



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN POR FTIR-ATR Y RMN DE LA
RESINA POLIÉSTER USADA EN LA RESTAURACIÓN
DE PANELES DE FIBRA DE VIDRIO REFORZADO
CON PLÁSTICO EMPLEADOS EN ARTE MODERNO
MEXICANO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE:
QUÍMICA**

P R E S E N T A:

**ANDREA MONTSERRAT MIER Y
TERÁN LUGO**



**Ciudad de México
Año 2021**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. José Federico Del Rio Portilla
Vocal: Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez
Secretario: Dra. Nuria Esturau Escofet
1er. Suplente: M. en C. Allan Noe Dominguez Romero
2do. Suplente: Dra. Tania Rojo Portillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Universitario De Resonancia Magnética Nuclear, Instituto De Química, **Universidad Nacional Autónoma De México**

Asesor del Tema:

Dra. Nuria Esturau Escofet

Supervisor Técnico:

Raúl Adrián Mejía González

Sustentante:

Andrea Montserrat Mier y Terán Lugo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Química (FQ) y al Instituto de Química (IQ) , por mi formación profesional como licenciada en química, las facilidades brindadas para concluir mis estudios satisfactoriamente y las oportunidades para desarrollarme como persona.

Al Instituto de Investigaciones Estéticas (IIE), a la Dra. Sandra Zetina Ocaña y al programa UNAM-DGAPA-PAPPIT- IN402121 del proyecto “Materialidad, espacio y color en el arte moderno: estudios interdisciplinarios” por la beca otorgada.

A la sede del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) del IQ y al Laboratorio Universitario del Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del IQ por el préstamo de material y equipo de análisis para poder desarrollar este proyecto.

A la Dra. Nuria Esturau Escofet, por el tiempo y dedicación otorgados a la dirección de este proyecto, por la guía, apoyo y asesoría durante toda mi estadía en su grupo de investigación, división LANCIC.

Al M. en C. Raúl Adrián Mejía González, por todo el tiempo otorgado a la supervisión de la redacción de esta tesis; así como la capacitación del uso del software usado para el tratamiento de datos para esta tesis.

A la Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos del LANCIC-IIE por proporcionar el material de estudio de este proyecto, por la mediación con el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM) y la información brindada para contextualizar el presente proyecto.

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo general	3
2.2	Objetivos particulares	3
3	MARCO TEÓRICO	4
3.1	Materiales poliméricos reforzados con fibra de vidrio	4
3.2	Degradación de polímeros	5
3.3	Restauración de GFRP	6
3.4	Materiales usados para restauración	6
3.4.1	Resinas poliéster	6
3.4.2	Resinas de poliéster insaturado	8
3.4.2.1	Entrecruzamiento de poliésteres insaturados	8
3.4.3	Aditivos en resinas poliéster	9
3.4.3.1	Dentro de la matriz polimérica	9
3.4.3.2	Fuera de la matriz polimérica	11
3.5	Técnicas analíticas para la caracterización de matrices poliméricas	12
3.5.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	13
3.5.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	14
4	METODOLOGÍA	16
4.1	Muestras	16
4.1.1	Formulaciones reportadas	16
4.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier -ATR	16
4.2.1	Preparación de muestras	16
4.2.2	Equipo y condiciones experimentales	17
4.2.3	Procesamiento de espectros y análisis	17
4.3	Resonancia Magnética Nuclear	17
4.3.1	Preparación de muestras	17
4.3.2	Equipo	17
4.3.3	Condiciones experimentales	18
4.3.4	Procesamiento de espectros y análisis	18
4.4	Espectrometría de masas DART	19
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
5.1	FTIR-ATR de la resina poliéster	20

5.2	RMN de la resina poliéster	21
5.2.1	Elucidación del polímero	25
5.2.2	Elucidación del monómero	34
5.2.3	Identificación del plastificante	38
5.3	FTIR-ATR del agente curador	39
5.4	RMN del agente curador	40
5.4.1	Elucidación de ftalato de dimetilo	43
5.4.2	Identificación de metil etil cetona	46
5.4.3	Identificación de los peróxidos de metil etil cetona	48
5.4.3.1	Elucidación del peróxido A	50
5.4.3.2	Elucidación del peróxido B	53
5.5	DART – EM de agente curador	57
5.6	Asignación de señales en espectros FTIR-ATR	58
5.6.1	Resina poliéster	58
5.6.2	Agente curador P MEC	59
6	CONCLUSIONES	62
7	ANEXOS	63
7.1	ANEXO I. Espectroscopia de infrarrojo FTIR	63
7.2	ANEXO II. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	66
8	REFERENCIAS	70

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

Acrónimo	Significado
δ	Desplazamiento químico
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Espectroscopia de correlación nuclear (<i>Correlation Spectroscopy</i>)
DOSY	Espectroscopia de difusión ordenada por RMN (<i>Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy</i>)
ed-HSQC	Espectroscopia de coherencia heteronuclear con cuanto sencillo editado (<i>Heteronuclear Single-Quantum Coherence Spectroscopy</i>)
EM-DART	Espectrometría de Masas con Análisis Directo en Tiempo Real (<i>Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry</i>)
FID	Caída libre de inducción (<i>Free Induction Decay</i>)
FTIR-ATR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier en modo Reflectancia Total Atenuada (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance</i>)
GFRP	Fibra de vidrio reforzada con plástico (<i>Glass Fibre Reinforced Plastic</i>)
HMBC	Espectroscopia de correlación heteronuclear de enlaces múltiples (<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>)
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
TOCSY	Espectroscopia de correlación total (<i>Total Correlation Spectroscopy</i>)

1 INTRODUCCIÓN

El presente trabajo forma parte de las actividades del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), instancia que trabaja de manera multidisciplinaria con especialistas en el campo de la física, química e historia del arte, entre otros. Este laboratorio se origina ante la necesidad de implementar métodos para el estudio e identificación química y/o física de materiales empleados en obras patrimoniales, entre ellas, pinturas y murales correspondientes al arte moderno mexicano.

Uno de los grandes muralistas de México fue José David de Jesús Alfaro Siqueiros (1896-1974). Siqueiros destacó por adaptar su obra a la construcción de composiciones en perspectiva poliangular, usar materiales de construcción de los edificios, e implementar el uso de materiales modernos para murales que se encitraban a la intemperie. Uno de los ejemplos más claros, fue el cambio de soporte de la capa pictórica; el cual inició como una mezcla de cal/arena y baba de nopal (jugo de cacto), pasando a cemento/arena y finalmente el uso de plafones (también conocidos como paneles) de materiales reforzados (Siqueiros 1979). El ejemplo más icónico del uso de estos materiales es el mural "*La marcha de la humanidad en la Tierra y hacia el Cosmos*" del Polyforum Cultural Siqueiros en la Ciudad de México, el cual cuenta con diversos plafones de plástico reforzado (Herrera 2014). A este plástico reforzado se le denomina GFRP por sus siglas en inglés *Glass-Fiber Reinforced Plastic*, que es un material compuesto formado por una matriz de plástico o resina reforzada con fibras de vidrio. El GFRP es llamado coloquialmente como "fibra de vidrio".

En la actualidad es muy conocido que, tanto la capa pictórica como los paneles de GFRP, sufren un proceso de deterioro con el paso del tiempo que pone en peligro la obra de arte. Concretamente los paneles de GFRP tienden a presentar fisuras y grietas que permiten desprendimientos. La Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos del LANCIC-IIE reporta que en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM) del Instituto Nacional de Bellas Artes y Literatura (INBAL) han propuesto el uso de diversas resinas poliméricas para la restauración de murales que cuentan con plafones de GFRP en su estructura.

Dado que las resinas fueron desarrolladas para usos industriales y no para su empleo específico en el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio, es necesaria la realización de estudios para conocer su composición, propiedades y comportamiento a largo plazo, para estudiar la compatibilidad del material con la obra y que, en un futuro, se puedan establecer recomendaciones de uso.

La presente tesis es parte del proyecto para estudiar una de las resinas propuestas para la restauración y su respectivo agente curador, ambos de la marca Poliformas Plásticas®, con el principal objetivo de contribuir a la identificación de su composición.

La caracterización de los componentes orgánicos mayoritarios se realizó con las técnicas de: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-ATR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN); confirmando así, que con la combinación de ambas técnicas se logra una caracterización adecuada, quedando pendiente la identificación de componentes inorgánicos y componentes orgánicos minoritarios tales como aditivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

-Realizar la caracterización de la resina que se emplea para la restauración de paneles GFRP del muralismo moderno mexicano.

2.2 Objetivos particulares

-Identificar por FTIR-ATR los grupos funcionales de los componentes mayoritarios de la resina y del agente curador.

-Identificar las señales de los compuestos orgánicos mayoritarios de ambas muestras y elucidar sus estructuras por RMN.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Materiales poliméricos reforzados con fibra de vidrio

El desarrollo de los polímeros sintéticos reforzados con fibra para uso comercial comenzó en la década de 1930. Sin embargo, fue hasta 1936 cuando G. Slayler y J.H Thomas patentaron los filamentos de vidrio y en 1938 los primeros GFRP fueron producidos gracias al desarrollo del poliéster (Milewski and Rosato 1981).

Los GFRP son componentes muy efectivos gracias a la fibra de vidrio, resinas poliméricas y rellenos o aditivos que se le añaden. Las principales características que presentan los GFRP son: Baja densidad, alta resistencia a la corrosión y alta dureza y rigidez. El 90% del mercado de GFRP están hechos principalmente de fibra de vidrio "E" dada su fácil disponibilidad y bajos costos, sin embargo, se encuentran GFRP con distintos tipos de fibra de vidrio, como los mostrados en la Tabla 1 (Sims and Broughton 2000):

Tabla 1. Tipos de fibra de vidrio usados en GFRP y su principal característica

Fibra de vidrio	Característica principal
E	Alta disponibilidad y bajo costo
C	Resistencia a corrosión
D	Transparencia a radiofrecuencias (material dieléctrico)
S-2	Alta dureza
AR	Resistencia alcalina
ECR	Resistencia ácida

La cantidad de fibra de vidrio empleada varía dependiendo del tipo de GFRP. En porcentaje sobre el peso total, las cantidades más habituales empleadas en la tipología de vidrio proyectado oscilan entre el 20% y el 45%, en mallas bidireccionales entre el 35% y el 65%, y en mallas unidireccionales entre el 50% y el 90%. En respuesta a los diversos usos de los GFRP, se han desarrollado numerosos sistemas poliméricos (resinas), las más comunes son las resinas termoendurecibles (*thermosettings*), tales como: resinas poliéster, epóxicas y fenólicas, debido a su alta resistencia a altas temperaturas (Mayer 1993).

3.2 Degradación de polímeros

Para lograr la resistencia mecánica requerida para muchas aplicaciones estructurales, se necesitan materiales poliméricos altamente reticulados que tienden a ser frágiles; por lo tanto, los polímeros reticulados son más propensos a desarrollar grietas con su uso normal que los polímeros termoplásticos. Al principio estas grietas son microscópicas, pero con el tiempo se propagan y se fusionan, dando como resultado grietas macroscópicas.(Bîrcă et al. 2019) Los polímeros también son susceptibles a experimentar otras alteraciones a lo largo del tiempo, causadas por la naturaleza de las sustancias, la influencia de agentes externos y las condiciones medioambientales. Esto implica la acción de factores físicos, químicos y biológicos, capaces de causar variación de las propiedades y características, que en el caso de obras de arte, afecta la imagen y por ende, su valor artístico (Stoner and Rushfield 2012).

Los principales factores externos causales de deterioro son: las altas temperaturas, la radiación procedente de la luz solar, y las condiciones ambientales como la exposición al oxígeno y la humedad (Howells et al. 1984). También se reportan causantes tales como contaminantes ambientales, o la presencia de microorganismos. Los posibles mecanismos de degradación son: i) Foto- oxidación, ii) Descomposición térmica y oxidación, iii) Hidrólisis, iv) Ataque de contaminantes, y v) Biodegradación (Jasso-Gastinel, Soltero-Martínez, and Mendizábal 2017).

El tiempo para lograr una degradación física o química en un polímero dependerá del tipo de polímero, su morfología, longitud de cadena, y las condiciones en las que se encuentra. La degradación física implica alteraciones en la superficie y la pérdida del material, principalmente; mientras que la degradación química se debe a los entrecruzamientos de las cadenas laterales, la fragmentación molecular del polímero y la formación de grupos cromóforos que generan amarilleamiento (Speight 2020).

Para contrarrestar esta degradación y extender la vida útil del polímero se agregan aditivos y estabilizadores a la formulación de la resina (White and Turnbull 1994).

3.3 Restauración de GFRP

Entre los daños más comunes en los materiales GFRP se encuentran: agrietamientos, parches secos, superficies con hendiduras, delaminación, filtración de humedad, dislocación de borde o cuña y rotura de fibra. Cuando los materiales GFRP se dañan hay métodos para extender la vida útil de este material. Los mejores métodos de reparación son aquellos que se hacen de manera rápida y sin la necesidad de remover completamente la pieza dañada. La estrategia de reparación debe de considerar el tipo y la magnitud del daño. Por ejemplo, el agrietamiento de la matriz se repara frecuentemente sellando la grieta con resina, la rotura de la fibra requeriría nuevas fibras o un parche de tela para lograr la recuperación de la resistencia (Murphy and Wudl 2010).

Los materiales usados para la reparación incluyen diversas resinas y fibras. Es fundamental seleccionar un material compatible para los trabajos de reparación. Las resinas más comunes son las resinas epóxicas, resinas poliésteres y resinas vinil éster; donde la resinas poliésteres son las que más se usan debido a sus bajos costos y fácil aplicación (Halliwell 2012).

3.4 Materiales usados para restauración

3.4.1 Resinas poliéster

Las resinas poliéster son materiales poliméricos que se caracterizan por tener grupos éster (-COO-) en la cadena polimérica principal y no dentro de las cadenas secundarias, ej. Poli (vinil acetato), así como contener varias unidades de hidrocarburos alifáticos o aromáticos. La Figura 1 muestra la reacción por la cual se producen los poliésteres; ésta consta de una condensación de un diácido con un dialcohol y la eliminación de agua.

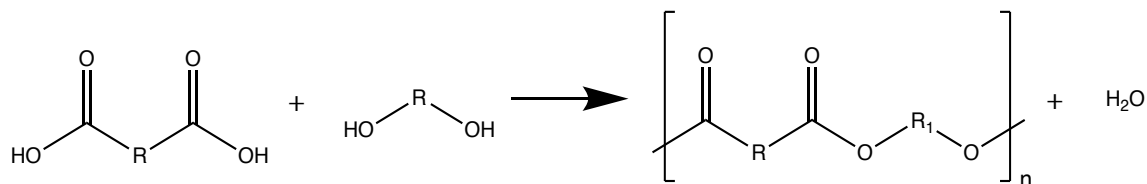


Figura 1. Reacción de condensación entre un diácido y un dialcohol para formar un poliéster.

Las resinas poliéster son extensamente usadas dado su bajo costo y versatilidad, ya que presentan una alta resistencia térmica y química (especialmente a ácidos, bases débiles y solventes orgánicos) lo cual permite sea usado en muchos procesos (Sims and Broughton 2000). Existen diversos poliésteres, pero los 3 más comercializados son los policarbonatos (PC), poliésteres alquidáticos y poliésteres insaturados. A continuación, se describen de manera general los dos primeros; y a los poliésteres insaturados se les describirá a mayor profundidad más adelante.

Policarbonatos: Son los poliésteres lineales más simples. La reacción se produce al disolver bisfenol en sosa cáustica acuosa, continuando con la introducción de fosgeno o difenil carbonato en presencia de un gas inerte como la piridina. En la Figura 2 se ilustra la síntesis del policarbonato más comercializado.

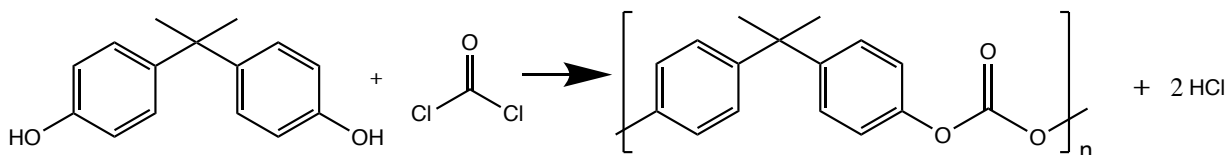


Figura 2. Síntesis de PC con Bisfenol A y fosgeno.

Poliéster alquidático: Son poliésteres cuya instauración se encuentra en las terminaciones; esto se logra al usar anhídrido ftálico y un ácido monocarboxílico insaturado en la polimerización. Estos serán ácidos grasos insaturados de uno, dos o más dobles enlaces dentro de su estructura o bien conjugados (Ej. ácido oléico, ácido linoléico y ácido eleostearico), la selección dependerá de la cantidad de dobles enlaces que se requiera en la cadena polimérica. Tal como se muestra en la Figura 3, el glicerol es el alcohol polihídrico que con mayor frecuencia se usa en las formulaciones de estos poliésteres (O dian 2004). Esta clase de poliésteres se entrecruzan por vía oxidación con el oxígeno atmosférico y el tiempo que tarde dependerá de la cantidad de instauraciones del ácido graso.

