	NA	0,23
M11	45,66	NA	0,91
M12	41,12	4,56	NA
M13	43,40	2,28	NA

curva de calibración para la cuantificación por análisis IR del grado de funcionalización de las muestras funcionalizadas.

El comportamiento de las mezclas durante el procesamiento se presenta a continuación en la Figura 1. En general, para todas las muestras se observa en el reograma un incremento del torque debido a que parte del PP no se ha fundido alrededor del primer cuarto de minuto, esto lleva consigo una reducción en la temperatura. En la tabla 3, los valores en el torque máximo para las muestras de PP 100% (M9 y M10) resultaron superiores (58,1 Nm), esta tendencia está directamente relacionada con la cantidad adicionada en la cámara del reómetro. Por otro lado, se logra una estabilización en el sistema a los 2.5 min donde los valores se presentan entre 2.2 y 2.9 Nm. Posteriormente, las curvas se muestran alteradas a los 3 min con la adición

de los componentes (plastificante e iniciador). En el caso de los compuestos sometidos a reacción radicalaria se muestra un esfuerzo mínimo de torque promedio de 0.008 Nm, las muestras M1 a M4 con un contenido del agente funcionalizante del 5% presenta evolución con menor contenido del iniciador 0,39 Nm, este comportamiento es similar para los compuestos M5 a M8. Por otro lado, las muestras de control utilizadas presentan el siguiente comportamiento: M9 mantiene el valor del torque en 2.2 Nm, la muestra M11 cae con la adición del iniciador (DCP

2%) con un esfuerzo mínimo de 0.170 Nm, Posteriormente a esto el esfuerzo se mantiene, debido a que el PP sufre una ruptura beta, mientras M12 y 13 caen con la adición del funcionalizante (HBPMA) que actúa a su vez plastificante, no obstante, después de 2 min se observa un ascenso súbito mostrando posibles reacciones de entrecruzamiento e interacciones de primer y segundo orden que se puede explicar por la naturaleza de los grupos funcionales contenidos en la molécula HBPAM.

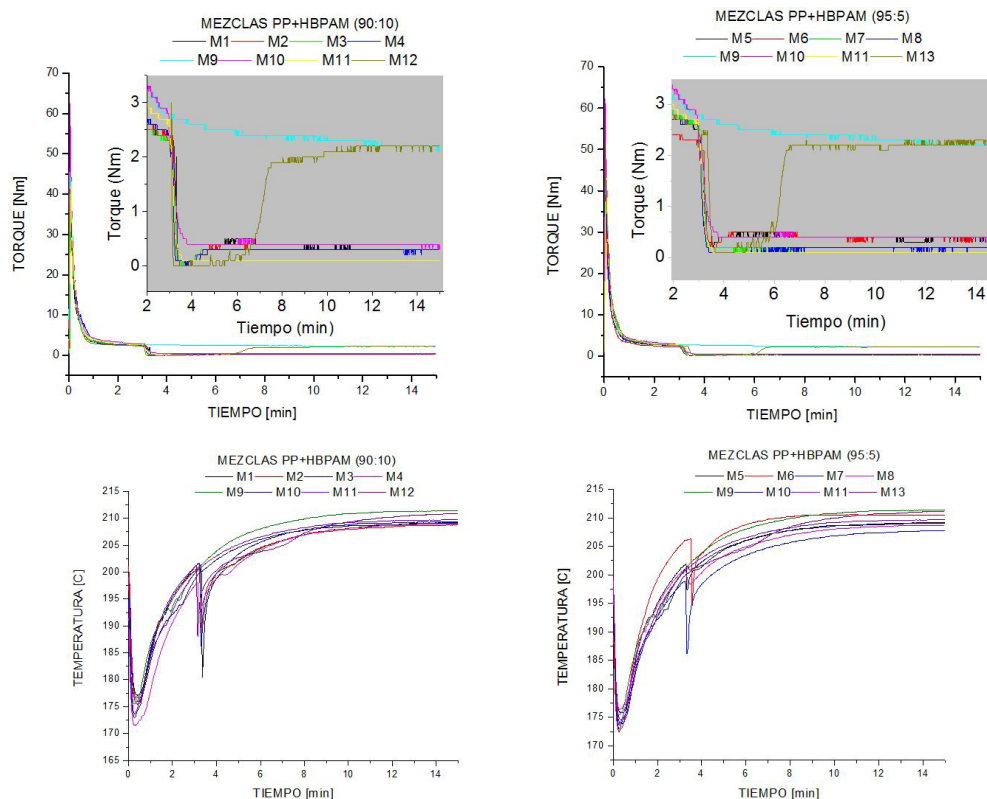


Figura 1. Reometría de torque de los compuestos con diferentes proporciones de iniciador (DCP). a) PP-HBPMA 90:10, b) PP-HBPMA 95:5

Tabla 3. Resultados de torque obtenidos en el reómetro HAAKE Rheomix Lab.

Muestras	Torque máximo	Torque (2.5 min)	Torque mínimo	Torque final (15 min)
M1	42,682	2,517	0,076	0,420
M2	48,396	2,395	0,017	0,280
M3	51,944	2,302	0,005	0,295
M4	47,425	2,422	0,004	0,316
M5	44,400	2,490	0,224	0,394
M6	47,682	2,203	0,187	0,386
M7	44,802	2,511	0,105	0,091
M8	51,249	2,130	0,094	0,196
M9	58,182	2,911	2,198	2,108
M10	62,413	2,387	0,397	0,392
M11	46,865	2,748	0,170	0,131
M12	37,602	2,400	-0,004	2,208
M13	51,409	2,632	0,096	2,293



Conclusiones parciales

Los estudios reométricos llevados a cabo en las mezclas de PP y HBPMA en presencia del peróxido de dicumilo muestran indicios de la reacción de injerto y entrecruzamiento, con lo cual se propone dar continuidad a caracterización estructural, térmica, morfológica, reológica y mecánica.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Centro Astin, SENA y grupo de investigación en desarrollo de materiales y productos (GIDEMP), así como al departamento de Biotecnología del Tecnoparque Nodo Cali.

Bibliografía

- Akbari, M., Zadhoush, A., & Haghighat, M. (2007). PET/PP blending by using PP-g-MA synthesized by solid phase. *Journal Of Applied Polymer Science*, 104(6), 3986-3993. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/app.26253>
- Augier, S., Coiai, S., Gagnoli, T., Passaglia, E., Pradel, J. L., & Flat, J. J. (2006). Coagent assisted polypropylene radical functionalization: monomer grafting modulation and molecular weight conservation. *Polymer*, 47(15), 5243-5252. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.049>
- Caicedo, C., Vázquez Arce, A., Crespo, L., de la Cruz, H., & Ossa, Ó. (2015). Material compuesto de matriz polipropileno (PP) y fibra de cedro: influencia del compatibilizante PP-g-MA. *Informador Técnico*, 79(2), 118-126. doi: <https://doi.org/10.23850/22565035.156>
- Diop, M. F., & Torkelson, J. M. (2013). Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization. *Polymer*, 54(16), 4143-4154. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.003>
- Gang-sheng, T., Liu, T., Zhao, L., Li-xia, H., & Weikang, Y. (2009). Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of polypropylene grafted acrylic acid with high grafted content and small gel percent. *The Journal Of Supercritical Fluids*, 48(3), 261-268. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.017>
- Jin, J., Zhang, C., Jiang, W., Luan, S., Yang, H., Yin, J., & Stagnaro, P. (2012). Melting grafting polypropylene with hydrophilic monomers for improving hemocompatibility. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 407, 141-149. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.022>
- Kutyreva, M. P., Usmanova, G. S., Ulakhovich, N. A., & Kutyrev, G. A. (2010). Polynuclear Cu (II) complexes with hyperbranched polyester carboxylates. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(4), 787-789. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070363210040183>
- Mishra, A. K., Jena, K. K., & Raju, K. V. S. N. (2009). Synthesis and characterization of hyperbranched polyester-urethane-urea/K10-clay hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64(1), 47-56. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.012>
- Murillo, E. A., Vallejo, P. P., & López, B. L. (2011). Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(6), 3151-3158. doi: <https://doi.org/10.1002/app.33502>
- Noriman, N., Ismail, H., & Rashid, A. (2010). Characterization of styrene butadiene rubber / recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. *Polymer Testing*, 29(2), 200-208. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.11.002>
- Thakur, V., & Thakur, M. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102-117. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>
- Yazdani-Pedram, M., Vega, H., & Quijada, R. (2001). Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer*, 42(10), 4751-4758. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00816-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00816-8)