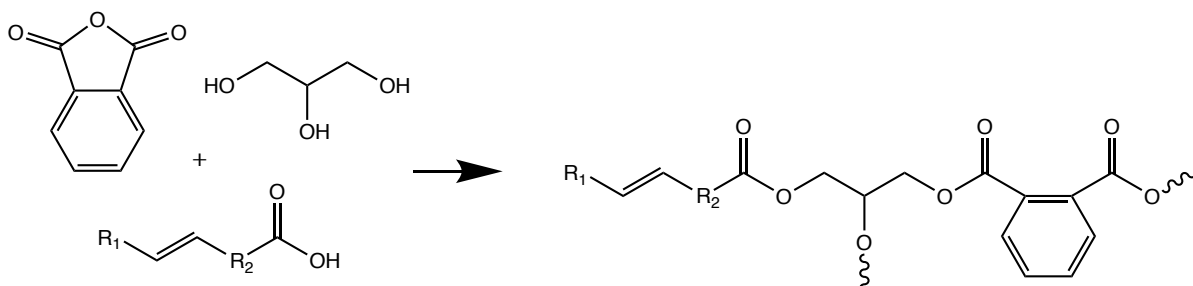


Figura 3. Ejemplo de síntesis de poliéster alquidálico con un monoácido carboxílico, glicerol y anhídrido ftálico.

3.4.2 Resinas de poliéster insaturado

En la Figura 4 se muestra la síntesis de un poliéster insaturado. En general, son obtenidos por la polimerización de un diácido saturado (Ej. ácido tereftálico), un diácido insaturado o un anhídrido (Ej. ácido fumárico o anhídrido maléico) y un diol (Ej. etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol o bisfenol A). El resultado de esta poliesterificación es la presencia de dobles enlaces de alquenos dentro de la estructura del poliéster, los cuales son reactivos bajo condiciones de una polimerización radicalaria. La relación que hay entre el diácido insaturado y el diácido saturado dependerá de la densidad de entrecruzamiento deseada, la cual será directamente proporcional a la cantidad de dobles enlaces dentro de la estructura (O dian 2004).

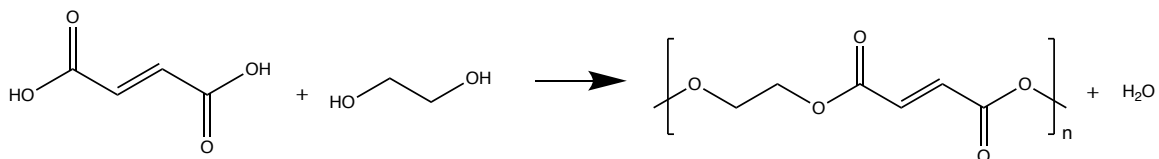


Figura 4. Síntesis de poliéster insaturado con ácido fumárico y etilenglicol.

3.4.2.1 Entrecruzamiento de poliésteres insaturados

Se le denomina entrecruzamiento a la reacción entre dos monómeros o cadenas poliméricas con grupos funcionales diferentes teniendo como resultado una red polimérica tridimensional.

Las resinas de poliéster insaturado poseen una consistencia líquida de alta viscosidad, esta consistencia se debe a que el poliéster se encuentra en una solución con un monómero, el cual suele ser estireno, vinil tolueno, metacrilato de

metilo, cianurato de trialilo o ftalato de dialilo y encontrarse en una proporción de hasta 50% con respecto al poliéster. La razón vital del monómero es que permite el entrecruzamiento de las cadenas de poliéster insaturado, ejemplificado en la Figura 5, a través de una copolimerización radicalaria. A este entrecruzamiento se le conoce como “curado” y se produce gracias a un agente “curador” (Koltzenburg, Maskos, and Nuyken 2017).

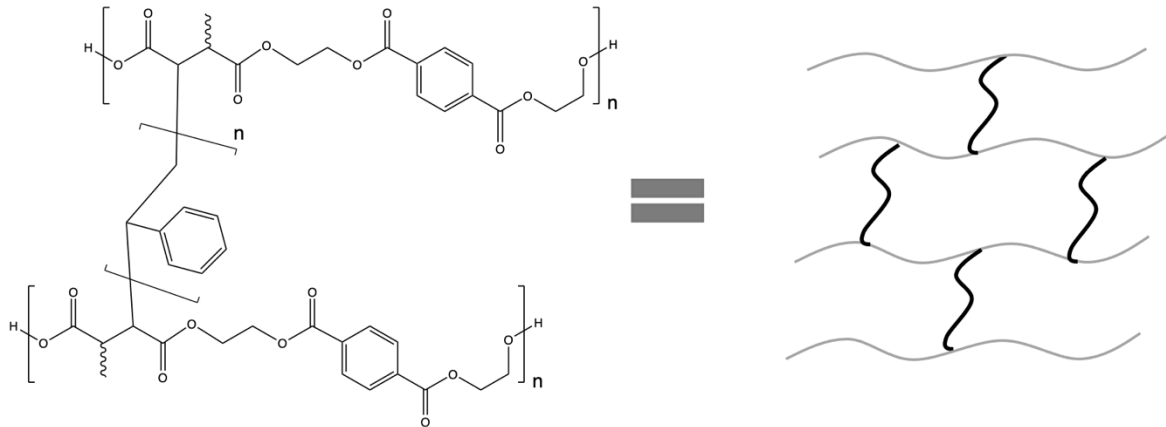


Figura 5. Diagrama simplificado que muestra el entrecruzamiento de la resina poliéster con estireno formando el copolímero estireno-poliéster.

3.4.3 Aditivos en resinas poliéster

Los aditivos de las resinas poliéster son materiales, en su mayoría orgánicos, que se incluyen en la formulación para modificar y mejorar sus propiedades físicas, mecánicas y de proceso. Es importante resaltar que los aditivos no forman enlaces con los polímeros y que se encuentran dispersados dentro de la matriz polimérica en concentraciones de 0.1-1 % (m/m) (Zhang, Chen, and Zeng 2020).

Existe una amplia variedad de aditivos y por ese motivo es prudente clasificarlos de acuerdo con su función y locación (Harper 2000):

3.4.3.1 Dentro de la matriz polimérica

◆ **Antioxidantes**

Los antioxidantes son usados para prevenir la degradación oxidativa del sistema polimérico causado por los radicales libres producto de la exposición al calor,

radiación, estrés mecánico o impurezas metálicas. Los antioxidantes se clasifican de la siguiente manera (Ambrogi et al. 2017):

- Primarios: El antioxidante estabiliza al radical libre gracias a su deslocalización de electrones. Son usualmente fenoles estéricamente impedidos Ej. Butilhidroxitolueno, BHT (Figura 6a.1) o aminas primarias comúnmente arilaminas.
- Secundarios: Su mecanismo se basa en retardar la oxidación previniendo la proliferación de radicales hidroxilo y alcoxi que son productos de la descomposición de hidroperóxidos. El antioxidante guiará la descomposición de los hidroperóxidos a productos no reactivos y son comúnmente usados en combinación de antioxidantes primarios. Generalmente son tioésteres y organofosfitos, ej. Tris-nonilfenil fosfito, TNPP (Figura 6a.2).

◆ **Conservadores**

Los conservadores, también llamados biosidas, son aditivos que dan protección contra mohos, hongos y bacterias que tienden a crecer en el material. Entre las biosidas más comunes se encuentran el 10,10-oxibisfenolxarsina, OBPA (Figura 6) y el 2-piridinatiol-1-óxido de zinc.

◆ **Retardantes de llama**

Los retardantes de llama son usados para hacer al sistema polimérico resistente al fuego, retardando la generación de humo y disminuyendo la velocidad en la que se quema el material. La naturaleza de estos aditivos es orgánica o inorgánica, sin embargo, típicamente contienen cloruros, bromuros, fósforo, antimonio o aluminio en su estructura; algunos ejemplos son: Tetrabromobisfenol A, TBA, el tris (cloropropil) fosfato, TCPP (Figura 6c) y trióxido de antimonio.

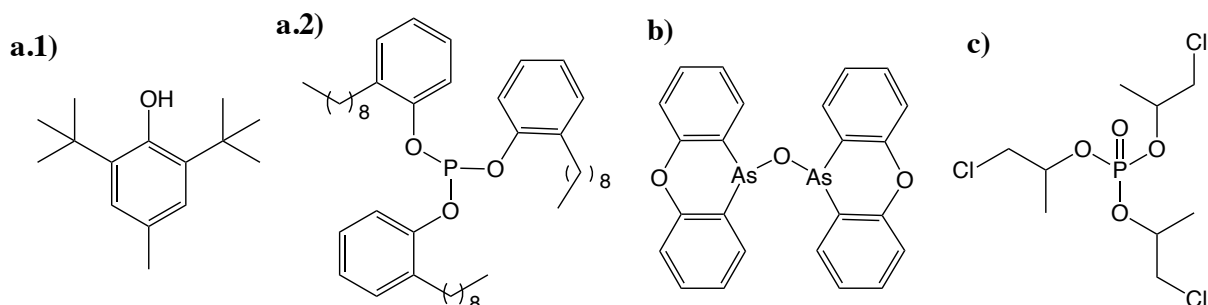


Figura 6. Aditivos en resinas de poliésteres insaturados. a.1) Antioxidante primario BHT; a.2) Antioxidante secundario TNPP; b) Conservador OBPA; y c) retardante de llama Tris (cloropropil) fosfato, TCPP.

3.4.3.2 Fuera de la matriz polimérica

◆ Agentes Curadores

Un agente curador o endurecedor es un aditivo que tiene como función el unir dos cadenas poliméricas diferentes a través de enlaces covalentes, cambiando así las propiedades físicas y químicas de un polímero (Hanson and Wypych 2019).

Los agentes curadores usados para lograr el entrecruzamiento de poliésteres insaturados son generadores de radicales libres y sólo en este caso a los agentes curadores se les denomina catalizadores. Entre los agentes curadores más comunes se encuentran el peróxido de benzoilo y la N,N-dimetil anilina. Sin embargo, el más usado es el peróxido de metil etil cetona (por sus siglas en inglés *MEKP*) ya que produce radicales libres a temperatura ambiente (<25 °C).

El catalizador actúa junto con un acelerador como lo es el octoato o naftenato de cobalto o cobre, este último se encuentra en solución con el monómero (en la resina poliéster) en una concentración del 0.5-4.0% dependiendo del poliéster. De acuerdo con la concentración del catalizador y del acelerador la resina se endurece en un lapso de pocas horas (McKeen 2017).

Es muy frecuente el uso del curador MEKP y conocer su proceso de producción permite entender su composición. La producción se ilustra en la Figura 7 y tiene como reactantes: butanona, peróxido de hidrógeno y como catalizador ácido sulfúrico; los principales productos que se obtienen son los peróxidos: 2-Hidroxi,2hidroperoxibutano, Peróxido de 2,2'-Dihidroperoxi-2,2' dibutilo y 1,4,7-

trimetil-1,4,7-trietil-1,4,7-ciclononatriperoxiano, dichos compuestos son comúnmente designados como: monómero, dímero y trímero de MEKP (Smith, Wall, and Fitzgerald 2012). La mezcla resultante contiene hasta un 60% de peróxidos, es altamente explosiva y para disminuir el riesgo de una explosión se disuelve en un líquido como el ftalato de dimetilo (Brydson 1999).

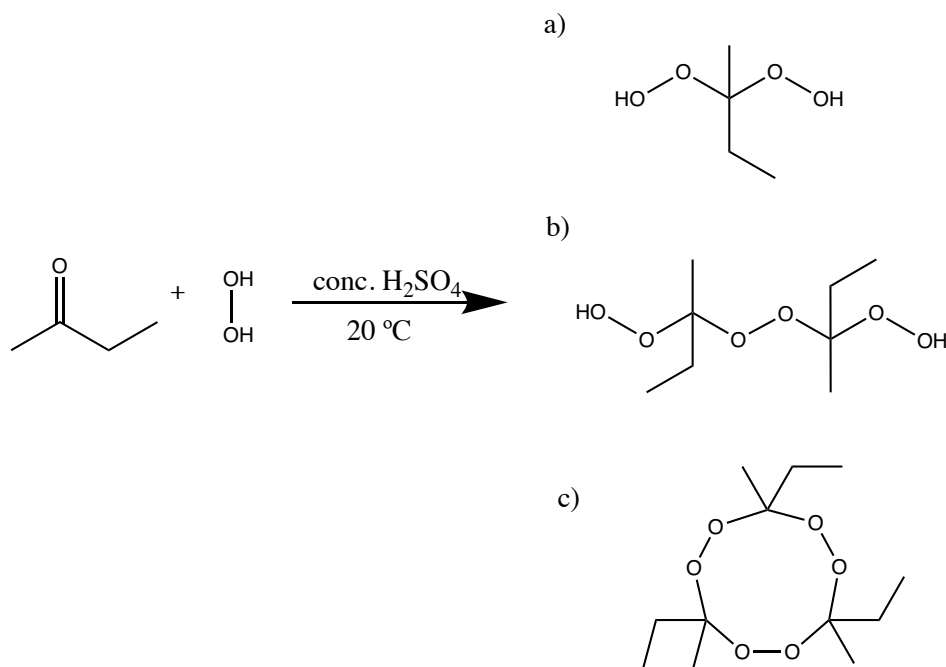


Figura 7. Síntesis de a) 2-Hidroxi,2hidroperoxibutano, b) Peróxido de 2,2'-Dihidroperoxi-2,2' dibutilo y c) 1,4,7-trimetil-1,4,7-trietil-1,4,7-ciclononatriperoxiano.

3.5 Técnicas analíticas para la caracterización de matrices poliméricas

El estudio y caracterización de una matriz polimérica debe considerar que las formulaciones están conformadas por mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por este motivo, es necesario la combinación de diversas técnicas analíticas para el análisis cualitativo y cuantitativo de estos materiales; dichas técnicas se clasifican según el propósito del análisis ya sea el estudio de la superficie o de todo el bulto, o bien, como técnicas destructivas y no destructivas, si la muestra puede o no volver a ser usada para nuevos análisis. Esta última clasificación es de suma importancia en el estudio de objetos de patrimonio cultural. La cantidad de muestra con la que se cuenta es limitada, y se busca obtener la mayor cantidad de información de una muestra al ser analizada por

diversas técnicas. En la Figura 8 se muestran las técnicas analíticas que se usan para la caracterización de matrices poliméricas. Entre las no destructivas se encuentra la FTIR-ATR y la RMN; las cuales se utilizarán en este trabajo.

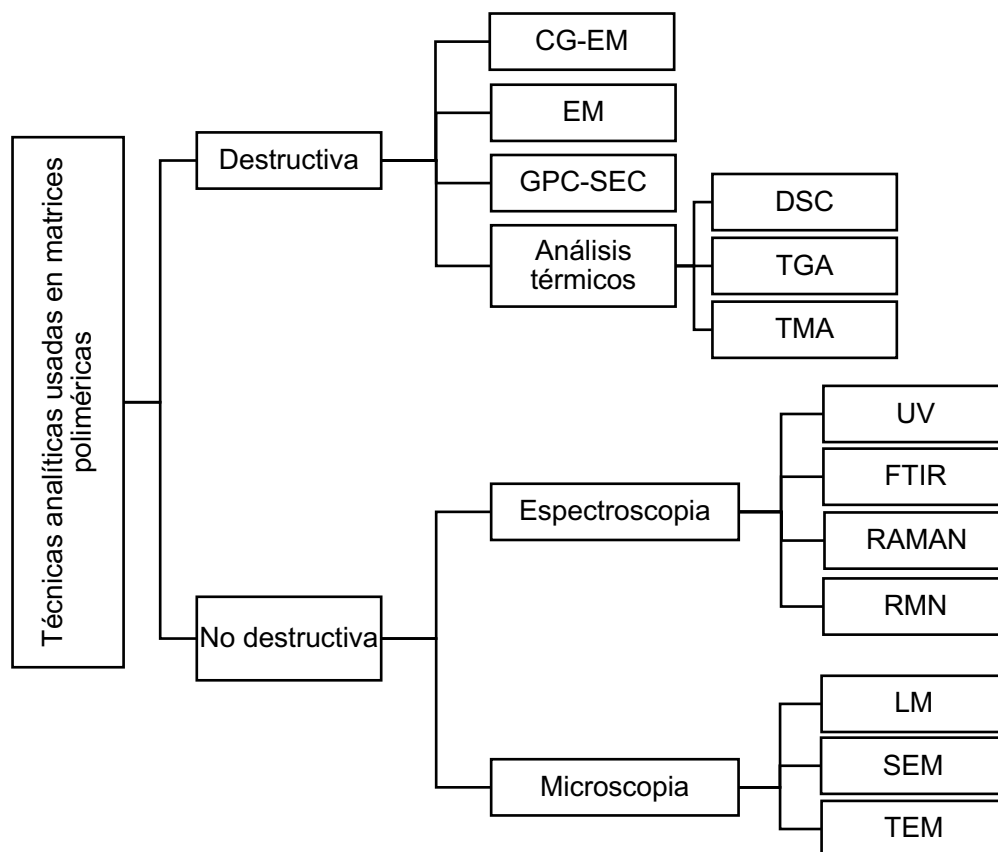


Figura 8. Técnicas analíticas para análisis de bulto usadas para el análisis y caracterización de matrices poliméricas.

3.5.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica no destructiva usada para estudiar moléculas orgánicas e inorgánicas de manera cualitativa y cuantitativa. Los espectros obtenidos proporcionan información sobre: las vibraciones de estiramiento (simétrica y asimétrica) y de flexión (tijereteo, balanceo, aleteo y torsión) características de cada grupo funcional. En el ANEXO I se amplía la información del principio y fundamento de la técnica.

La radiación IR comprende longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm ($12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$) y se divide en 3 regiones: cercano ($12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) y lejano ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). La región del infrarrojo medio a su vez se divide en dos

regiones: la de frecuencias de grupo ($3600 - 1250 \text{ cm}^{-1}$) y la de la huella dactilar ($1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$). La región media es la más usada para la identificación de compuestos orgánicos.

En el ámbito del estudio de polímeros, una de las aplicaciones más importantes del IR es la caracterización de la composición de copolímeros. Al ser una técnica que sigue la Ley de Beer es posible estudiar el proceso de polimerización y curado, puesto que cuando se monitorea a través del aumento y/o disminución de la intensidad de señales características o de referencia. Es importante señalar que esta técnica no es útil para la caracterización de microestructuras poliméricas puesto que la magnitud del acoplamiento vibracional es dependiente de la distancia intramolecular, debido a que: i) cuando las unidades que se repiten son pequeñas, el acoplamiento es grande y se encontrará en función del tipo de movimiento vibratorio, además de que el acoplamiento puede ocurrir entre unidades repetidas dando como resultado bandas espectrales que tienen frecuencia y absorptividad dependiendo de la longitud de la secuencia ordenada, y ii) cuando las unidades que se repiten son grandes el acoplamiento entre las unidades es muy pequeño o igual a cero. La perturbación de intensidad por el factor de acoplamiento debe tenerse en cuenta al analizar el espectro de un polímero (Koenig 1999).

3.5.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de RMN es una técnica analítica no destructiva ampliamente usada para estudiar la estructura de componentes orgánicos presentes en mezclas. El principio de la RMN se basa en registrar a las propiedades magnéticas de ciertos núcleos de átomos que poseen un momento angular de espín nuclear magnéticamente activo ($I \neq 0$) bajo la influencia de un campo magnético externo. Los espectros se obtienen de la siguiente manera:

- Primero se aplica un campo magnético externo que induce que los espines se orienten a favor y en contra del campo, creando así una diferencia poblacional entre dos estados de energía.

- Después se aplica un pulso de radiofrecuencia con una duración y frecuencia específica para cada tipo de núcleo (Frecuencia de Larmor).
- Posteriormente, al suspender dicho pulso los espines retornan al equilibrio; durante este proceso de relajación los espines emitirán energía en forma de radiofrecuencia. Estas son registradas en función del tiempo y da como resultado la representación de la caída libre de la inducción (FID).
- Finalmente, a la FID se le aplica la transformada de Fourier para poder graficar la intensidad en función de la frecuencia.

Los espectros obtenidos por esta técnica proporcionan información sobre: el desplazamiento químico, el acoplamiento espín-espín, la relajación y el intercambio químico. En el ANEXO II se amplía la información del fundamento de la técnica.

Los núcleos más estudiados bajo esta técnica son: ^1H , ^{13}C , ^{15}N y ^{31}P .

Además de los espectros unidimensionales (1D), la RMN permite la construcción de espectros bidimensionales (2D), los cuales se dividen en homonucleares (Ej. COSY, TOCSY, NOESY y ROESY) y heteronucleares (Ej. HSQC y HMBC) Estos experimentos permiten obtener correlaciones entre los núcleos que se encuentran acoplados para determinar las estructuras de moléculas complejas.

La RMN es uno de los principales métodos para la caracterización de polímeros debido a la alta resolución y sensibilidad de los equipos actuales. Se ha observado que los desplazamientos químicos y sobre todo los tiempos de relajación (T_1 y T_2) son sensibles a las microestructuras, estereoquímica y regioisomería de los polímeros; permitiendo así un mayor entendimiento de las estructuras poliméricas (Mirau 2000).

4 METODOLOGÍA

4.1 Muestras

Se estudiaron 2 lotes de la resina poliéster (RPI) y su respectivo agente curador (PMEC), ambos productos comerciales de la marca Poliformas Plásticas®. Los datos de cada muestra se especifican en la Tabla 2.

Tabla 2. Especificaciones comerciales y claves de las muestras de la resina poliéster y su respectivo agente curador

Muestra	Nombre comercial	Lote	Fecha de producción	Clave
Resina poliéster	Resina Poliéster PP-70*60	-----	07-01-2019	RPI-1
		T1809493	07-05-2021	RPI-2
Agente curador	Peróxido de Metil Etil Cetona K-2000 para uso industrial	036051018	07-02-2019	PMEC-1
		2101426254	12-04-2021	PMEC-2

4.1.1 Formulaciones reportadas

Las formulaciones reportadas en las hojas de seguridad que ofrece Poliformas Plásticas® de la resina y su agente curador son:

- **Resina Poliéster PP-70*60:** Está conformada por la mezcla de resina poliéster insaturada y del monómero estireno, en una proporción > 80 % y [10-20] % respectivamente (Poliformas plásticas S. A. de C. V 2018b).
- **Peróxido de Metil Etil Cetona K-2000 para uso industrial:** Está conformada por la mezcla: peróxido de metil etil cetona, diisobutanoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, peróxido de hidrogeno, agua y metil etil cetona, en una proporción en peso de [60-70]%, [30-40]%, 3%, 2% y 2 % respectivamente (Poliformas plásticas S. A. de C. V 2018a).

4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier -ATR

4.2.1 Preparación de muestras

Las muestras RPI y PMECC son líquidos semiviscosos y translúcidos, siendo las muestras RPI las más viscosas. Tanto las muestra RPI como PMECC se aplicaron

individualmente con la ayuda de pipetas Pasteur sobre portaobjetos y se dejaron reposar 4 h. En ninguno de los casos se observó la formación de alguna película por lo que el análisis se hizo de forma directa sin ningún tratamiento adicional.

4.2.2 Equipo y condiciones experimentales

Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Cary 670 FTIR (Agilent Technologies). El análisis se realizó en modo ATR. La resolución fue de 4 cm^{-1} . La ventana espectral de trabajo fue de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.3 Procesamiento de espectros y análisis

Para el procesamiento de los espectros se empleó el software Microsoft Excel versión 16.29.1. El análisis se realizó a través de la identificación de las bandas de los grupos funcionales reportadas en las tablas de frecuencias características de espectroscopia IR (Nakanishi and H. Solomon 1977), y la asignación de las señales se confirmó al comparar con la base de datos SDBS y SciFinderⁿ.

4.3 Resonancia Magnética Nuclear

4.3.1 Preparación de muestras

Se tomó una pequeña porción de cada una de las muestras y se colocaron en viales con capacidad de 4 mL. Se les adicionó 0.6 mL de cloroformo deuterado (CDCl_3) con grado de deuteración de 99.8% y se agitaron manualmente por un lapso de 5 -10 s. Posteriormente con la ayuda de una pipeta Pasteur la disolución se transfirió a tubos de RMN de 5 mm de diámetro.

4.3.2 Equipo

Se empleó un espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz para ^1H (Campo magnético 16.4 T), equipado con una sonda criogénica CPTCI de tres canales para $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ con bobina de gradientes en el eje z.

4.3.3 Condiciones experimentales

Los espectros se adquirieron a 300.0 K, sin giro del tubo de RMN, con las secuencias de pulsos estándar de la librería de Bruker y con el software TopSpin 3.5 (Bruker-BioSpin, Alemania).

Los espectros de RMN-¹H se adquirieron con la secuencia *zg30* (TD: 64 K, AQ: 2.32 s, d1: 2.0 s y NS: 16). Los espectros de RMN-¹³C se adquirieron con la secuencia *zgpg30* (TD: 2K, AQ: 0.99 s, d1: 2.5 s, NS: 6144).

Los espectros COSY fueron adquiridos con secuencia *cosygpmfppqf* (TD: 2K, AQ: 0.22, d1:1.02, NS: 16) Los espectros ed-HSQC fueron adquiridos con secuencia *hsqcedetgpsisp2.3* (TD: 2K, AQ: 0.13, d1: 0.98, NS: 16). Los espectros HMBC fueron adquiridos con la secuencia *hmbcetgp13nd* (TD: 2K, AQ: 0.13 s, d1:0.98, NS: 32). El espectro 2D-TOCSY con la secuencia *mlevphpp* (TD: 2K, AQ: 0.13 s, d1:2.0 , NS: 16).

4.3.4 Procesamiento de espectros y análisis

Los espectros se procesaron con el software MestReNova v12.0. Para los experimentos 1D se ajustó la fase manualmente, se corrigió la línea base con el método de ajuste polinomial y se apodizó a 0.3 Hz (RMN-¹H) y 1 Hz (RMN-¹³C), los espectros se referenciaron a las señales del disolvente en $\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm y $\delta^{13}\text{C}$ 77.23 ppm, respectivamente. En los experimentos bidimensionales ed-HSQC se les corrigió la fase de forma manual. Al espectro COSY se le corrigió la línea base con el método de ajuste polinomial de tercer orden.

La elucidación estructural de los componentes de las muestras se realizó a través del análisis de la multiplicidad, el desplazamiento químico, la integración de cada señal en los espectros de RMN-¹H y sus correlaciones en los espectros 2D-RMN. La confirmación de la elucidación estructural química de los sistemas de estudio se llevó a cabo con la simulación de espectros 1D y 2D (¹H, ¹³C y HSQC) dados por la paquetería Modgraph NMRPredict y Mestrelab Predict del software MestReNova.

4.4 Espectrometría de masas DART

Para el análisis de masas se empleó un espectrómetro JEOL, The AccuTOF JMS-T100LC con modo de ionización DART (19.8 V) con baja resolución. Las muestras no requirieron tratamiento previo.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la identificación de los compuestos que conforman las muestras, primero se cotejó la información de las hojas de seguridad con la información obtenida tras el análisis de los espectros de FTIR-ATR. Dicho análisis sirvió para confirmar los grupos funcionales de los compuestos orgánicos mayoritarios. Posteriormente, para la elucidación de los compuestos se realizó el análisis de los espectros de RMN. En el caso de los peróxidos el peso molecular se confirmó con el análisis por EM-DART.

5.1 FTIR-ATR de la resina poliéster

De acuerdo a las proporciones reportadas en la hoja de seguridad, se espera que en el espectro de FTIR-ATR las bandas del polímero sean más intensas que las del monómero; provocando que resulte complicado asignar las señales de los grupos funcionales del monómero. En la Figura 9 se muestra el espectro de FTIR-ATR de la muestra RPI en el que se observan las señales del poliéster, tal es el caso de las bandas en 3519 y 3442 cm^{-1} que corresponden a los grupos hidroxilos (-OH) terminales de la cadena polimérica, la banda en 3077 cm^{-1} asociada a estiramientos simétricos (ν_s) de C-H aromáticos, las bandas 2979 , 2955 y 2882 cm^{-1} relacionadas a ν_s de C-H de cadena alifática, la banda en 1716 cm^{-1} a los grupos carbonilos de éster (-CO-O-) y el conjunto de bandas entre 1155 - 1040 cm^{-1} a los ν_s carbono oxígeno de grupos éster (-C-O-) respectivamente (Nakanishi and H. Solomon 1977). En la Tabla 3 se reporta detalladamente la asignación de las señales identificadas.

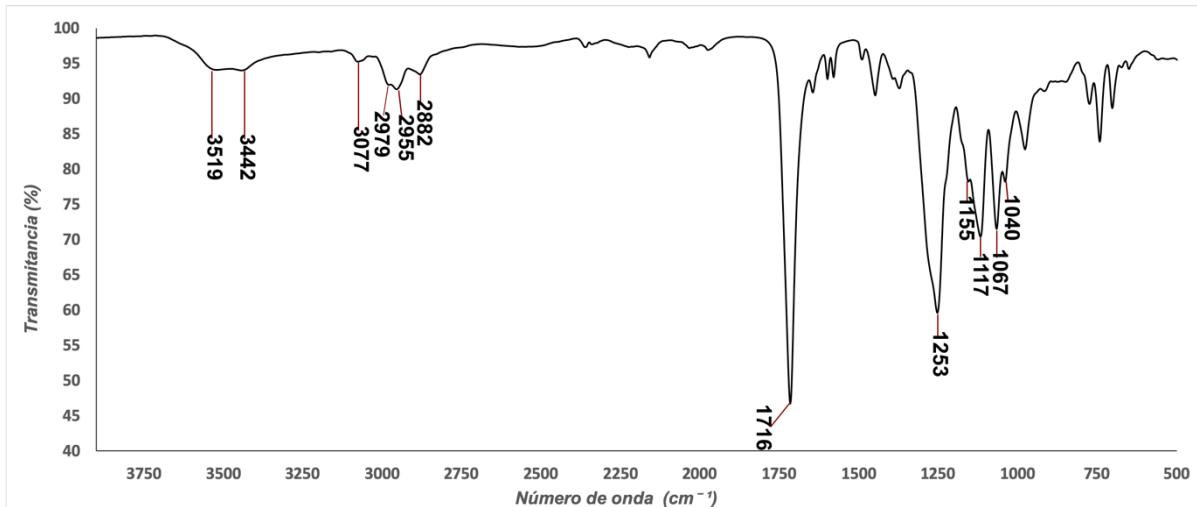


Figura 9. Espectro de FTIR -ATR de la muestra RPI. Se indican las señales identificadas del poliéster.

Tabla 3. Bandas, apariencia y asignación de las señales identificadas de los grupos funcionales de la estructura química del poliéster

Banda (cm ⁻¹)	Apariencia	Asignación
3519 y 3442	Señales anchas de baja intensidad	ν O-H alcohol primario
3077	Señal de baja intensidad	Estiramiento simétrico ν C-H aromático
2979-2882	Conjunto de señales de baja intensidad	Vibraciones de estiramiento simétrico (ν _s) y asimétrico (ν _{as}) C-H de metilos y metilenos
1716	Señal intensa y ancha	Estiramiento simétrico (ν _s) C=O de éster aromático (Ar-CO-O-)
1253	Señal intensa y ancha	Estiramiento asimétrico (ν _s) C-O
1155-1040	4 señales intensas y finas	Estiramiento simétrico (ν _{as}) C-O

5.2 RMN de la resina poliéster

En la Figura 10 se muestran los espectros de RMN-¹H de las muestras: RPI-2 (Figura 10a) y RPI-1 (Figura 10b). Se observa que en ambos espectros están presentes las siguientes señales:

- Señales anchas consistentes con compuestos de alto peso molecular como los polímeros. Estas señales se encuentran en la zona de protones aromáticos ($\delta^1\text{H}$ 7.72, 7.53, 6.89 ppm), vinílicos ($\delta^1\text{H}$ 5.50-5.29 ppm) y en la zona de protones alifáticos: con menor efecto de apantallamiento causado por la

cercanía a átomos electronegativos ($\delta^1\text{H}$ 4.63-4.26, 3.97-3.60, 3.09-2.82 ppm) y con mayor efecto ($\delta^1\text{H}$ 1.46, 1.21 ppm).

- Señales finas relacionadas a compuestos de bajo peso molecular; dichas señales únicamente se observan en la zona de protones vinílicos y aromáticos ($\delta^1\text{H}$ 7.42, 7.34, 7.26, 6.73, 5.76, 5.26 ppm).
- También se observan señales pequeñas anchas ($\delta^1\text{H}$ 8.7, 8.23, 6.28, 5.10 y 4.80 ppm) que no muestran correlación con carbono en ed-HSQC, indicando así que están unidos a heteroátomos o bien, no se observa dicha correlación por su baja intensidad.

Ambos espectros presentan las mismas señales lo que indica que los compuestos presentes son los mismos, pero como las señales tienen diferente intensidad significa que los compuestos están en diferente concentración. En la muestra RPI-1 (muestra con mayor antigüedad) las señales atribuidas a compuestos de menor peso molecular son menos intensas.