Funcionalización en solución de polipropileno con un poliéster poliol altamente ramificado maleinizado

María Nova¹
Yaritza Arévalo¹
Edwin A. Murillo^{1*}

¹ Grupo de Investigación en Materiales Poliméricos (GIMAPOL), Departamento de Química. Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia No. 12E-96 Barrio Colsag, San José de Cúcuta, Colombia.*Email:edwinalbertomr@ufps.edu.com

Modalidad: Comunicación Oral

El anhídrido maleico (AM), es el compuesto más empleado en la funcionalización de PP, éste material tiene la ventaja de ser polifuncional, ya que posee un doble enlace carbono-carbono y dos grupos ácido (Diop, 2013). Otros compuestos hidrofílicos que se han empleado para funcionalizar el PP son: anhídrido isoftálico (Jin, 2012), polimetacrilato de etilenglicol (Gang, 2009) y ácido acrílico.

El gran problema de la funcionalización del PP con AM, es que quedan grandes cantidades de este sin reaccionar, obteniéndose muy bajos grados de funcionalización (GF) (alrededor de 1 %) (Diop, 2013). Por lo tanto, cuando este material es empleado como compatibilizante en mezclas de PP con polímeros hidrofílicos, deben emplearse grandes cantidades para obtener una buena compatibilización de estas mezclas.

De acuerdo a la revisión realizada de la literatura, no se encuentran reportes de un HBP modificado con AM (HBPAM), que se haya empleado para funcionalizar el PP (PP-g-HBPAM). El HBPAM tiene varias moléculas de AM en su periferia y fue obtenido por una reacción de condensación. Por lo tanto la reacción de homopolimerización del AM no ocurrirá, ni se presentarán altos contenidos de AM sin reaccionar, lo cual mejorará el injerto del HBPAM en el PP.

Una gran ventaja de la funcionalización de un HBP con AM (maleinización del HBP) es que por cada macromolécula de HBPAM, se tendrá teóricamente 4 grupos de AM y con uno solo de estos grupos que reaccionen con el PP, habrá muchos grupos polares injertados en el PP. En este trabajo, se pretende la funcionalización en solución de PP con un HBP de segunda generación modificado con AM. Además, evaluar el efecto del GF y cantidad de DCP en las propiedades estructurales, térmicas, reológicas y mecánicas de los materiales obtenidos.

Para la preparación de los PP-g-HBPAMs (Figura 1), las respectivas cantidades de PP, HBPAM, peróxido de dicumilo (DCP) y xilol se llevaron a un reactor de vidrio,



a una temperatura de 132 °C y una velocidad de 200 rpm. El sistema se dejó reaccionando durante 5 horas. Las proporciones de HBPAM fueron 3 y 9 % y las de DCP 0.50, 1.0 y 2.0 % (todas con respecto al PP).

Por análisis infrarrojo (IR) se evidenció la funcionalización del PP con el HBPAM. El GF, incrementó con los contenidos de HBPAM y DCP. La muestra obtenida con la proporción de 9 % de HBPAM y 2.0 % de DCP, presentó el mayor GF (2.40 %). La estabilidad térmica del PP fue mayor que la de las muestras funcionalizadas. Adicionalmente, la estabilidad térmica de estas muestras,

disminuyó con el GF y contenido de DCP. Por análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó que PP-g-HBPAM obtenidas empleando el 3 % de HBPAM exhibieron una ligera reducción de la temperatura de fusión (T_f), con el incremento del GF y cantidad de DCP, pero la T_f de las muestras preparadas con el 9 % de HBPAM fue similar. La viscosidad del PP fue superior a la de los PP-g-HBPAMs. Además, todos los PP-g-HBPAMs presentaron la ruptura β del PP. El módulo ténsil y la fuerza ténsil de PP-g-HBPAMs fueron inferiores a los del PP.

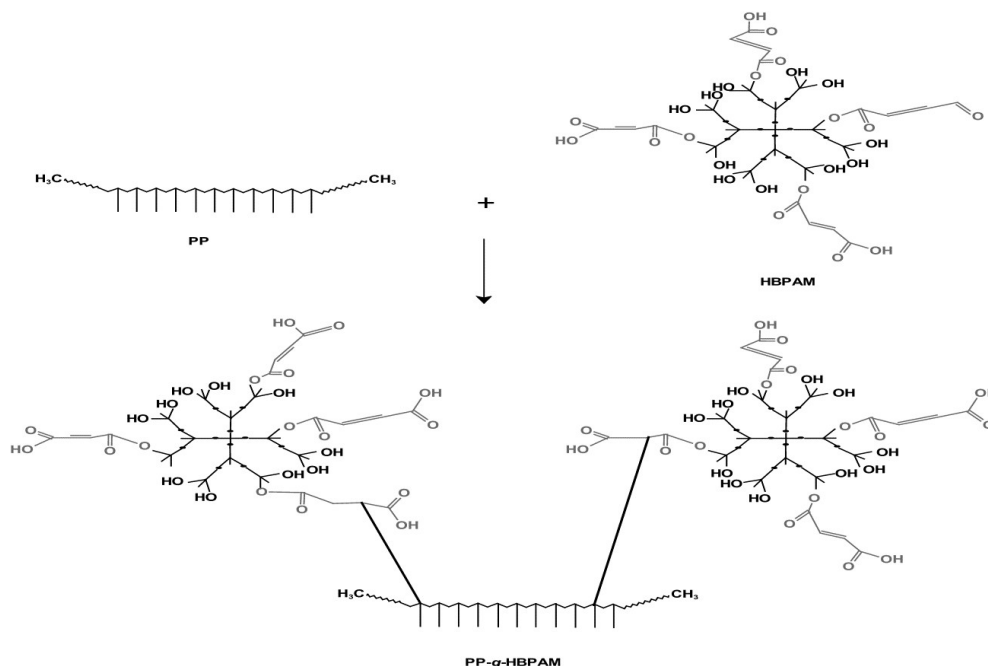


Figura 1. Representación esquemática de la reacción para obtener el PP-g-HBPAM.

Referencias

Diop, M. F., & Torkelson, J. M. (2013). Ester functionalization of polypropylene via controlled decomposition of benzoyl peroxide during solid-state shear pulverization. *Macromolecules*, 46(19), 7834-7844.

Jin, J., Zhang, C., Jiang, W., Luana, S., Yang, H., Yina, J., & Stagnaro, P. (2012). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 407 (15) 141-149.

Gang-sheng, T., Liu, T., Zhao, L., Li-xia, H., & Weikang, Y. (2009). Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of polypropylene grafted acrylic acid with high grafted content and small gel percent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 48(3), 261-268.

Estudio electroquímico de la influencia del electrolito soporte en la síntesis de películas de polipirrol dopado con aniones surfactantes orgánicos

Modalidad: Comunicación Oral

Alberto E. Molina Lozano¹
Dra. María Teresa Cortés Montañez²

¹ Universidad de los andes, Bogotá D.C.
Colombia ae.molina@uniandes.edu.co

² Universidad de los andes, Bogotá D.C.
Colombia ae.molina@uniandes.edu.co

Resumen

Se sintetizaron películas de polipirrol usando la voltametría cíclica dopado con aniones surfactantes orgánicos. Para cada dopante, se realizó la síntesis con y sin LiClO_4 como electrolito soporte, manteniendo constante la velocidad de barrido y la concentración de las especies en la celda. Luego, cada polímero se caracterizó por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en un medio redox ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) y se encontró que los polímeros sintetizados con electrolito soporte presentan menor resistencia a la transferencia de carga cuando cataliza la reacción $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Palabras claves: conductividad, impedancia, polipirrol, transferencia de carga.

Introducción

Los polímeros a base de polipirrol han incrementado la atención de muchos investigadores del área de materiales debido a sus grandes propiedades electroquímicas, tales como: buena conductividad, buenas propiedades electrocatalíticas y magnéticas, entre otros. Gracias a ello, han sido candidatos promisorios a diversidad de aplicaciones. Los ejemplos más comunes son las baterías, capacitores y como recubrimientos contra la corrosión (Unsworth et al., 1994).

Generalmente, el polipirrol es obtenido por síntesis química o electroquímicamente. De estas dos rutas, la segunda se prefiere sobre la primera porque permite obtener el polímero en forma de película y controlar el espesor de la misma. De igual manera, pueden manipularse las variables eléctricas para lograr recubrimientos de



polipirrol con excelentes propiedades conductoras (Otero, Martínez-Soria, Schumacher, Valero, & Pascual, 2017; Wallace, Teasdale, Spinks, & Kane-Maguire, 2008).

Hasta ahora, una de las técnicas más empleadas para la electropolimerización incluye la voltametría cíclica, ya que permite controlar el espesor de la película y además evidenciar procesos farádicos y no farádicos durante la polimerización y controlar la sobreoxidación del polímero formado (Li, Sun, Chen & Pan, 2005; Unsworth et al., 1994).

Por otro lado, se debe tener en cuenta las variables composicionales de la celda, tales como la concentración del monómero, el solvente y la elección de un buen electrolito soporte con el fin de soportar un medio propicio para la reacción. Este último es de gran importancia porque influye sobre la conductividad del medio de reacción y de la película obtenida. Además, determina que la reacción de polimerización sea únicamente controlada por fenómenos difusivos (Belding & Compton, 2012; Wallace, Teasdale, Spinks, & Kane-Maguire, 2008).

En este trabajo, se sintetizaron los polímeros de polipirrol por voltametría cíclica; dopados con dos surfactantes aniónicos orgánicos (denotados en este trabajo como PPy-SURF1 y PPy-SURF2). Los primeros dos polímeros se sintetizaron en ausencia de LiClO_4 como electrolito soporte; mientras que para los otros dos polímeros se sintetizaron con LiClO_4 . Posteriormente, se caracterizaron los recubrimientos poliméricos por impedancia electroquímica (EIS) para estudiar el comportamiento de cada polímero en catalizar una reacción redox de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Parte experimental

Preparación de la celda

Se utilizó una celda de tres electrodos, en el cual el electrodo de trabajo fue un electrodo de disco de oro ($0,021642 \text{ cm}^2$). El electrodo de referencia usado fue un electrodo de Ag/AgCl (3M) mientras que un alambre de platino fue usado como contraelectrodo.

Preparación de los electrodos

La limpieza del electrodo de oro se realizó usando alúmina de 1, 0,3 y 0,05 mm y Posteriormente lavado en ultrasonido con agua ultrapura (mili-Q) por un tiempo de 2 minutos entre cada lavado. Posteriormente, se realizó

una limpieza electroquímica en H_2SO_4 0,05M con el fin de remover impurezas.

Síntesis de PPy-SURF1 y PPy-SURF-2

El polipirrol fue sintetizado por voltametría cíclica (CV) a partir de una solución 0,1 M de pirrol, 10 mM de SURF-1 y SURF2 (Sigma Aldrich) y 0,1M de LiClO_4 (Sigma Aldrich). Las dos primeras películas fueron sintetizadas en ausencia de electrolito soporte, mientras que las dos últimas utilizaron electrolito soporte. Las síntesis de polímeros por voltametría cíclica se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanostato GAMRY 300 SERIES a una velocidad de 0,1 V/s en una ventana de potencial de -0,5 hasta 1,0V durante 10 ciclos.

Caracterización electroquímica

Las mediciones de impedancia (EIS) se realizaron en un potencióstato (modelo) desde 0,1 Hz hasta 100 kHz con una amplitud de voltaje de 0,010 V en condiciones de circuito abierto. El medio de estudio elegido fue una solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM en una solución de buffer fosfato salino (PBS) con el fin de observar el comportamiento cinético y difusional de los recubrimientos.

Resultados y discusiones

La figura 1 muestra la evidencia de la formación de las películas de polipirrol con los dopantes en estudio frente al electrodo de oro sin recubrir. El nivel de dopaje de recubrimientos de polipirrol de estos recubrimientos puede observarse físicamente por medio de su color oscuro, lo que da cuenta de que la película de polipirrol ha sido obtenida en su estado oxidado.

En las figuras 2a y 2b se muestran los voltamogramas obtenidos, el dopaje electroquímico de polipirrol con los aniones surfactantes sin el empleo de un electrolito soporte. Se observa que para SURF1 la corriente se incrementa a partir de los 0,6V mientras que para SURF2 la corriente incrementa a los 0,4 V como resultado del proceso de polimerización del pirrol (Wei et al., 2014). Las diferencias en el potencial donde inicia la polimerización pueden deberse a diferencias estructurales y de orientación molecular de los dopantes al momento de estabilizar los cationes radicales formados durante el proceso de polimerización.