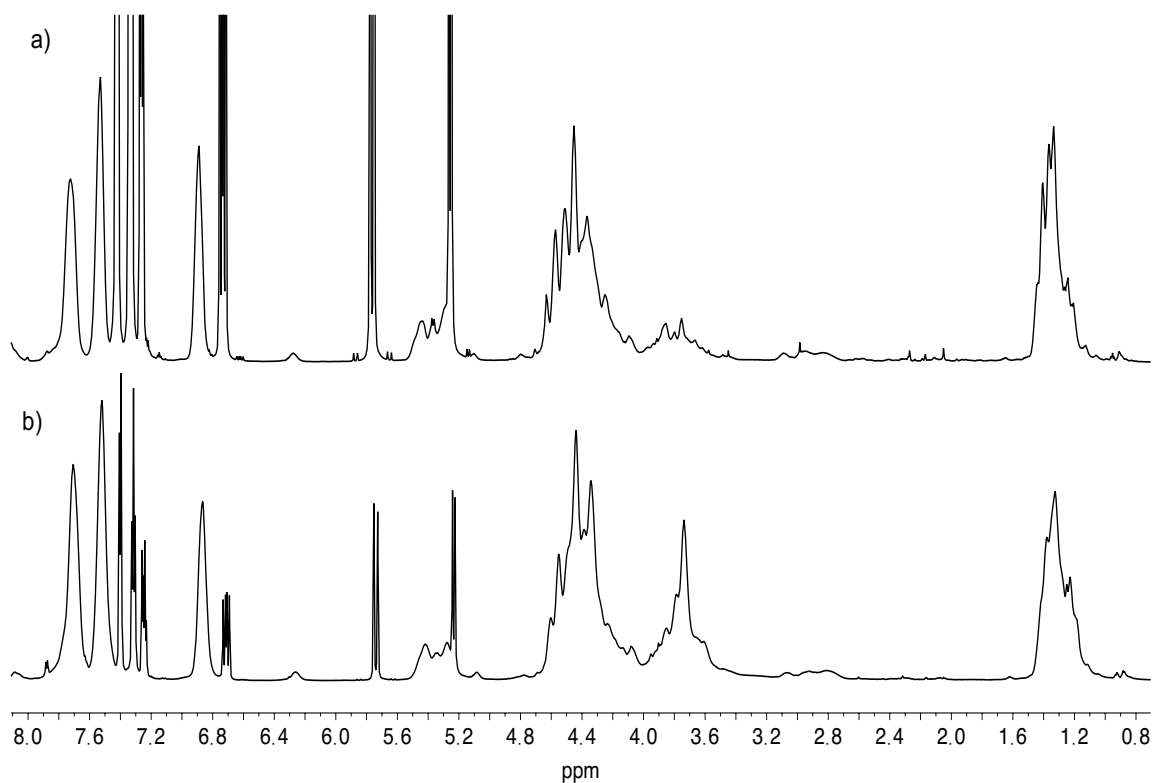


Figura 10. a) Espectro de RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra RPI-2. b) Espectro de RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra RPI-1.

Con el fin de poder diferenciar las señales en el espectro RMN-¹H del polímero, el monómero y los aditivos, se realizaron experimentos de difusión 1D-DOSY a dos potencias de gradiente, lo cual permitió analizar las especies en función de sus radios hidrodinámicos. En la Figura 11 se presentan los espectros de 1D-DOSY con la fuerza de gradiente de 2.9 y 54.3 Gauss/cm (Figura 11a y b). En la Figura 11a con una potencia del gradiente baja (2.9 Gauss/cm) la intensidad de las señales de la mezcla fue prácticamente igual a la intensidad en el espectro de RMN-¹H. Mientras que en la Figura 11b con potencia de gradiente alta (54.3 Gauss/cm), se observa la atenuación de señales ($\delta^1\text{H}$ 7.42, 7.34, 7.26, 6.73, 5.76 y 5.26 ppm) atribuidas a moléculas con radios hidrodinámicos pequeños. Por lo tanto, las señales remanentes observadas ($\delta^1\text{H}$ 7.73, 7.54, 6.89, 5.50-5.29, 4.66-4.26, 3.95-3.60, 1.46 y 1.28 ppm) pertenecen a la cadena polimérica que tienen radios hidrodinámicos grandes y coeficientes de difusión pequeños. Las señales que se han atenuado totalmente en el espectro de la Figura 11b se observan en la Figura 11c que es la resta de los dos espectros anteriores.

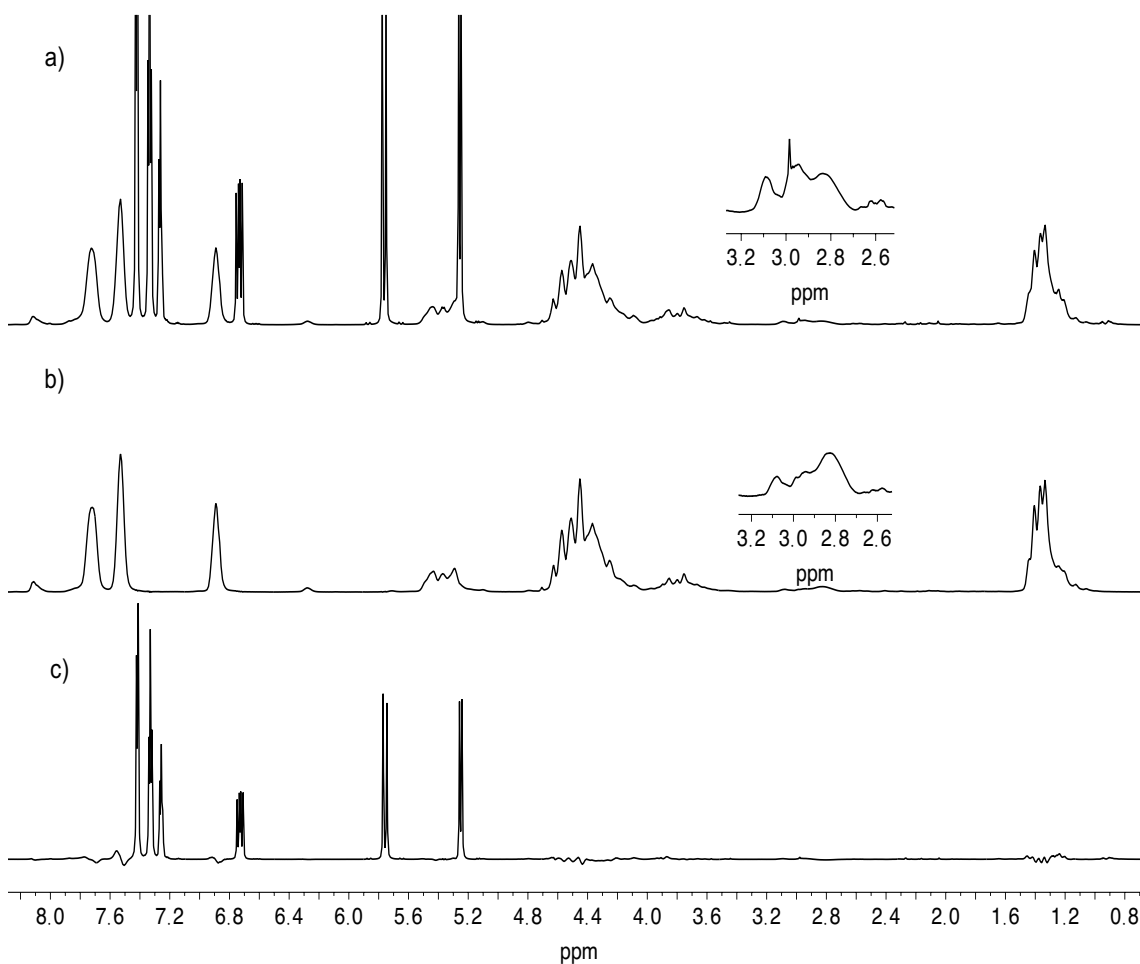


Figura 11. Espectros 1D-DOSY (700 MHz, CDCl_3) de la muestra RPI. a) 1D-DOSY con $g=2.9$ Gauss/cm, b) 1D-DOSY con $g=54.3$ Gauss/cm. c) Resta del espectros a - b.

El espectro de RMN- ^{13}C de la muestra RPI se muestra en la Figura 12. En este espectro se observan señales entre 140-112 ppm que pertenecen a carbonos aromáticos y carbonos insaturados ($\delta^{13}\text{C}$ 137.6, 136.9, 128.6, 127.9, 126.3, 113.9 ppm). También, se observan diversos conjuntos de señales más anchas y con menor intensidad las cuales corresponden a carbonilos de éster ($\delta^{13}\text{C}$ 167.6-166.8, 164.9-164.2 ppm), a carbonos aromáticos e insaturados ($\delta^{13}\text{C}$ 134.4-133.2, 132.2-131.1, 129.4-128.9 ppm), carbonos alifáticos con menor efecto de apantallamiento ($\delta^{13}\text{C}$ 73.9-60.9 ppm) y carbonos alifáticos con mayor efecto ($\delta^{13}\text{C}$ 16.6-15.9 ppm).

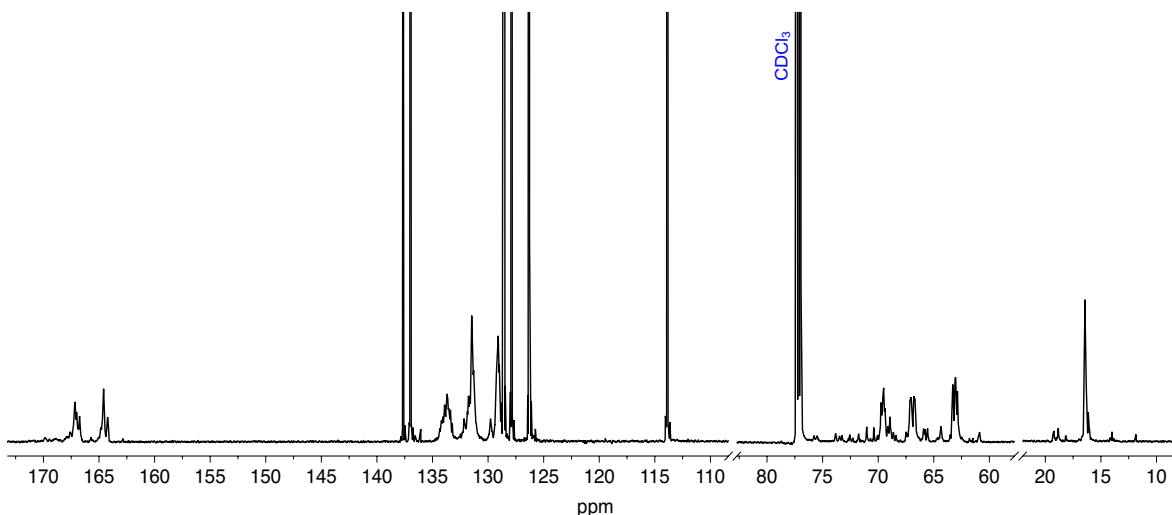


Figura 12. Espectro de RMN- ^{13}C (175 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra RPI.

En los espectros anteriores se observa que la muestra RPI se trata de una mezcla compleja que debe estar compuesta por un polímero, un monómero y aditivos que se encuentran en muy bajas concentraciones. A continuación se describirá el proceso de identificación de cada uno de estos compuestos de la resina polimérica.

5.2.1 Elucidación del polímero

En esta sección se muestran: la estructura química del polímero que se elucidó al final del análisis (Figura 13a), los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C con las señales asignadas a la estructura (Figura 13b y c), los espectros de RMN-2D COSY (Figura 14a), superpuestos el ed-HSQC y el HMBC (Figura 14b) y el TOCSY (Figura 15).

Posteriormente y paso a paso se muestra cómo se realizó la elucidación de los sistemas que conforman al polímero (Figura 16 - Figura 20), y la propuesta de los posibles monómeros de origen (Figura 21).

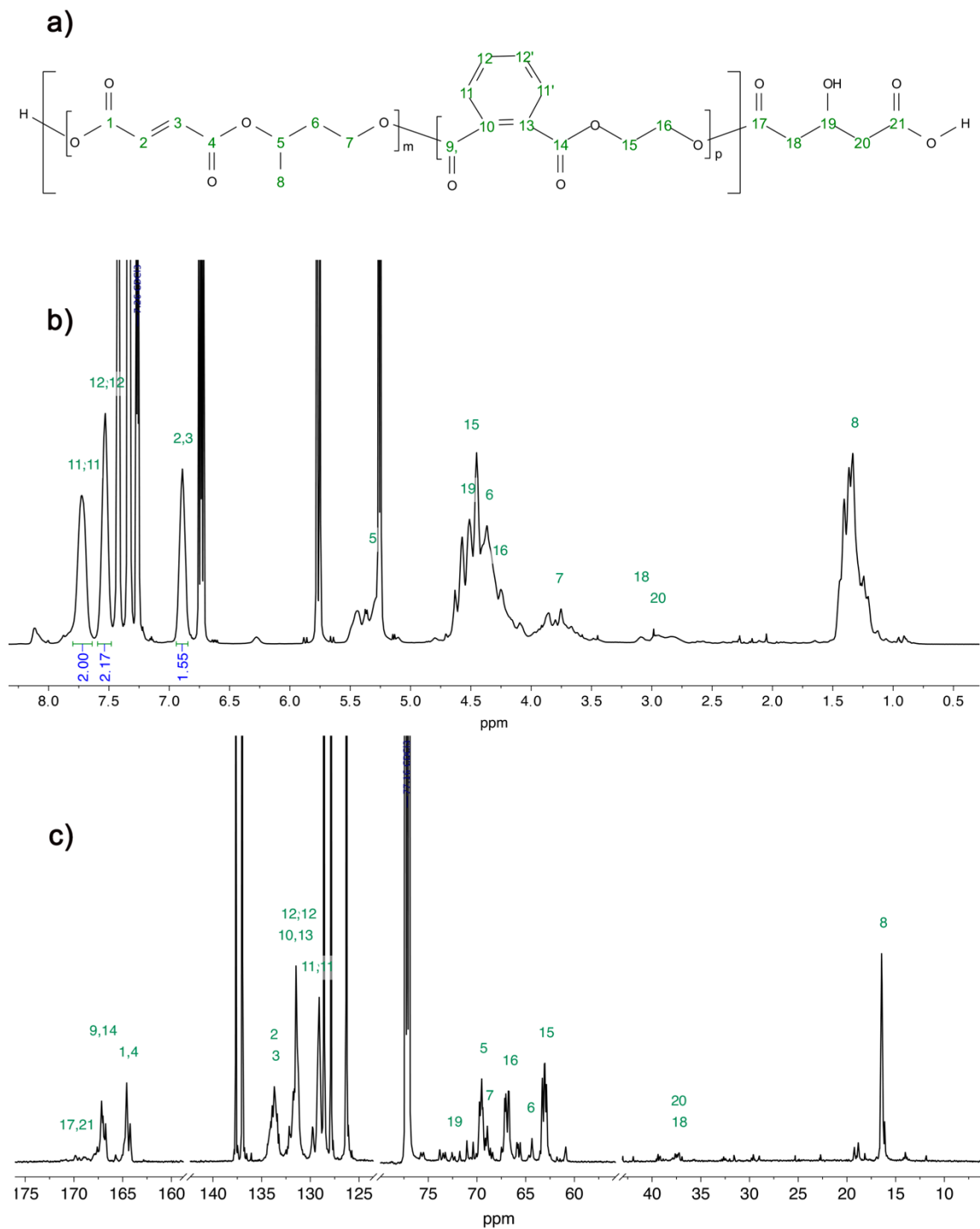


Figura 13. a) Estructura química de per-copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol/1,3-Isobenzofuranodiona/ butano-1,3 diol). b) Espectro de RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃, 25 °C) de la muestra RPI. c) Espectro de RMN-¹³C (175 MHz, CDCl₃, 25 °C) de la muestra RPI. Se indican las señales asignadas a la estructura química y en el RMN-¹H las integrales de las señales H11, 11'/ H12, 12' y H2,3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

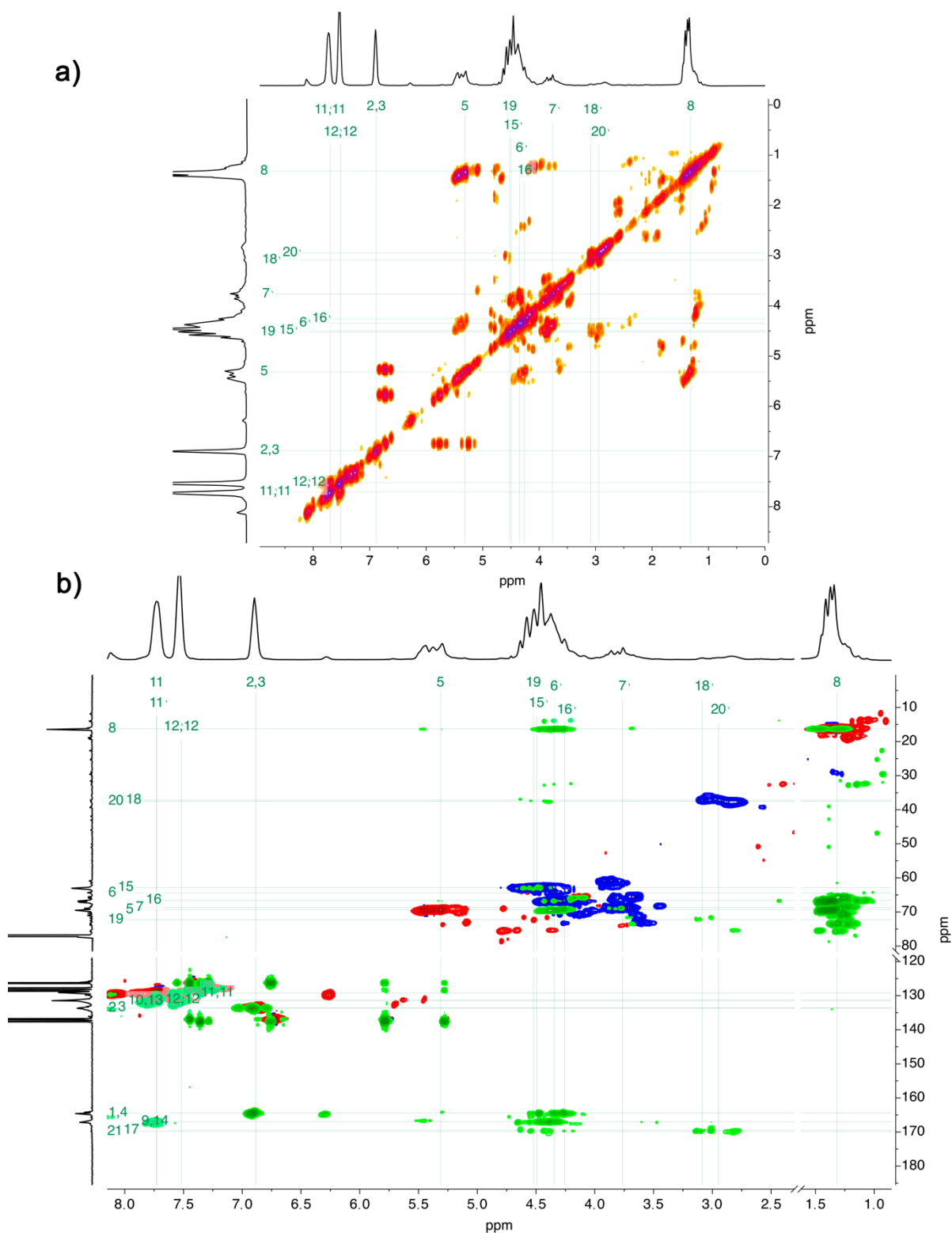


Figura 14 a) Espectro COSY de la muestra RPI. b) Espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde) de la muestra RPI mostrando la correlación de las señales asignadas al poliéster elucidado.