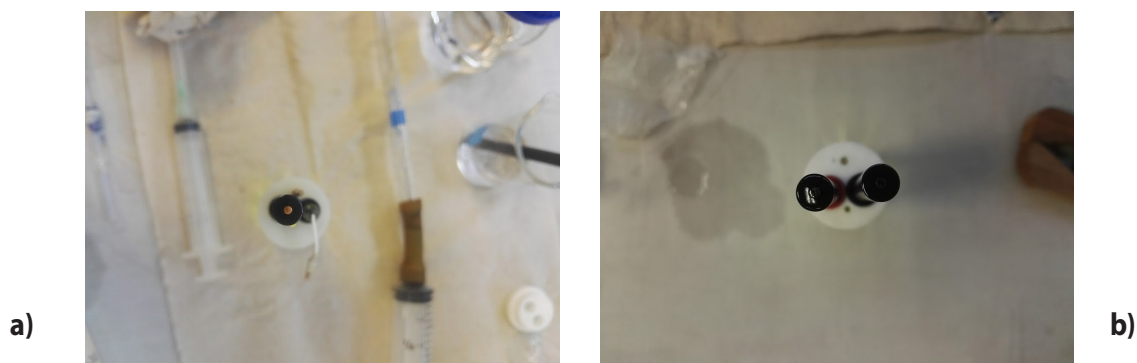


Figura 1. (a) Electrodo de oro sin recubrir. (b) Electrodo de oro recubiertos con PPy-SURF-1 y PPy-SURF-2

El proceso de polimerización del pirrol con los dopantes en cuestión utilizando LiClO_4 como electrolito soporte se muestran en las figuras 2c y 2d. En los voltamogramas se puede observar que los potenciales donde inicia la polimerización son aproximadamente iguales que en 2a y 2b, sin embargo, las corrientes máximas alcanzadas por los polímeros sintetizados con electrolito

soporte son más altas. Esta diferencia es atribuible a la presencia del electrolito soporte, ya que mejora la movilidad iónica del medio, haciendo que más portadores de carga estabilicen más rápidamente los oligómeros durante la polimerización, lo cual se traduce en una mayor conductividad de la película.

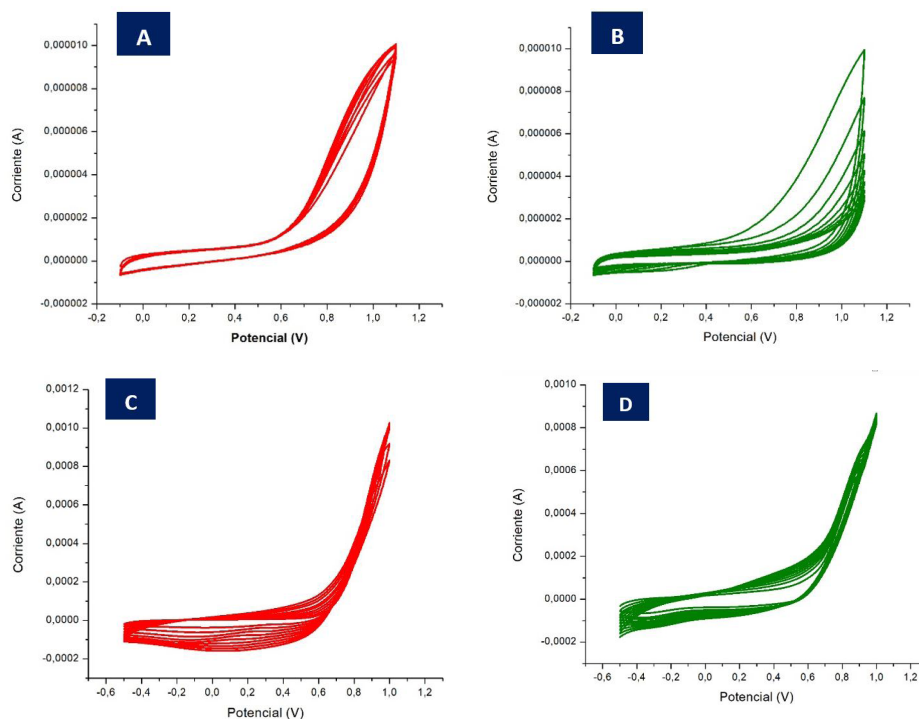


Figura 2. (a) Voltamogramas para los recubrimientos SURF-1 y (b) SURF-2 sintetizados sin electrolito soporte y (c y d) con LiClO_4 como electrolito soporte.

En contraste con los voltamogramas 2a y 2b, los voltamogramas en presencia de electrolito soporte permite la observación de picos de oxidación/reducción lo cual evidencia que el proceso de polimerización se ha dado por mecanismos diferentes. Es decir, mientras que los polímeros 2a y 2b se han formado debido a procesos no farádicos (capacitivos); los polímeros con electrolito soporte se han formado bajo procesos farádicos (transferencia electrónica).

Análisis EIS para los recubrimientos PPy-SURF-1 y PPy-SURF-2

En la figura 3a y 3b se muestran los diagramas de Nyquist (espectros de impedancia) para los recubrimientos en ausencia y en presencia del electrolito soporte, respectivamente. En ambos experimentos, se evidencia



una línea con pendiente cercana a la unidad, lo cual da cuenta que el movimiento de cargas en la interfaz polímero - disolución está gobernado por fenómenos de difusión, sin embargo, para el espectro de SURF-1 sin electrolito soporte

(figura 3A) se observa un ligero domo, el cual, puede ser producto de resistencias entre la interface electrodo-polímero y polímero - disolución.

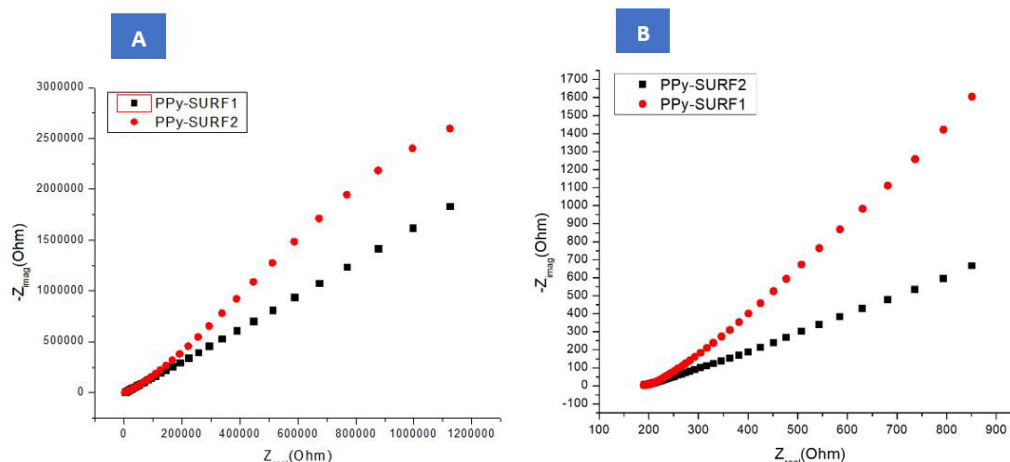


Figura 3. Diagramas de Nyquist para los polímeros PPY-SURF-1 y SURF-2: (a) sin electrolito soporte (b) con LiClO_4 como electrolito soporte.

Por otro lado, se observa en los espectros de impedancia que las resistencias para los recubrimientos preparados sin electrolito soporte son mucho más resistivos que las películas preparadas con electrolito soporte. La diferencia se debe a que el electrolito soporte puede influir en las propiedades conductoras del material polimérico. Esto se ve reflejado en el favorecimiento cinético de la reacción entre el $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cuando esta es mediada sobre la superficie del polímero.

Conclusiones

Se logró la síntesis de películas de polipirrol por medio de voltametría cíclica en ausencia y en presencia de un electrolito soporte con dos aniones surfactantes y se encontró que la presencia de un electrolito soporte en el medio de reacción favorece la formación de películas por procesos de oxidación - reducción; lo cual es conveniente para conocer las propiedades redox del material para posteriores aplicaciones. Al mismo tiempo, la espectroscopía en impedancia electroquímica mostró que las películas preparadas con electrolito soporte transfieren mejor la carga al momento de catalizar la reacción entre el Fe^{3+} y Fe^{2+} , lo cual da evidencia que la cinética de esta reacción se ve favorecida por la superficie del polímero.

Referencias

Belding, S. R., & Compton, R. G. (2012). Cyclic voltammetry in the absence of excess

supporting electrolyte: The effect of analyte charge. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 1-13.

Li, C. M., Sun, C. Q., Chen, W., & Pan, L. (2005). Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 198(1), 474-477.

Otero, T. F., Martinez-Soria, L. X., Schumacher, J., Valero, L., & Pascual, V. H. (2017). Self-Supported Polypyrrole/Polyvinylsulfate Films: Electrochemical Synthesis, Characterization, and Sensing Properties of Their Redox Reactions. *ChemistryOpen*, 6(1), 25-32.

Unsworth, J., Conn, C., Zheshi Jin, Kaynak, A., Ediriweera, R., Innis, P., & Booth, N. (1994). Conducting Polymers: Properties and Applications. *Journal Of Intelligent Material Systems And Structures*, 5(5), 595-604. <http://dx.doi.org/10.1177/1045389x9400500501>

Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems. CRC press. p 282.

Síntesis de nuevos derivados de Quitina y Quitosano: Hidrogeles, adhesivo y derivado de Cianoguanidina

Modalidad: Comunicación Oral

Resumen

El objetivo principal de la investigación fue sintetizar nuevos derivados de quitina y quitosano, utilizando reactivos alternativos de bajo costo, comercialmente asequibles y amigables con el medioambiente. Se obtuvieron cinco tipos diferentes de hidrogeles: (Quitina–Quitina) Ac. Cítrico; (Quitina–Quitina) Dietilentriamina; (Quitosano–Quitosano) Ac. Cítrico, (Quitosano–Quitosano) dietilentriamina y (Quitosano–Carboximetilcelulosa) dietilentriamina, los cuales mostraron buenas propiedades de hinchamiento, elasticidad y absorción de humedad. Un adhesivo de quitosano entrecruzado con cianoguanidina se obtuvo en ácido cítrico, formándose un fluido viscoso con buenas características de pegajosidad y adherencia en superficies de vidrio, metal y plásticos. El quitosano funcionalizado con cianoguanidina usando solución de ácido fosfórico, a diferencia del adhesivo, forma cristales en medio ácido. Los siete nuevos derivados de quitina y quitosano, no han sido aún reportados, dadas sus características físicas y químicas, tienen alentadores usos en la industria, los cuales se vienen probando y serán temas de Posteriores publicaciones.

Palabras claves: *cianoguanidina, hidrogeles, derivados, quitina, quitosano.*

Introducción

El quitosano es un derivado de la quitina (Figura 1), presenta grupos amino y en cierto grado mantiene la acetilación, por su amplia distribución en la naturaleza la quitina es el segundo polisacárido en abundancia, después de la celulosa; su importancia adquirió matiz internacional como materiales poliméricos de primer orden, especialmente por su biodegradabilidad y biocompatibilidad (Pinzón et al., 2002).

Luz Castañeda P.¹
Daniel Rosales I.¹

¹ Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Jr. Río Chepén 290, El Agustino, Lima, Perú.

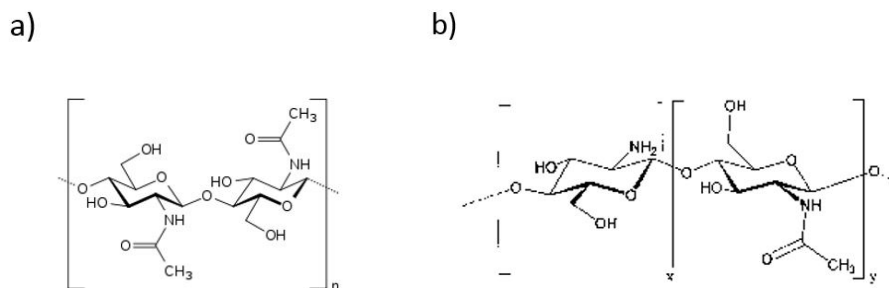


Figura 1. Estructuras químicas de a) quitina y b) quitosano

La presencia de grupos amina en la cadena polimérica hace del quitosano uno de los materiales más versátiles, permite realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, hidrogeles, entre otros, de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, medioambiente, agricultura, etc (Cárdenas, Castañeda, Díaz & Núñez, 2008; García, 2013). En esta investigación se sintetizaron nuevos derivados de quitina y quitosano, específicamente: cinco hidrogeles, un adhesivo y un derivado funcionalizado, utilizando reactivos alternativos novedosos de bajo costo y mínimo impacto ambiental.

Parte Experimental

Obtención del quitosano: Se extrajo la quitina a partir de los exoesqueletos de camarón (*Cryphiops caementarius*) en medio alcalino, desmineralizando con ácido fosfórico de grado alimenticio. El quitosano se obtuvo a partir de la desacetilación de la quitina con hidróxido de sodio al 50%P/V a 90°C por 2 horas.

Preparación de hidrogeles

Dos hidrogeles se prepararon con quitina, de los cuales uno fue entrecruzado con ácido cítrico y el otro con dietilentriamina. Otros dos hidrogeles se prepararon en base a quitosano entrecruzándose cada cual con ácido cítrico y dietilentriamina. En todos los casos se trabajó con solución de ácido fosfórico al 5% V/V, agitando a 450rpm en un rango de 3 a 5 horas a una temperatura promedio de 60°C. Un quinto hidrogel se obtuvo entrecruzando quitosano con carboximetilcelulosa y el agente dietilentriamina.

Preparación de adhesivo

Para la obtención del adhesivo se utilizó quitosano disuelto en ácido cítrico (grado alimenticio) al 10% a temperatura ambiente agitando a 450rpm, luego se agregó la cianoguanidina; la cual, una vez disuelta se elevó la temperatura a 70°C manteniéndose la agitación por 6 Horas (Figura 2). Los reactantes están en una relación de 1 equivalente. El producto obtenido presenta alta viscosidad, se probó su adhesividad en vidrio, metal y plásticos.

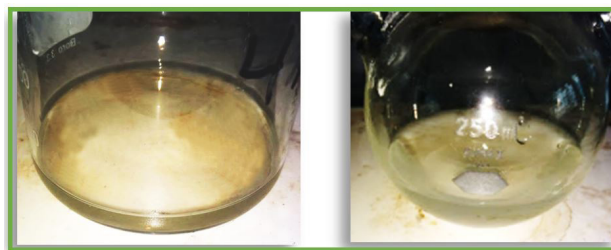


Figura 2. Imagen del adhesivo quitosano–cianoguanidina en medio ácido

Derivado funcionalizado

Una solución de quitosano en ácido fosfórico al 5% V/V se hizo reaccionar con cianoguanidina obteniéndose un producto que a diferencia del anterior, no presentó pegajosidad. Este derivado cristaliza a pH ácido, tal como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Imagen del producto funcionalizado de quitosano con cianoguanina.

Caracterización

A los productos obtenidos se les realizó pruebas físico-químicas y análisis mediante espectroscopia infrarroja, FTIR.

Resultados y discusiones

Respecto a la obtención de quitosano, teniendo como fuente los exoesqueletos de camarón (Figura 4), por cada 100g se obtuvo en promedio 12g de quitosano, lo cual es similar a lo obtenido por García, 2013; Garcés Yapuchura, 2013.