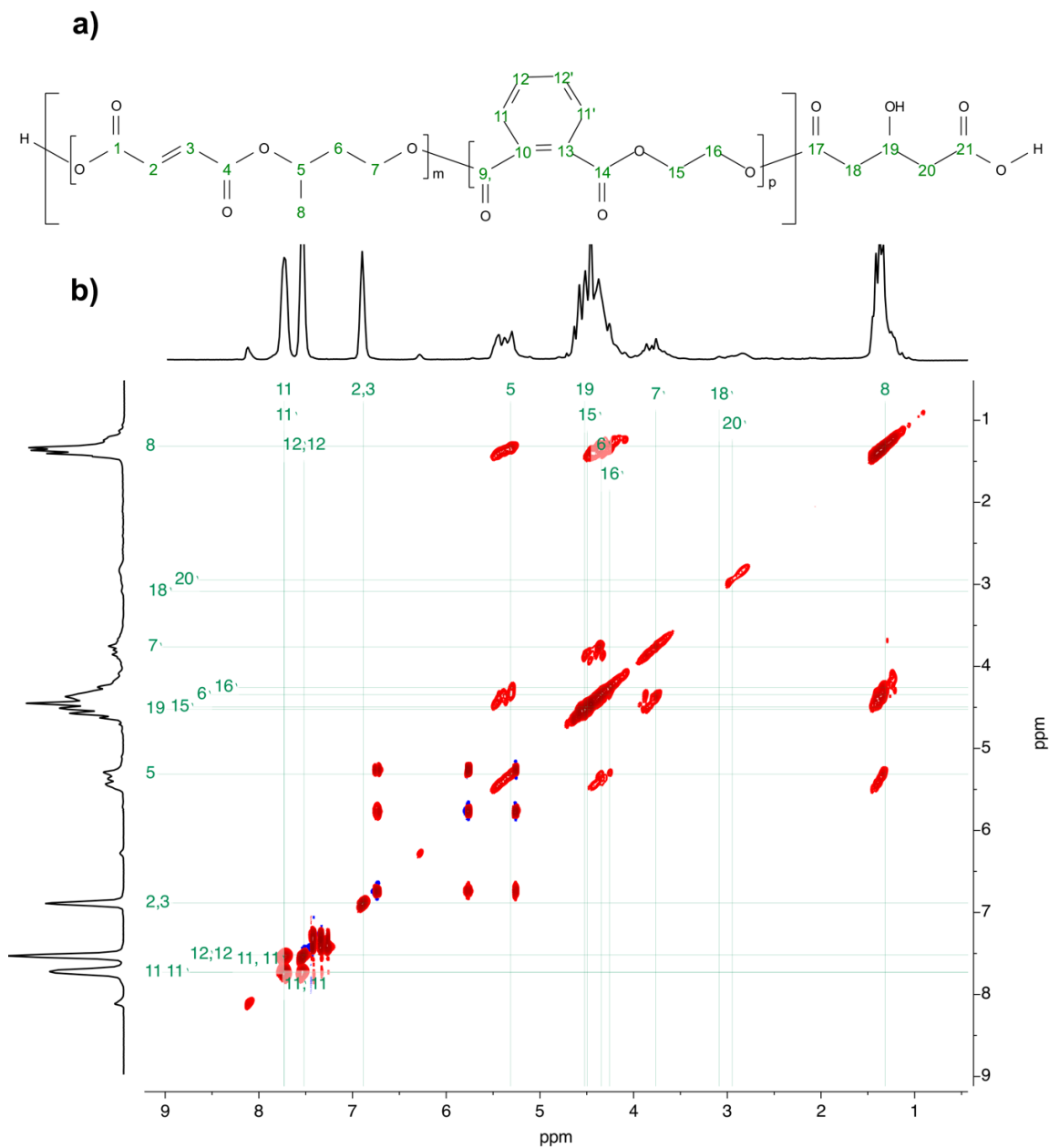


Figura 15. a) Estructura química de per-copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol/1,3-Isobenzofuranodiona/ butano-1,3 diol). b) Espectro de TOCSY de la muestra RPI mostrando la correlación de las señales asignadas al poliéster elucidado.

A continuación, se describe el proceso de elucidación:

- La elucidación del polímero se realizó con la premisa que las señales del RMN-¹H $\delta^1\text{H}$ 7.73, 7.54, 6.89, 5.50-5.29, 4.66-4.26, 3.95-3.60, 1.46 y 1.28 ppm, son de naturaleza polimérica.
- En el espectro de RMN-¹H se observan a las señales aromáticas asignadas como H11,11' ($\delta^1\text{H}$ 7.73 ppm) y H12,12' ($\delta^1\text{H}$ 7.54 ppm) que en el espectro HMBC se observan las correlaciones de H11,11' ($\delta^1\text{H}$ 7.73 ppm) con C12,12' ($\delta^{13}\text{C}$ 131.3 ppm) y C10,13 ($\delta^{13}\text{C}$ 131.4 ppm), y de H12,12' ($\delta^1\text{H}$ 7.54 ppm) con C11,11' ($\delta^{13}\text{C}$ 129.1 ppm) y C12',C12 ($\delta^{13}\text{C}$ 131.3 ppm). La correlación de estas señales indica que se trata de un sistema aromático *orto di*-sustituido. El HMBC también muestra que H11,11' tienen una correlación con C9,14 ($\delta^{13}\text{C}$ 167.0 ppm) que corresponden a carbonilos de éster. Hasta este punto se sabe que un fragmento del polímero está constituido por un sistema de espín aromático *orto di*-sustituido por grupos ésteres (Figura 16). La señal de los carbonos cuaternarios C10,13 del sistema aromático se encuentran parcialmente traslapadas con las señales C12,12' (sus desplazamientos químicos se confirmaron posteriormente mediante su simulación en la estructura final).

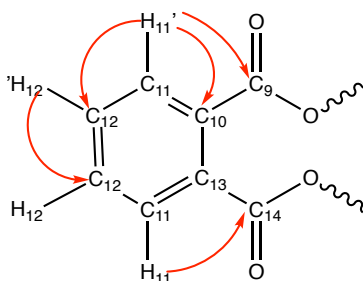


Figura 16. Sistema de espín aromático *orto di*-sustituido por grupos ésteres. Con flechas rojas se muestran las correlaciones H-C de largo alcance observadas en el HMBC.

- En el espectro de RMN-¹H se observa la señal asignada como H2,3 ($\delta^1\text{H}$ 6.89 ppm) que corresponde a protones de alqueno, y que por equivalencia accidental se ve como un singulete ancho. El espectro HMBC muestra su correlación con C2,3 ($\delta^{13}\text{C}$ 133.7 ppm). El HMBC también muestra que H2,3 tiene correlación

con C1,4 ($\delta^{13}\text{C}$ 164.6 ppm) que corresponden a carbonilos de éster. Con esta información se sabe que otro fragmento del polímero está constituido por un grupo alqueno *disustituido* por grupos ésteres (Figura 17).

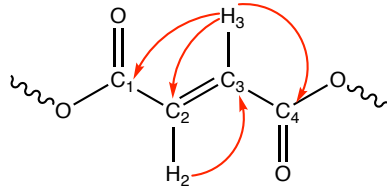


Figura 17. Sistema de espín alqueno di-sustituido. Con flechas rojas se muestran las correlaciones clave H-C de largo alcance observadas en el HMBC.

- En el espectro de RMN- ^1H se observan las señales alifáticas asignadas como H5 ($\delta^1\text{H}$ 5.29 - 5.50 ppm), H6 ($\delta^1\text{H}$ 4.30– 4.42ppm), H7 ($\delta^1\text{H}$ 3.85 - 3.95 ppm) y H8 ($\delta^1\text{H}$ 1.28 – 1.46 ppm). El espectro ed-HSQC muestra que la señal H5 es de metinos (-CH-), H6 y H7 de metilenos (-CH₂-) y H8 de metilos (-CH₃). En el espectro COSY se observan las correlaciones de H8 con H5, H5 con H6, y H6 con H7. En el espectro HMBC se observa la correlación de H8 con C5 ($\delta^{13}\text{C}$ 69.7 ppm) y C6 ($\delta^{13}\text{C}$ 64.4 ppm). Adicionalmente se observa la correlación de H5 con C4 y C9 que corresponden a carbonilos de éster. Esto señala que el tercer fragmento del polímero está constituido por la cadena alifática sec butílica que pudiera provenir del alcohol butano-1,3 diol; la cual une a los primeros dos sistemas de espín mencionados. La correlación entre H5 con C4 y C9 significa que este fragmento se encuentra acomodado dentro del polímero de dos formas diferentes tal como lo muestra la Figura 18. Por último, se observa en el espectro de RMN- ^{13}C que las señales C5, C6, C7 y C8 son múltiples señales anchas de igual o menor intensidad, esto debido a las diferentes estereosecuencias que presenta la cadena alifática dentro del sistema polimérico, dicha estereosecuencia no es objeto de estudio en este momento.

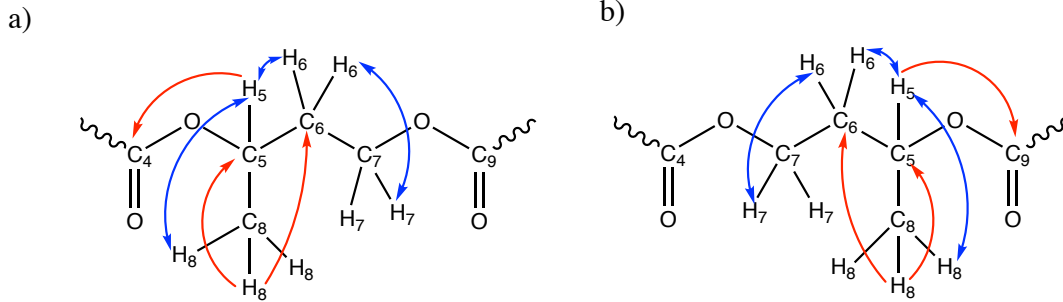


Figura 18. a) Sistema de espín sec butílico con señalamiento por flechas de correlaciones clave observadas en el COSY (azul) y en el HMBC (rojo). b) Variante de acomodo en el sistema de espín sec butílico.

- En el espectro COSY se observa la correlación entre las señales alifáticas asignadas como H15 ($\delta^1\text{H}$ 4.48 ppm) y H16 ($\delta^1\text{H}$ 4.27 ppm). El espectro ed-HSQC indica que ambas señales pertenecen a metilenos. La correlación de estas señales apunta a que el cuarto fragmento del polímero está conformado por la cadena etílica que pudiera provenir del alcohol etano-1,2-diol. El espectro HMBC muestra la correlación de H15 y H16 con C1,4, C14 y C17 ($\delta^{13}\text{C}$ 169.5 ppm) por lo tanto se afirma que dicha cadena alifática etílica une a los primeros dos sistemas de espín mencionados y a una quinta sección en el polímero a través de un carbonilo de éster, tal como lo muestra la Figura 19.

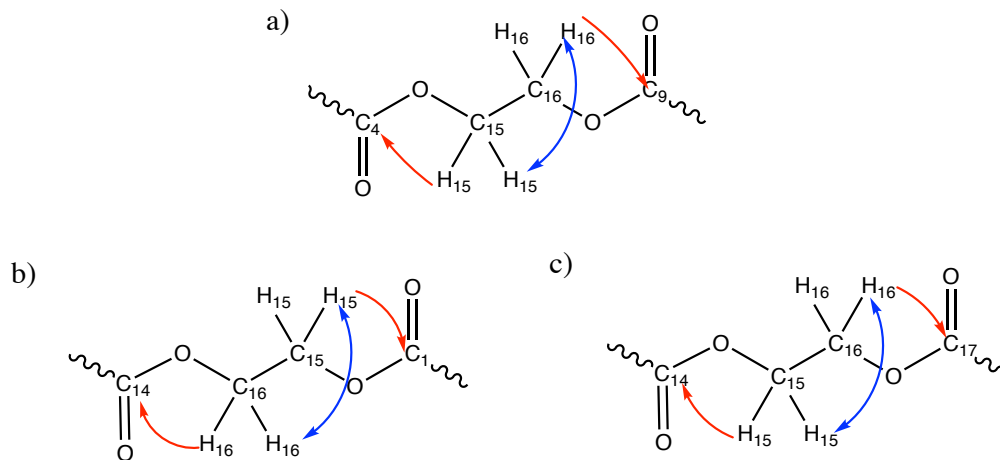


Figura 19. Sistema de espín etílico señalando con flechas las correlaciones clave observadas en los espectros COSY (azul) y HMBC (rojo). Se muestran las 3 opciones de acomodo de la cadena etílica en el polímero.

- En el espectro de RMN-¹H se observan las señales alifáticas asignadas como H20 ($\delta^1\text{H}$ 2.96 ppm), H18 ($\delta^1\text{H}$ 3.1 ppm) y H19 ($\delta^1\text{H}$ 4.55 ppm). En el espectro COSY se observa la correlación de H20 con H19 y H19 con H18. El espectro ed-HSQC indica que la señal C19 ($\delta^{13}\text{C}$ 72.3 ppm) es de un metino y que tanto C18 como C20 ($\delta^{13}\text{C}$ 37.2 y 37.5 ppm) son señales de metilenos. Esto indica que se trata de una cadena alifática propílica sustituida en el segundo carbono, el desplazamiento de C19 señala que el sustituyente debe de ser un grupo funcional que desproteja parcialmente a dicho carbono, tal como los grupos: hidroxilo, amina y halogenuro. El espectro HMBC muestra las correlaciones de H20 y H18 con los carbonilos C21 ($\delta^{13}\text{C}$ 169.9 ppm) y C17 ($\delta^{13}\text{C}$ 169.5 ppm) respectivamente. En la Figura 20 se observa el sistema de espín elucidado. Adicionalmente se ven señales en muy baja intensidad que por ejemplo en el HMBC da una correlación entre el $\delta^1\text{H}$ 2.82 ppm con C21, y al realizar un 2D-TOCSY se observa que dicho protón pertenece al mismo sistema de espín que H18, H19 y H20. Este segmento del poliéster es originario del ácido 3-hidroxisglutárico, el cual como se muestra en la Figura 20, podría presentar interacciones intramoleculares del tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos de los dos grupos carbonilos y el protón del grupo hidroxilo, dicha interacción explica el número de señales observadas (Gerken et al. 2008). Debido a que las señales de este fragmento son de muy baja intensidad se inferiere que se encuentra en muy bajas concentraciones dentro de la estructura polimérica o bien en los extremos de la cadena polimérica.

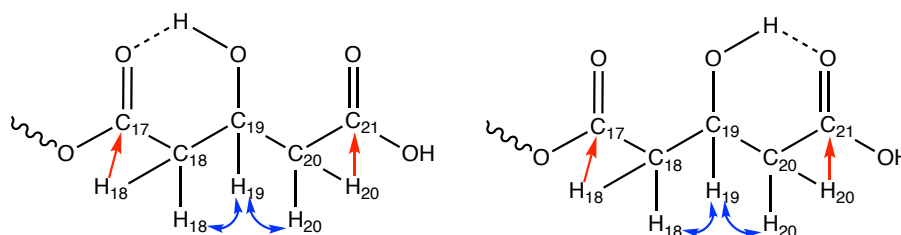


Figura 20. Sistema de espín propílico. Con flechas rojas se muestran las correlaciones clave H-C de largo alcance HMBC y en color azul las correlaciones H-H COSY.

Una vez elucidados los fragmentos del polímero y sus 5 sistemas de espín se concluyó que el polímero presente en la muestra RPI es el poliéster insaturado

copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol / 1,3-Isobenzofuranodiona / etano-1,2-diol/ 3-ácido hidropentanodioico). Esta información coincide con lo reportado por la literatura (Odián 2004) y por lo tanto es correcto afirmar que este poliéster es resultado de la condensación de los monómeros: ácido *o*-ftálico, anhídrido maléico, butano-1,3 diol, etano-1,2-diol y ácido 3-hidroxiglutarico. Dichas estructuras se observan en la Figura 21.

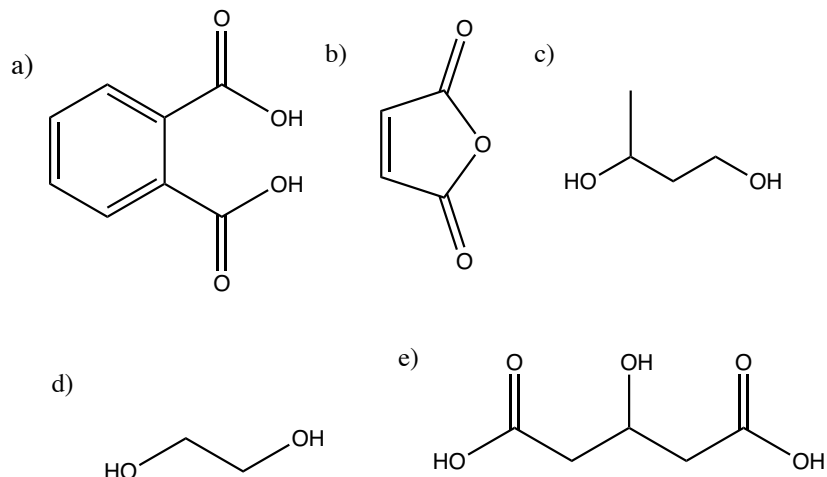


Figura 21. Posibles monómeros usados para la formación del polímero. a) Ácido *o*-ftálico, b) Anhídrido maléico, c) Butano-1,3 diol, d) Etano-1,2-diol, e) Ácido 3-hidroxiglutarico.

Para conocer la proporción en la que se encuentra cada monómero dentro del poliéster se determinó la relación de la integral de H11,11' (señales provenientes del ácido *o*-ftálico) y H2,3 (señales provenientes del anhídrido maléico) que es de 2:1.5 como se observa en la Figura 13b, por lo tanto, la relación entre los derivados del ácido *o*-ftálico y anhídrido maléico es de 4:3. La proporción del polímero proveniente de butano-1,3 diol, etano-1,2 diol y ácido 3-hidroxiglutarico no es calculable a través de la integral de las señales de la cadena alifáticas ya que existe una alta superposición con otras señales.

En la Tabla 4 se presentan los desplazamientos químicos de las señales identificadas del compuesto.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de las señales del poliéster per-copoli (2,5-Furandiona, butano-1,3 diol/1,3-Isobenzofuranodiona/ butano-1,3 diol)

Asignación	$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$	Asignación	$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$
1,4	164.6	---	12	131.3	7.54
2,3	133.7	6.89	15	62.8	4.48
5	69.7	5.29 - 5.50	16	66.8	4.27
6	64.4	4.30 - 4.42	17	169.5	---
7	68.8	3.85 - 3.95	18	37.2	3.10
8	16.5	1.28 - 1.46	19	72.3	4.55
9,14	167.0	---	20	37.6	2.96
10,13	131.4	---	21	169.9	---
11	129.1	7.73			

5.2.2 Elucidación del monómero

En esta sección se muestra la estructura química del monómero que se elucidó al final del análisis (Figura 22a), los espectros 2D-RMN: COSY (Figura 22b), superpuestos el ed-HSQC y el HMBC (Figura 22c).

Posteriormente y paso a paso se muestra cómo se realizó la elucidación de los sistemas que conforman al monómero (Figura 23 y Figura 24).

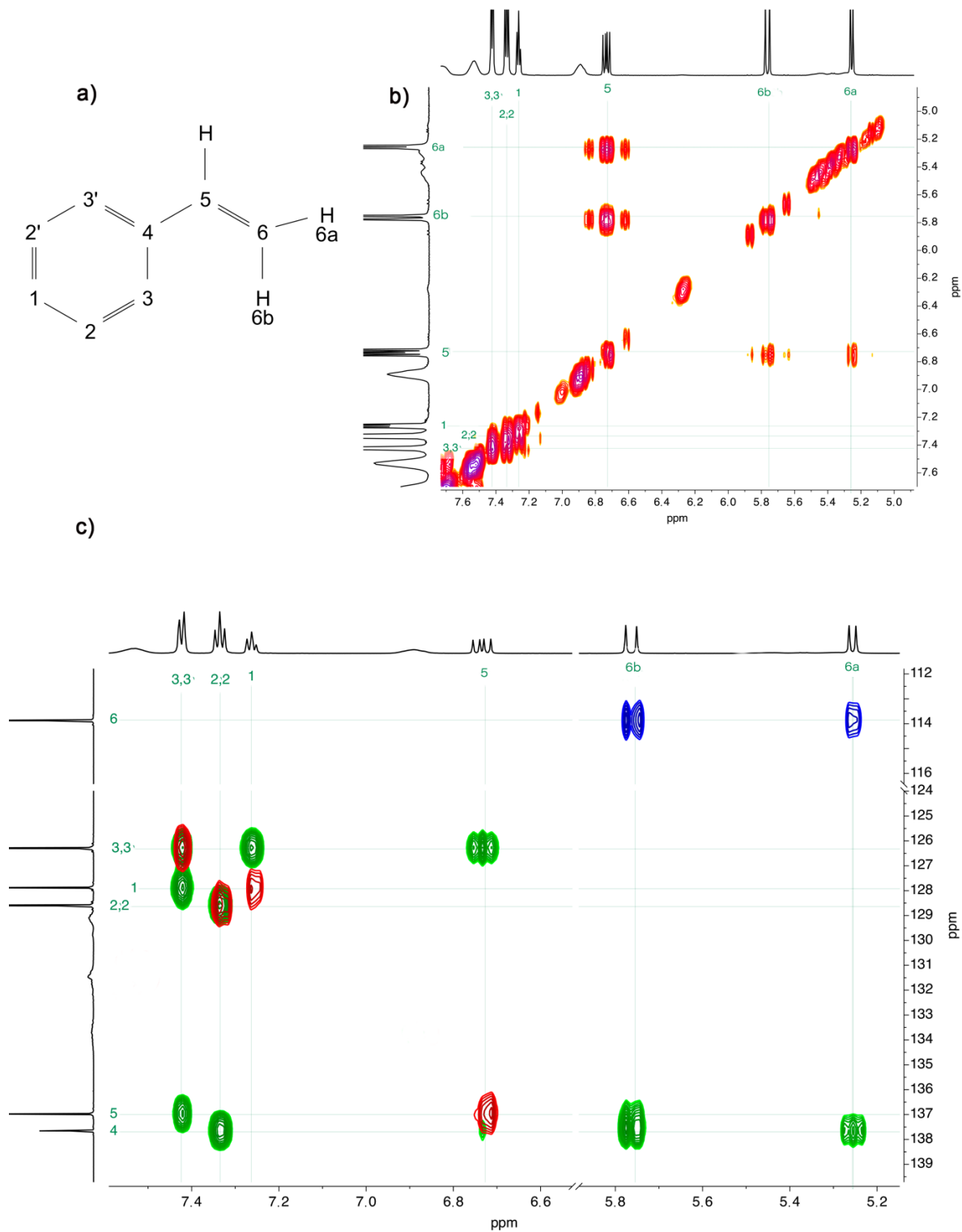


Figura 22 a) Estructura del estireno. b) Espectro COSY de la muestra RPI con ampliación de la zona 5.0-7.6 ppm. c) Espectros superpuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde) de la muestra RPI mostrando la correlación de las señales asignadas.

A continuación, se describe el proceso de elucidación del estireno:

- La elucidación del monómero comenzó con la premisa de que las señales del espectro de RMN- ^1H $\delta^1\text{H}$ 7.42, 7.34, 7.26, 6.73, 5.76 y 5.26 ppm, se atribuyen a una molécula; de peso molecular menor al del polímero.
- En el espectro de RMN- ^1H se observan señales aromáticas asignadas a H1 ($\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm), H2,2' ($\delta^1\text{H}$ 7.34 ppm) y H3,3' ($\delta^1\text{H}$ 7.42 ppm), que en el espectro HMBC muestran las correlaciones de H1 ($\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm) con C3,3' ($\delta^{13}\text{C}$ 126.3 ppm), H2,2' ($\delta^1\text{H}$ 7.34 ppm) con C2,2' ($\delta^{13}\text{C}$ 128.1 ppm) y con C4 ($\delta^{13}\text{C}$ 137.6 ppm) y H3 con C3,3', C1 ($\delta^{13}\text{C}$ 127.8 ppm) y C5 ($\delta^{13}\text{C}$ 136.9 ppm). Hasta este punto se sabe que el sistema de espín se trata de un benceno *mono-sustituido* (Figura 23).

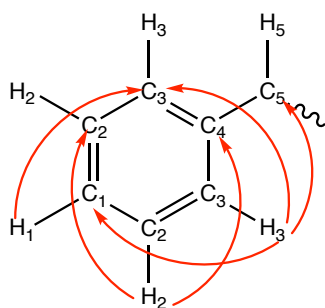


Figura 23. Sistema de espín benceno *mono-sustituido*. Con flechas se muestran las correlaciones clave H-C de largo alcance HMBC.

- En el espectro HMBC se observa la correlación entre los dobles vinílicos H6a ($\delta^1\text{H}$ 5.26 ppm) y H6b ($\delta^1\text{H}$ 5.76 ppm) con C4, el espectro de ed-HSQC muestra que las señales H6a y H6b correlaciona con C6 ($\delta^{13}\text{C}$ 113.9 ppm), lo cual indica que dichas señales pertenecen a protones geminales. En el espectro COSY se observa que tanto H6a y H6b correlacionan con el doble de dobles H5 ($\delta^1\text{H}$ 6.73 ppm). Estas últimas correlaciones se observan en la Figura 24 e indican que la molécula elucidada se trata de un benceno *mono-sustituido* por un grupo vinilo, y se confirma que la molécula es el estireno.

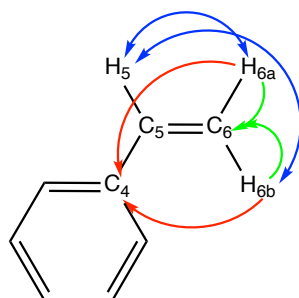


Figura 24. Fragmento conformado por el grupo vinilo señalando las correlaciones observadas en espectro COSY (azul), ed-HSQC (verde) y HMBC (rojo).

- En la Figura 25 se muestran las señales del estireno en el espectro de RMN- ^1H , en donde se indican las constantes de acoplamiento de las señales H6a y H6b. El acoplamiento de H6a con H5 es de una $J_{cis} = 11$ Hz, mientras que el acoplamiento de H6b con H5 es una $J_{trans} = 17$ Hz. No se logró medir la constante de acoplamiento de H6a con H6b debido a que esta es una J_{gem} la cual suele tener valores ~ 1 Hz. Se observa que la señal de H5 corresponde a un doble de dobles (*dd*), resultado de las dos constantes de acoplamientos J_{trans} y J_{cis} . Por lo tanto, el grupo vinílico del estireno es un sistema AMX. Por otro lado, el grupo fenilo es un sistema A_2B_2C . Por último, la integral de las señales es consistente con el número de protones en el estireno.

En la Tabla 5 se presentan los desplazamientos químicos de las señales identificadas.

Tabla 5. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del monómero estireno

Asignación	$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$ (multiplicidad, J/Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$ (multiplicidad, J/Hz)
1	127.8	7.26 (t,7.43)	4	137.6	---
2,2'	128.1	7.34 (t,7.43)	5	136.9	6.73 (dd,17,11)
3,3'	126.3	7.42 (d,7.43)	6a	113.9	5.26 (d,11)
			6b		5.76(d, 17)

t= triplete, *d*= doblete y *dd*= doble de dobles

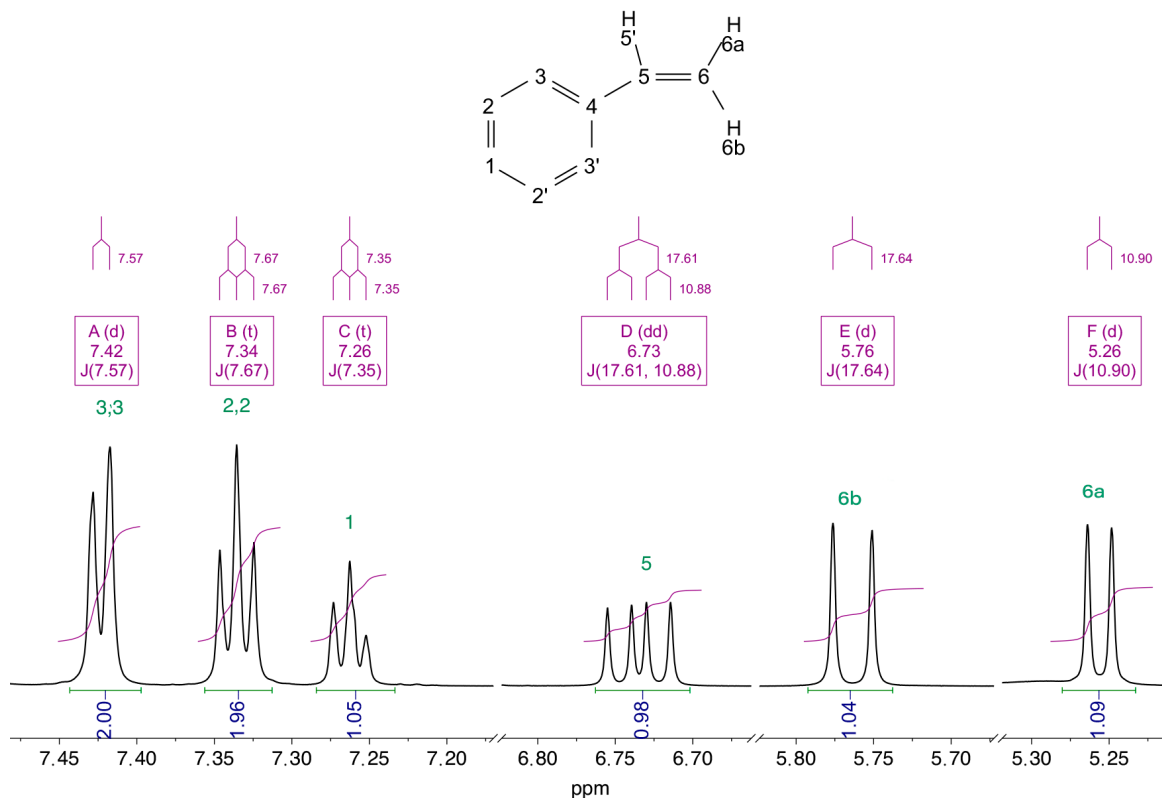


Figura 25. Ampliación del espectro de RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra RPI mostrando las señales del estireno, la integral de las señales y sus constantes de acoplamiento.

5.2.3 Identificación del plastificante

Además de las señales pertenecientes al poliéster y al monómero se observaron señales de muy baja intensidad y se plantea la presencia de un compuesto ftálico. A continuación, se describe el porqué:

- En la Figura 26a se presenta la estructura general de los ftalatos. En la Figura 26b se muestran las señales H2,2' ($\delta^1\text{H}$ 8.01 ppm) y H1,1' ($\delta^1\text{H}$ 7.88 ppm) se observan como dobles de dobles y debido a su desplazamiento químico son de origen aromático.
- El espectro de HMBC presentado en la Figura 26c muestra la correlación entre las señales H2,2' ($\delta^1\text{H}$ 8.01 ppm) y C1,1' ($\delta^{13}\text{C}$ 136.0 ppm).

No se obtuvo más información a través de los espectros debido a que el compuesto se encuentra en una concentración considerablemente menor en

comparación con el polímero y el monómero, por lo que sus señales son poco intensas o se encuentren traslapadas con otras de mayor intensidad. Sin embargo, la multiplicidad de las señales observadas y el desplazamiento químico son característicos de compuestos ftálicos. Dichos compuestos son comunes en las formulaciones de resinas poliésteres debido a que funcionan como plastificantes y se encuentran en concentraciones del 1-2% (Wypych 2012).