Figura 4. Obtención de quitosano a partir de exoesqueleto de camarón

Respecto a los hidrogeles, se obtuvieron un total de cinco hidrogeles diferentes, sus características se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales características de los hidrogeles obtenidos

Composición del hidrogel	Elasticidad	Hinchamiento %V	Absorción de humedad (higroscopia)
1.- (Quitina – Quitina) Ac. Cítrico	Media	Media	Baja
2.- (Quitina – Quitina) dietilentriamina	baja	Alta	Alta
3.- (Quitosano – Quitosano) Ac. Cítrico	Medio	Media	Baja
4.- (Quitosano – Quitosano) dietilentriamina	Baja	Alta	Baja
5.- (Quitosano – Carboximetilcelulosa) dietilentriamina	Muy alta	Muy alta	Medio

De los cinco hidrogeles elaborados, el de quitosano-carboximetilcelulosa entrecruzado con dietilentriamina, es el que presenta mayor porcentaje de hinchamiento, elasticidad y es medianamente higroscópico. (Figura

5; Figura 6) Es importante destacar que los hidrogeles obtenidos en esta investigación no han sido aún reportados.



Figura 5. Imagen del hidrogel 3 húmedo

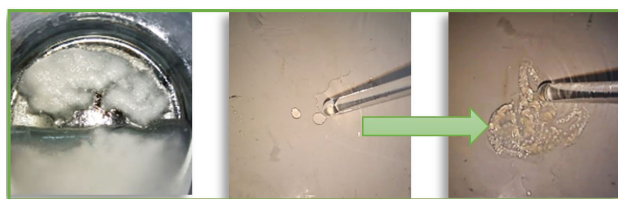


Figura 6. Imagen de la gelificación del hidrogel 2

Respecto al adhesivo, consideramos que la pegajosidad del hidrogel se debe al entrecruzamiento del quitosano con el polímero de la cianoguanidina, dado que esta reportado que el polímero de la cianoguanidina tiene capacidad adherente, razón por la cual se usa ampliamente como fijador textil (Pey J. 2008). En este caso, se comprobó que este adhesivo pega muy bien en vidrio, metal y plásticos.

Respecto al derivado funcionalizado, este se realizó con cianoguanidina, pero diferencia del adhesivo, éste se realizó en disolución de ácido fosfórico obteniéndose un producto sin adherencia, que cristaliza en medio ácido, tal como se observa en la Figura 3.

Conclusiones

En la presente investigación se obtuvieron cinco tipos diferentes de hidrogeles: 1.- (Quitina–Quitina) Ac. Cítrico; 2.- (Quitina–Quitina) Dietilentriamina; 3.- (Quitosano–Quitosano) Ac. Cítrico, 4.- (Quitosano–Quitosano) dietilentriamina y 5.- (Quitosano–Carboximetilcelulosa) dietilentriamina, siendo este último el que presenta mayor porcentaje de hinchamiento, elasticidad y mediana higroscopia. Ninguno de estos hidrogeles han sido aún reportados.



Se obtuvo un adhesivo de quitosano entrecruzado con cianoguanidina en medio de ácido cítrico el cual presentó buena características de pegajosidad y adherencia en superficies de vidrio, metal y plásticos.

El producto funcionalizado de quitosano obtenido con cianoguanidina en solución de ácido fosfórico no presenta pegajosidad y su estructura es diferente al reportado como adhesivo pues forma cristales en medio ácido, se está probando su aplicación.

Los siete nuevos derivados de quitina y quitosano presentados, dadas sus características físicas y químicas, tienen alentadores usos en la industria, los cuales se vienen probando y serán temas de posteriores publicaciones. La virtud de estos nuevos derivados de quitina y quitosano es que son de bajo costo, asequibles y amigables con el medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Luis Carrasco Venegas por las facilidades brindadas en el laboratorio de I+D+i de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

Referencias

- Genta I, Perugini P, Pavanetto F. Different molecular weight chitosan microspheres: Influence on drug Porphyromonas gingivalis. *Int J. Pharm.* 2002; 235(1-2): 121–127.
- Pinzón, N., Espinosa, A., Perilla, Jairo., Hernáez, E., Katime, I. (2002) Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en

hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 3(2)

- Cárdenas, G., Castañeda, L., Díaz, J. & Núñez, C. (2008). Síntesis y caracterización de N - carbonil - piridín quitosano para distribución controlada de fármacos. Simposio Latinoamericano y Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP-2008). Dirigido por Pontificia Universidad Católica del Perú.

- García, J. (2013). Estudio de liberación de sulfadiazina de plata desde matrices de quitosanos para su uso como apósitos en quemaduras, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias e Ingenierías, Pontificia Universidad Católica del Perú. Perú. Recuperado de <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/1736>

- Garcés Yapuchura, M. (2013) .Inmovilización enzimática de lipasa mediante el agente quitosano obtenido del exoesqueleto de cangrejo cancer setosus, Tesis para optar al Título Profesional de Químico Farmacéutico, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú. Recuperado de <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/2357>

- Pey J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ing. Textil, Universidad Politécnica de Valencia. España. Recuperado de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/2241/tesisUPV2816.pdf>

Polímeros de coordinación quirales

Modalidad: Comunicación Oral

Resumen

Se describe la síntesis de polímeros de coordinación quirales, los cuales han mostrado arreglos helicoidales como es el caso de la unidad dimérica de cobre(II). Así mismo, la participación de metales alcalinos como sodio y potasio, dio lugar a redes poliméricas solubles en disolventes polares y entornos de coordinación octaédricos hacia ligantes ricos en oxígenos. Estos sistemas presentan dos propiedades físicas, polarizan la luz de forma significativa al presentar centros quirales en la estructura orgánica y propiedades magnéticas interesantes consecuencia de la interacción entre centros metálicos.

Palabras claves: *polímeros de coordinación, quiralidad.*

Introducción

El desarrollo de estructuras poliméricas a partir de compuestos de coordinación, ha llevado al estudio de propiedades interesantes, tales como: quiralidad, catálisis, conductividad, luminiscencia, magnetismo, transiciones de espín, óptica no lineal y porosidad entre otras. Las estructuras de éste tipo pueden extenderse en la red cristalina en 1D, 2D o 3D; a través de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno o interacciones tipo p. La estabilización está asociada al carácter del ligante orgánico que actúa como puente entre centros metálicos. Para ligantes con átomos donadores como oxígeno y nitrógeno, se han reportado estructuras versátiles en diseño y topología. En la **tabla 1** se muestran algunos ejemplos de ligantes utilizados en compuestos poliméricos, con sus respectivas aplicaciones (Janiak, 2003).

Tabla 1. Ligantes con aplicaciones físicas

Ligante	Aplicaciones
 4,4' Biperidina	Catálisis, luminiscencia, conductividad, NLO, porosidad.
 Dabco	Conductividad, luminiscencia, porosidad.
 Pirazina	Conductividad, magnetismo, transición de espín.
 Oxalato	Luminiscencia, porosidad

Norah Barba-Behrens¹
Yenny Ávila^{1*}

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, División de estudios de posgrado, Departamento de química inorgánica y nuclear, Facultad de Química, Ciudad de México, México.