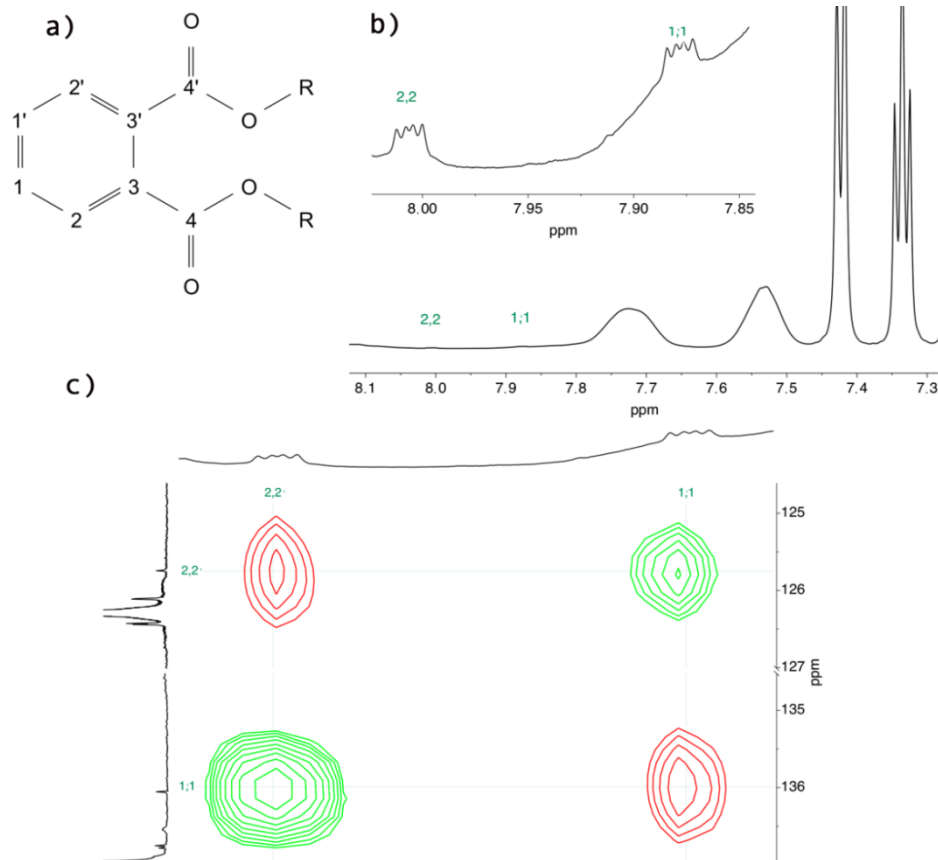


Figura 26 a) Propuesta de la estructura química del plastificante ftálico en la muestra RPI. b) Ampliación del espectro de RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃, 25 °C) en las regiones de 7.2 a 8.2 ppm y de 7.85 a 8.05 ppm. c) Espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMQC (verde) de la muestra RPI en la región aromática.

5.3 FTIR-ATR del agente curador

La Figura 27 muestra el espectro de FTIR -ATR de la muestra PMEC. Con base en la información consultada se identificaron fácilmente las señales relacionadas al peróxido de metil etil cetona; las bandas identificadas son: 3417 cm⁻¹ correspondiente al grupo hidroxilo del peróxido (-O-OH), y el conjunto [2984-2844]

cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de metilos y metilenos ($\nu_s \text{C-H}$ y $\nu_{as} \text{C-H}$).

Por otro lado, se observan bandas que no concuerdan con ninguno de los compuestos mencionados en la hoja de seguridad: 3075 cm^{-1} que corresponde a estiramientos de un núcleo aromático (C-H_{arom}), 1722 cm^{-1} al estiramiento de un grupo carbonilo ($-\text{CO}-$), las bandas 1282 cm^{-1} y 1124 cm^{-1} propias de ν_s y ν_{as} carbono oxígeno (C-O) y la banda 744 cm^{-1} que podría confirmar al núcleo aromático (Nakanishi and H. Solomon 1977). Estas señales serán asignadas puntualmente a diversos compuestos en la sección 0.

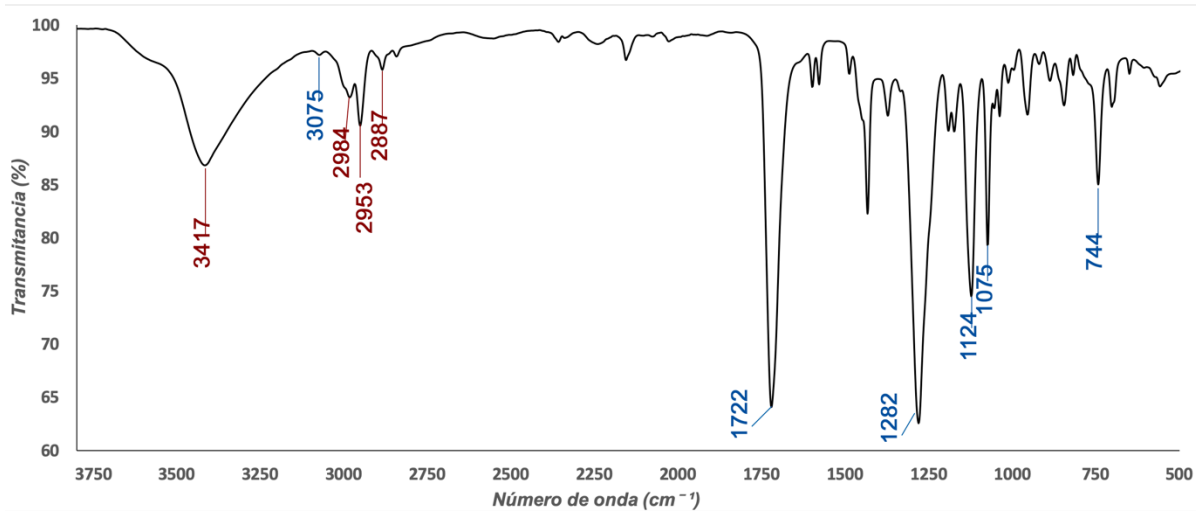


Figura 27. Espectro FTIR - ATR de la muestra PMEC. Se indican en rojo las señales atribuidas al peróxido de metil etil cetona y en azul las señales que no concuerdan con algún compuesto reportado en la hoja de seguridad.

5.4 RMN del agente curador

El espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de la muestra PMEC se presenta en la Figura 28, se observan señales finas, la mayor parte entre 0.8 y 2.0 ppm lo cual denota que pertenecen a protones alifáticos. Por otro lado, también se observa la presencia de tres protones de grupos hidroxilo ($\delta^1\text{H}$ 9.40, 8.52, 2.58 ppm), protones de origen aromático ($\delta^1\text{H}$ 7.72, 7.54 ppm) y un protón que podría corresponder con un ácido carboxílico ($\delta^1\text{H}$ 9.66 ppm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

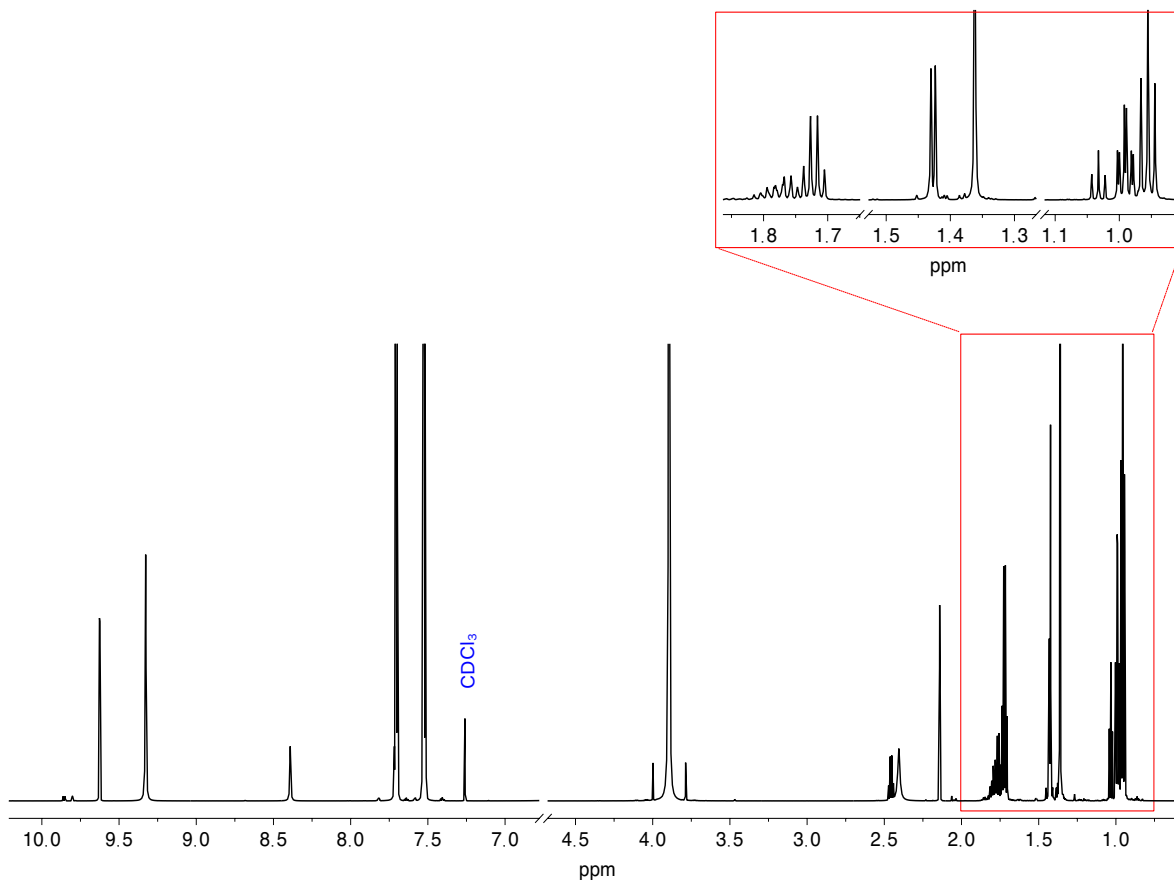


Figura 28. Espectro de RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra PMEC-2 con ampliación de la zona 0.9-1.9 ppm.

En la Figura 29 se muestran los espectros de RMN- ^1H de las muestras PMEC-1 (Figura 29a) y PMEC-2 (Figura 29b). En ellos se observa que presentan las mismas señales y con intensidad equiparable a excepción de las señales ($\delta^1\text{H}$ 2.16, 2.47 y 1.05 ppm), lo que indica que la mayoría de los compuestos presentes en ambas muestras son los mismos y en concentración similar, a excepción del que contiene las tres señales mencionadas.

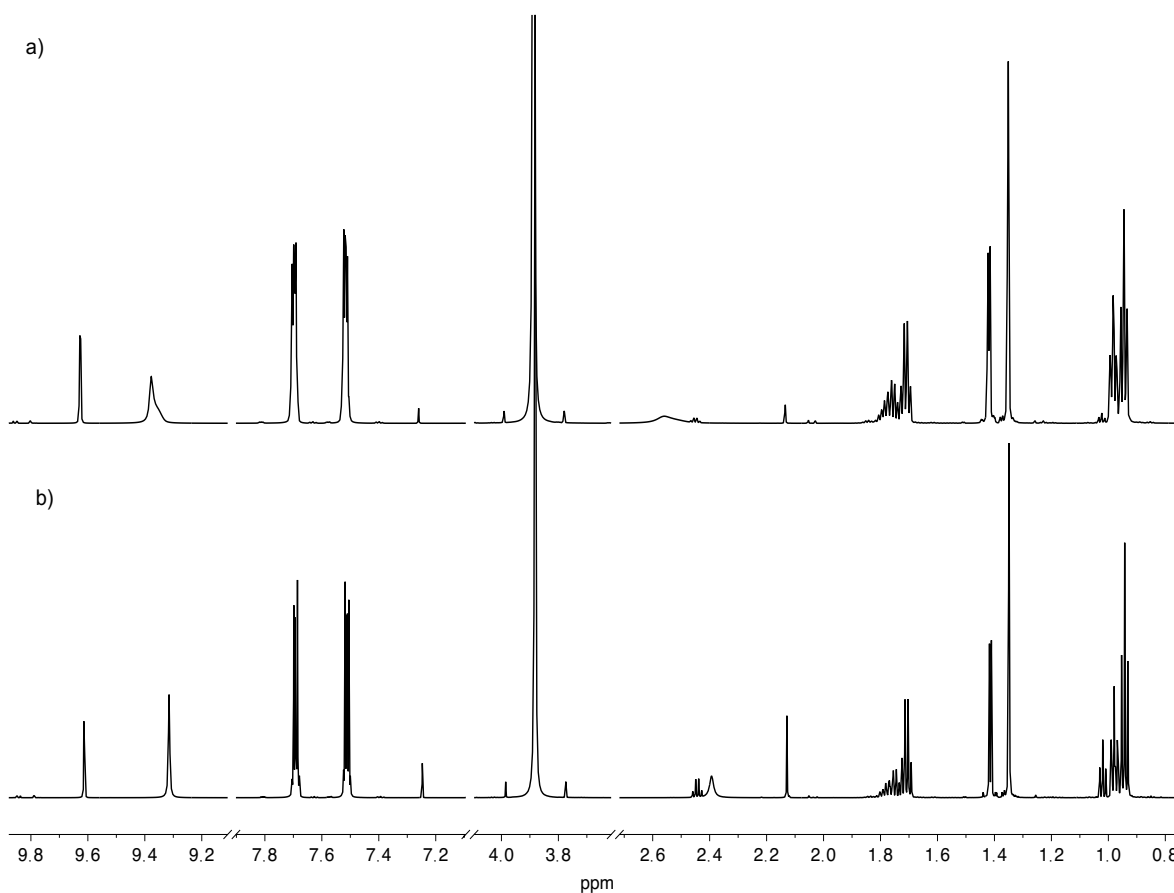


Figura 29. Espectros de RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra: a) P MEC-1 y b) P MEC-2.

La Figura 30 corresponde al espectro de RMN- ^{13}C de la muestra P MEC, se observa una señal en 168.5 ppm que corresponde a un carbonilo de éster, otras señales en la región de carbonos aromáticos y carbonos insaturados ($\delta^{13}\text{C}$ 131.9, 131.3, 128.9, 113.2, 112.4 ppm), y señales que pertenecen a carbonos alifáticos (26.5, 26.4, 26.1, 17.7, 17.6, 17.4, 8.37, 8.36, 8.3 ppm).

La identificación de las moléculas en la mezcla de la muestra P MEC fue a través de los diferentes sistemas de espín observados en el espectro COSY.

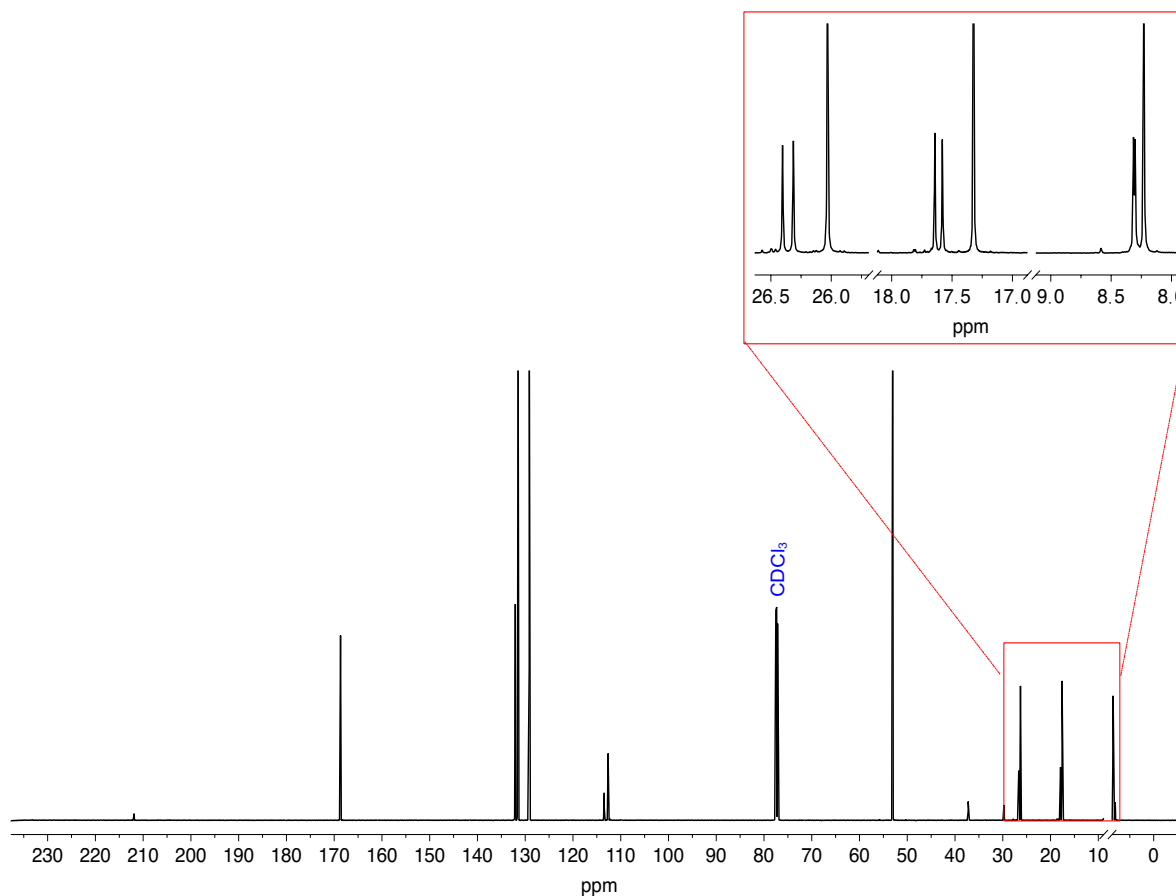


Figura 30. Espectro de RMN- ^{13}C (175 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de la muestra RPI con ampliación a las señales de la zona 8.0-26.5 ppm.

5.4.1 Elucidación de ftalato de dimetilo

En esta sección se muestra: la estructura química del ftalato de dimetilo (Figura 31a), los espectros de 2D-RMN COSY (Figura 31b) y superpuestos el ed-HSQC y HMBC (Figura 31c).

Posteriormente y paso a paso se muestra cómo se realizó la elucidación.