^{1*} Universidad Tecnológica de Pereira, Programa de Química Industrial. GI-QCOAMMSB, Álamos, La Julita, Pereira, Colombia. yennypatricia.avila@utp.edu.co



Siendo la quiralidad un elemento importante para la vida, hay un gran interés en la formación de polímeros de coordinación que sean quirales. Las arquitecturas supramoleculares podrían jugar un papel muy importante en dispositivos ópticos. Así mismo, los materiales microporosos quirales han sido contemplados en la separación de enantiómeros y síntesis quiral. En el aspecto de la homoquiralidad, el interés está focalizado en la preparación de cadenas helicoidales (zig-zag ó doble hélice) en una dimensión, lo cual no es usual. Por lo general se obtienen hélices formadas con la mezcla racémica y arreglos en 2D a 3D. Ejemplos de compuestos helicoidales no racémicos, en donde la quiralidad es inducida por un centro estereogénico de un ligante ópticamente puro, se encuentra en reportes de compuestos tales como: $\infty\{[Ag\{(Co-L-cisteinato-N,S)(en)_2\}(NO_3)]\}$ (Leininger, Olenyuk, & Stang, 2000) donde hay una conformación de hoja plegada, derivados carboxilados $\infty[M_2(L_1)_2(\mu-H_2O)(py)_3(dmf)]\cdot dmf\cdot XH_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$) con arreglos en 2D, compuestos con unidades de perclorato como $\infty[Cu(HL_2)(H_2O)_{0.5}]_4\cdot(ClO_4)_4$ y $\infty\{[H_3O]_2[Cu_3(L_2)_2Cl]\cdot(ClO_4)_2(Cl)\}$ con arreglos homoquirales de doble cadena, (Konno, Yoshimura, Aoki, Okamoto, & Hirotsu, 2001).

Dentro del campo de las propiedades magnéticas de polímeros, son numerosos los reportes de sistemas antiferro, ferri y ferromagnéticos; con derivados carboxilados como ligantes y contrariones como bromuros, nitratos, cloruros y grupos perclorato. Sin embargo, en los resultados presentados a continuación, se incluyen compuestos de metales de transición poliméricos en cuya estructura participan iones metálicos del grupo S. La química de los iones metálicos de los grupos 1 y 2 no está limitada al comportamiento clásico iónico en medio acuoso, sino que pueden exhibir características similares de coordinación a los metales de transición. Dependiendo del número de átomos donadores y de la orientación en el enlace, estos pueden estabilizar estructuras 1D, 2D y 3D, ((Cui, Evans, Ngo, White & Lin, 2002; Du, Bu, Guo, Ribas, & Diaz, 2002). Con ligantes que presentan oxígenos como átomos donadores, el ion sodio juega un papel importante en la formación de redes poliméricas. Esta facilidad ha sido utilizada como estrategia en la síntesis de polímeros ferromagnéticos 2D con ligantes carboxílicos (Fromm, 2008). Cabe mencionar que, la utilización de elementos del bloque S en síntesis representa ventajas como: baja toxicidad, economía y solubilidad en medio acuoso.

Se presentan una serie de polímeros de coordinación obtenidos a partir de ligantes quirales con potenciales aplicaciones en sistemas ópticos y magnéticos.

Parte Experimental

Los sales metálicas ($Mn(OAc)_2\cdot 2H_2O$ (98%), $Cu(OAc)_2\cdot 2H_2O$ (98%), $CuCl_2\cdot 2H_2O$, KSCN, $NaClO_4$ y los disolventes (metanol, etanol, acetona) utilizados en este trabajo fueron de grado analítico de marca Aldrich y Merck. Los ligantes **H₂cpse** N-[2-hidroxi-1(R)-metil-2(R)-feniletil]-N-metil-acetil glicina y N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletil]-N-metil-acetil glicina fueron sintetizados en el departamento de Química del Cinvestav por el grupo de investigación de la Dra. Rosalinda Contreras y Posteriormente purificados por recristalización utilizando una mezcla de metanol-acetona como disolvente. El análisis por difracción de rayos-X se llevó a cabo en un difractómetro Bruker P4, a temperatura ambiente, con la radiación Mo- α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), con condiciones de medición estándar y aplicando una corrección por absorción. Las estructuras se resolvieron por métodos directos. Finalmente, los modelos estructurales incluyendo parámetros de agitación térmica anisotrópica se refinaron por mínimos cuadrados, con los átomos de hidrógeno puestos en posiciones calculadas. En los últimos ciclos de refinamiento, se aplicó un esquema de ponderación a los datos de difracción y se corrigió el efecto de la extinción secundaria mediante una fórmula semi-empírica. Los cálculos y refinamiento de la estructura se realizaron en el programa XSCANS, estos equipos se encuentran en el Departamento de Química del Cinvestav.

$[K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]_n$ (1). Al compuesto trinuclear de cobre(II) (665 mg, 0.65 mmol) con el ligante S,S(+)-H₂cpse en metanol (20 mL), fueron adicionados 3 mmoles de KSCN (189 mg, 1.95 mmol) y puesto a reflujo por 6 horas. Después de este tiempo, la disolución cambio de color azul oscuro a verde oscuro. Dicha disolución en metanol, se dejó a evaporación lenta y temperatura ambiente. Después de dos semanas, se obtuvieron pequeñas agujas de color verde aptas para la difracción de rayos-X. Análisis elemental encontrado: C, 43.21 %; H, 5.30 %; N, 7.75 %; S, 8.85 %. Calculado para una fórmula mínima $C_{26}H_{36}Cu_2K_2N_4O_{12}S_2$: C, 44.31 %; H, 5.15 %; N, 7.95 %; S, 9.08 %. Con un rendimiento de: 62.5 %.

$[Cu(S,S(+))cpseCl(H_2O)]\cdot 2H_2O$ (2). Se disolvieron 0.205 g (1.07 mmol) del ligante S,S(+)-H₂cpse en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.092 g de $CuCl_2$ (0.54 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color verde claro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 28.52; H, 5.39; N, 2.77. Calculado

para una fórmula mínima $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_8)_{0.5}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$: C, 27.33; H, 5.16; N, 2.65. Con un rendimiento de: 69.6 %.

$[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{cpse})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3). Se disolvieron 0.210 g (1.08 mmol) del ligante $\text{S,S}(+)\text{H}_2\text{cpse}$ en metanol (10 mL), a esta solución se agregaron 0.183 g de CuBr_2 (0.55 mmol) disuelto en metanol (15 mL). La mezcla se dejó 15 minutos en agitación a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado color café oscuro, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua destilada. Análisis elemental encontrado: C, 32.63; H, 3.91; N, 3.36. Calculado para una fórmula mínima $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_8)_{0.5}\text{Br}(\text{H}_2\text{O})$: C, 31.58; H, 4.18; N, 3.06. Con un rendimiento: de 46.8 %.

Resultados y discusiones

$[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{cpse})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) y $[\text{Cu}(\text{S,S}(+)\text{cpse})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3).

Las vibraciones características del ligante libre con respecto al compuesto de coordinación, muestran desplazamientos a mayor energía, como consecuencia de la deslocalización electrónica alrededor del centro metálico. El intervalo de los valores de $\text{Dn} (\text{n}_{\text{as}} - \text{n}_{\text{s}})$ se encuentran dentro del reportado, para un carboxilato tipo puente. El grupo alcohol no pierde el protón para llevar a cabo la coordinación al centro metálico, se coordina a través de un par de electrones libre del átomo de oxígeno. Por ende se observa la banda con la misma intensidad que el ligante de partida, pero un poco desplazada a mayor energía, tabla 2.

Tabla 2. Vibraciones características en IR

Tipo de Vibración	n (-OH) _{st}	n (CH) _{st,ar}	n (-COO ⁻) _{st}	n (-COO ⁻) _{st}	n (C-OH) _{st}
Ligante	3063	2988	1633	1384	1041
(1)	3384	2176	1542	1414	1050
(2)	3339	2924	1614	1453	1040
(3)	3361	2915	1620	1489	1041

Los espectros electrónicos muestran dos bandas. La primera corresponde a la transferencia de carga $\text{M} \rightarrow \text{L}$, y la segunda corresponde a la transición $d \rightarrow d$ en la región esperada para un átomo de cobre en configuración de espín alto, un electrón desapareado y geometría octaédrica. También se observa en todos los casos, un hombro cerca de 10000 cm^{-1} ; este corresponde a la distorsión tetragonal que desdobra los términos (fundamental y excitado) en dos nuevos términos. Por consiguiente desde el término

fundamental ${}^2\text{T}_{2g}$ habrá al menos dos transiciones a los términos ${}^2\text{B}_{2g}$ y ${}^2\text{E}_g$ lo que se observa como un hombro de la banda original en los sistemas propuestos de tipo octaédrico.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica para los compuestos poliméricos de cobre(II) es de tipo axial. Se obtienen dos valores $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$, en donde $g_{\parallel} > g_{\perp}$. 2.03 Esto indica entornos tetragonales alrededor del centro metálico. El valor de g_{av} ($g_{\text{av}} = 1/3 g_{\parallel} + 2/3 g_{\perp}$), se encuentra dentro del intervalo para enlaces Cu-O y Cu-N. $G = (g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2)$ parámetro que refleja la interacción de intercambio entre centros de cobre(II) en un sólido policristalino. Si G es más grande que 4, la intensidad de intercambio es insignificante, pero si es menor que 4; hay una considerable interacción de intercambio en el complejo sólido. En estos casos es cercana a $G=4$; por lo tanto las interacciones intermoleculares en la red cristalina son importantes. Una fuerte interacción sobre el eje z , está generalmente acompañada por un incremento en el valor de $g_{\parallel}$. Un fuerte enlace axial, incrementa el enlace en el plano xy , por ende disminuye la covalencia en $d_{x^2-y^2} \cdot g_{\parallel} > 2.3$ muestra una fuerte interacción sobre el eje z , disminuyendo la covalencia en el plano y energía de la transición $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$, lo cual es congruente con la geometría octaédrica distorsionada propuesta para este tipo de compuestos. El valor de G es mayor para los polímeros con cloro que con bromo. Esto es consistente con el orden de las interacciones $\text{M-anión cloruro} > \text{bromuro} > \text{ioduro}$; tal como aparece en la serie espectroquímica.

$[\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{S,S}(+)\text{cpse})_2(\text{SCN})_2]]_n$ (1), figura 1 y 2.

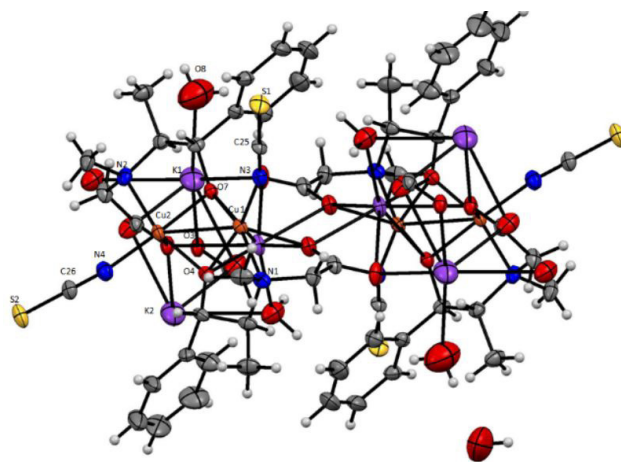


Figura 1. Estructura de rayos-X del compuesto (1). Representación ORTEP, con elipsoides al 30%.

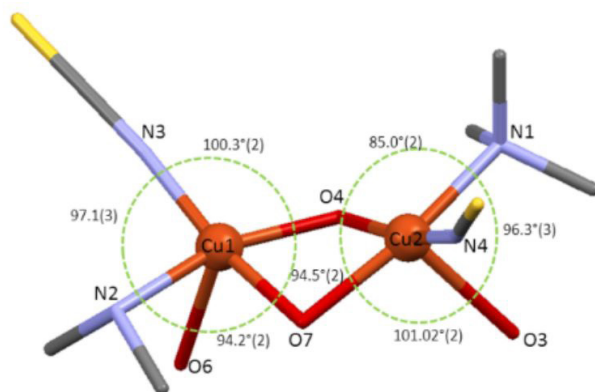


Figura 2. Geometría octaédrica para cada átomo de cobre(II) en la unidad dinuclear del compuesto polimérico (**1**)

Compensando la carga negativa en la molécula dinuclear debida a los grupos tiocianato, se encuentran dos cationes de potasio enlazados a los oxígenos de los grupos carboxilatos, que también están actuando como puentes entre centros metálicos a través de cada catión potasio. Los potasios presentan geometría octaédrica distorsionada, con seis oxígenos como átomos donadores. Las distancias K-O se encuentran en el intervalo entre la suma de los radios de Van der Waals iónicos y covalentes entre estos elementos: Las distancias más cortas K1-O6 y K2-O9, corresponden a las longitudes de los átomos de oxígeno de los grupo carboxilato que a su vez están coordinados por un par de electrones libre al átomo de cobre(II). Esto es congruente, ya que la densidad electrónica del átomo de oxígeno está compartida directamente al centro metálico. El arreglo de estos cationes estabiliza el sistema polimérico formando en la red cristalina, arreglos helicoidales conformados por unidades de tiocianato y los entornos octaédricos de los iones de potasio sobre el eje c.

Conclusiones

La síntesis de polímeros de coordinación llevó a la estabilización de arreglos helicoidales como es el caso de la unidad dimérica de cobre(II). Así mismo, la participación de metales alcalinos como sodio y potasio, dio lugar a redes poliméricas solubles en disolventes polares y entornos de coordinación octaédricos hacia ligantes ricos en oxígenos.

Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica de Pereira, escuela de Química, programa de química industrial. A la Universidad Nacional Autónoma de México, facultad de química, Unidad de estudios de posgrado.

Referencias

- Cui, Y., Evans, O., Ngo, H., White, P., & Lin, W. (2002). Rational Design of Homochiral Solids Based on Two-Dimensional Metal Carboxylates. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(7), 1159-1162. doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020402\)41:7<1159::AID-ANIE1159>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1159::AID-ANIE1159>3.0.CO;2-5)
- Du, M., Bu, X. H., Guo, Y. M., Ribas, J., & Diaz, C. (2002). Proton-controlled inter-conversion between an achiral discrete molecular square and a chiral interpenetrated double-chain architecture. *Chemical Communications*, (21), 2550-2551. doi: <https://doi.org/10.1039/b207294g>
- Fromm, K. (2008). Coordination polymer networks with s-block metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(8-9), 856-885. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.032>
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804. doi: <https://doi.org/10.1039/b305705b>
- Konno, T., Yoshimura, T., Aoki, K., Okamoto, K. I., & Hirotsu, M. (2001). First Diastereomerically Controlled Aggregation of L-Cysteinato Cobalt (III) Octahedra, Assisted by Silver (I) Ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(9), 1765-1768. doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010504\)40:9<1765::AID-ANIE17650>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1765::AID-ANIE17650>3.0.CO;2-K)
- Leininger, S., Olenyuk, B., & Stang, P. J. (2000). Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals. *Chemical Reviews*, 100(3), 853-908. doi: <https://doi.org/10.1021/cr9601324>