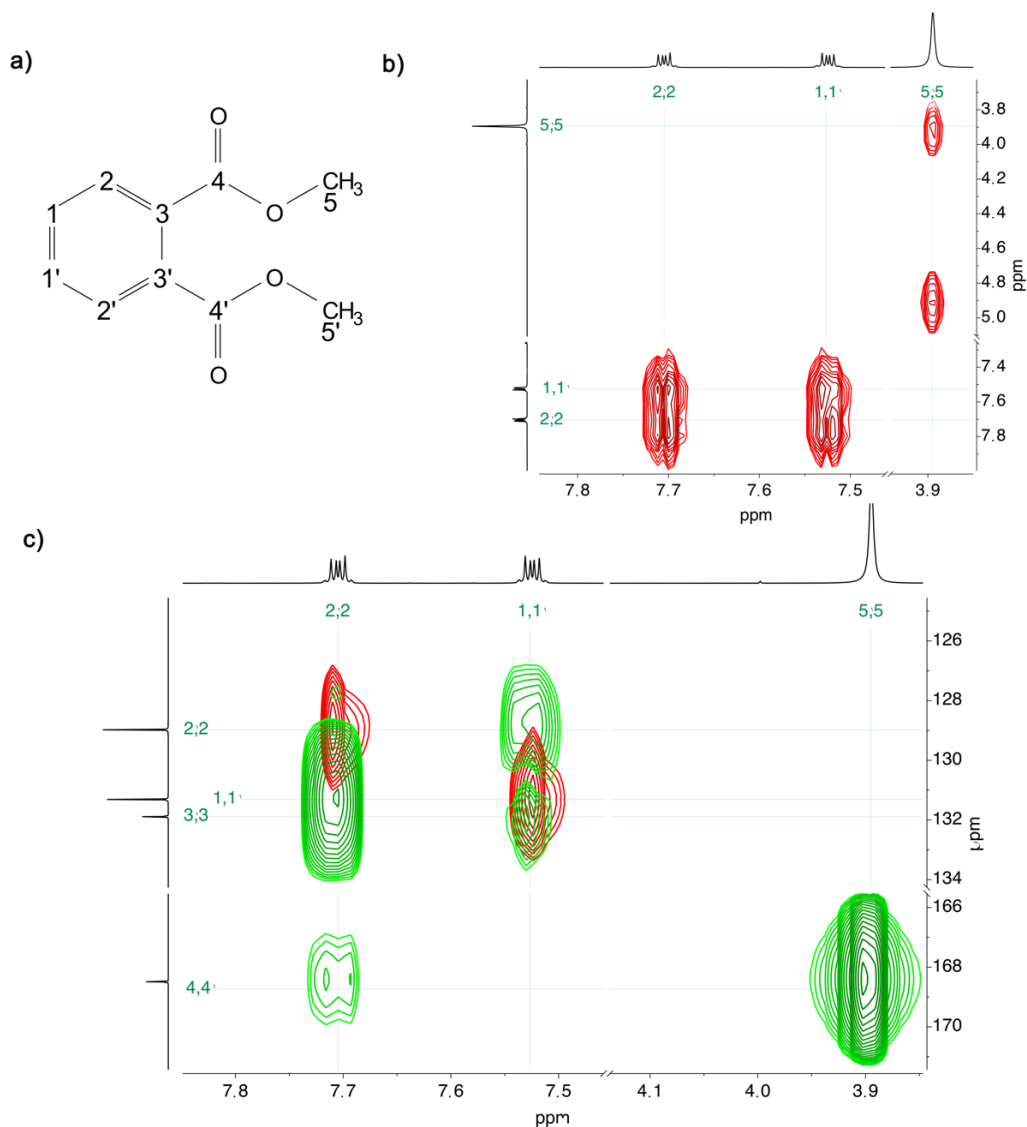


Figura 31. a) Estructura química del ftalato de dimetil. b) Espectro COSY de la muestra PMEC con ampliación de la zona 4.0 -8.0 ppm. c) Espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde) mostrando la correlación de las señales asignadas.

A continuación, se describe el proceso de elucidación:

- En el espectro COSY se observa que H1,1' ($\delta^1\text{H}$ 7.53 ppm) que correlaciona recíprocamente con H2,2' ($\delta^1\text{H}$ 7.71 ppm).
- En el espectro HMBC de la Figura 32 se observa la correlación de H1,1' con C2,2' ($\delta^{13}\text{C}$ 129.0 ppm) y los carbonos cuaternarios C3,3' ($\delta^{13}\text{C}$ 131.9 ppm). Esta información indica que este pequeño sistema de espín forma parte de un sistema aromático *orto* – *di*-sustituido.

- Otro aspecto que refuerza que se trata de un sistema *orto*-disustituido es que los protones son dobles de dobles, esto se debe a que a pesar de que H1 es químicamente equivalente a H1' no lo es magnéticamente, esto significa que H1 está acoplado con H2 mediante una $J_{orto} = 5.71$ Hz y con H2' mediante una $J_{meta} = 3.3$ Hz, dando un total de dos dobletes y lo mismo sucede con H2. Este comportamiento es representativo de sistemas *orto*- disustituidos simétricos.

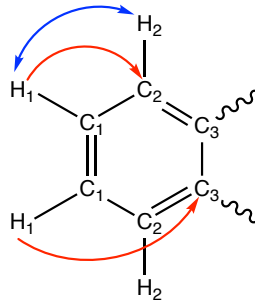


Figura 32. Fragmento conformado por sistema *orto*-disustituido señalando las correlaciones clave observadas en espectro COSY (azul) y HMBC (rojo).

- En el espectro HMBC se observa que la señal H2,2' presenta una correlación con los carbonilos de éster C4,4' ($\delta^{13}C$ 168.5 ppm). Hasta este punto se sabe que es un sistema aromático simétrico se encuentra *orto* - disustituido por carbonilos de éster y que por lo tanto es un ftalato. Además, se observa que la señal del singulete H5,5' (δ^1H 3.89 ppm) correlaciona con los carbonos cuaternarios C4,4'. Estas últimas correlaciones se muestran en la Figura 33.

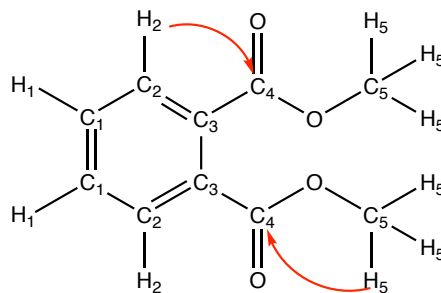


Figura 33. Estructura química de ftalato de dimetilo señalando con flechas las correlaciones clave H-C de largo alcance observadas en espectro HMBC.

En conclusión, la molécula elucidada es el ftalato de dimetilo. Su presencia se atribuye a su propiedad estabilizante en la mezcla volátil de peróxidos de metil etil

cetona. Esto también explica la intensidad de las señales puesto que se encuentra en proporciones mayores que a las de los peróxidos.

En la Tabla 6 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 6. Desplazamientos químicos, multiplicidad y valores de constantes de acoplamiento correspondientes al ftalato de dimetilo.

Asignación	δ 13C/ ppm	δ 1H/ ppm (multiplicidad, J/Hz)	Asignación	δ 13C/ ppm	δ 1H/ppm (multiplicidad/J/Hz)
1,1'	131.3	7.53 (dd,7.51,3.3)	4,4'	168.5	---
2,2'	129.0	7.71 (dd,7.51,3.3)	5,5'	52.9	3.89 (s)
3,3'	131.9	---			

s= singulete y dd= doble de dobles

5.4.2 Identificación de metil etil cetona

En la Figura 34a se ilustra la estructura química de la butanona, en la Figura 34b se muestra el espectro COSY y en la Figura 34c los espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde). Posteriormente se describe el proceso de elucidación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

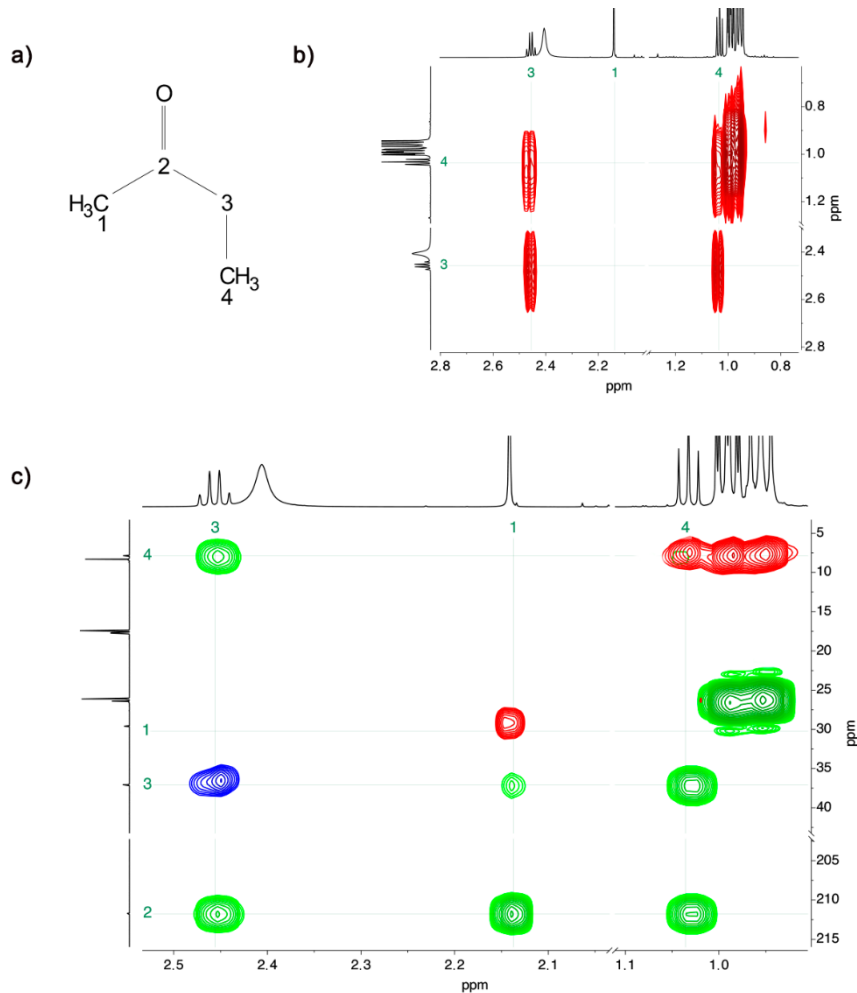


Figura 34. a) Estructura química de la butanona b) Ampliación del espectro COSY de la muestra PMEC en la zona de 1.0-2.5 ppm c) Espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde) mostrando la correlación de las señales asignadas.

- En el espectro COSY se identificó un sistema de espín conformado por el triplete H4 ($\delta^1\text{H}$ 1.05 ppm) que correlaciona con el cuadruplete H3 ($\delta^1\text{H}$ 2.47 ppm), como se observa en el espectro de HSQC la señal H3 corresponde a protón de metileno y H4 a un metilo. Por lo tanto, se sabe este sistema de espín es un grupo etilo. También se observa un segundo sistema de espín conformado únicamente por la señal H1 ($\delta^1\text{H}$ 2.16 ppm). El espectro HSQC indica que se trata de un protón de metilo.
- En el espectro de HMBC se observa una intensa correlación de H1, H3 y H4 con el carbono cuaternario C2 ($\delta^{13}\text{C}$ 211.6 ppm). Esto nos indica que tanto el

metilo como el etilo están unidos a través de C2, el desplazamiento químico de C2 indica que es un carbonilo, lo cual podría indicar que se trata de la butanona. Estas correlaciones se señalan en la Figura 35.

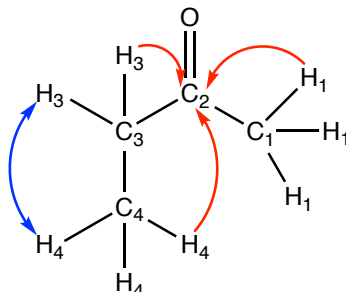


Figura 35. Estructura química de la butanona señalando las correlaciones observadas en COSY (azul) y HMBC (rojo).

La presencia de la butanona se atribuye a que es el reactivo principal para la elaboración de la mezcla de peróxidos de metil etil cetona y por lo tanto es natural que se encuentre a muy bajas concentraciones.

En la Tabla 7 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 7. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento de la butanona.

Asignación	δ 13C/ ppm	δ 1H/ ppm (multiplicidad, J/Hz)	Asignación	δ 13C/ ppm	δ 1H/ ppm (multiplicidad, J/Hz)
1	29.5	2.16 (s)	3	36.9	2.47 (c,7.36)
2	211.6	---	4	7.8	1.05 (t,7.34)

s= singulete, c=cuadruplete, t=triplete

5.4.3 Identificación de los peróxidos de metil etil cetona

En el espectro de RMN-¹H se observa que hay señales de los peróxidos traslapadas. En el espectro 2D-DOSY (Figura 36) se diferenciaron en la dimensión de difusión, quedando dos grupos de señales con coeficientes de difusión de $10^{-8.942}m^2s^{-1}$ y de $10^{-8.785}m^2s^{-1}$. Las señales (δ^1H 1.71, 1.36 y 0.96 ppm) asignadas al peróxido A con menor coeficiente de difusión y por tanto mayor peso

molecular y las señales ($\delta^1\text{H}$ 1.79, 1.77, 1.42, 1.43, 1.02 y 0.99 ppm) del peróxido B con mayor coeficiente de difusión y por tanto menor peso molecular.

Para conocer la masa molecular aproximada de los peróxidos A y B se usó la relación del coeficiente de difusión y el peso molecular (Ecuación 1) considerando que para moléculas pequeñas r_h y MM^3 son muy similares. Se usó como compuesto referencia al ftalato de dimetilo ya que es un compuesto confirmado en la muestra del cual se conoce el coeficiente de difusión y su peso molecular. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8

$$M^3 = \frac{D_{ref}}{D} M_{ref}^3$$

Ecuación 1. Relación del coeficiente de difusión y peso molecular

Tabla 8. Valores de coeficiente de difusión y peso molecular calculados para el peróxido A y B a partir de los valores conocidos del ftalato de dimetilo.

Compuesto	Coficiente de Difusión $D/10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	peso molecular (g/mol)
Ftalato de dimetilo (ref)	$10^{-8.744}$	194.18 *
Peróxido A	$10^{-8.942}$	226.05 **
Peróxido B	$10^{-8.785}$	200.38 **

* Referencia, ** Estimada

Con el conocimiento de la relación de tamaños, masas molares y de qué señales tienen el mismo coeficiente de difusión se procedió a identificar los peróxidos A y B:

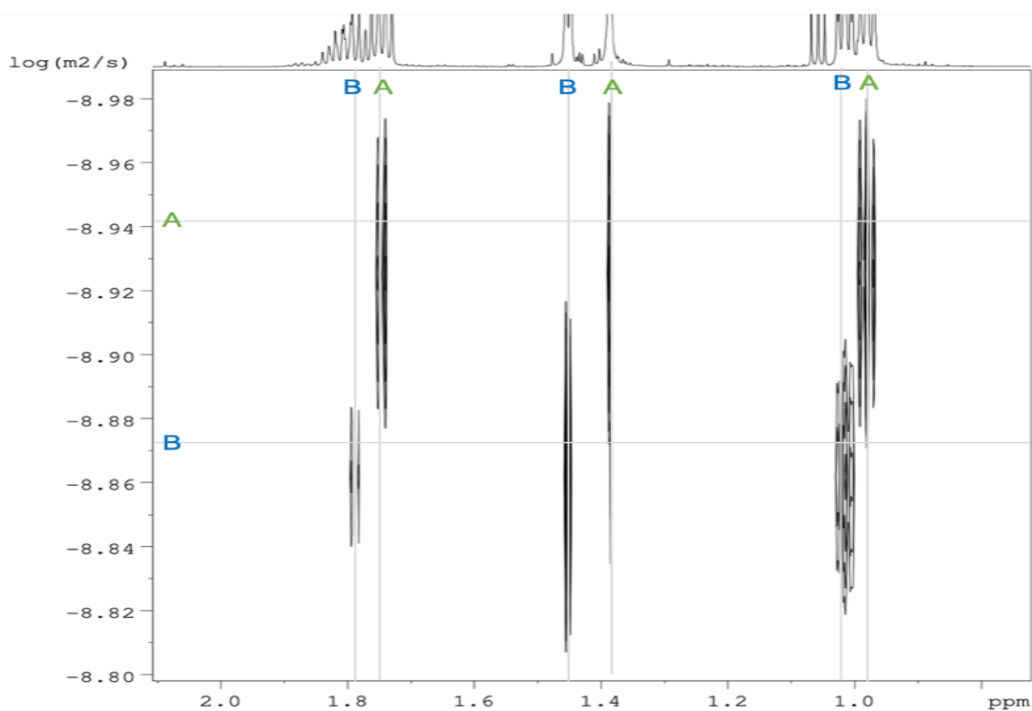


Figura 36. Ampliación del espectro 2D-DOSY de la muestra PMEC con señales asignadas a los peróxidos A y B.

5.4.3.1 Elucidación del peróxido A

En la Figura 37a se ilustra la estructura química del trímero de peróxido de metil etil cetona, en la Figura 37b se muestra la ampliación del espectro de RMN-¹H de 0.9 -1.8 ppm, en la Figura 37c el espectro COSY y en la Figura 37d los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

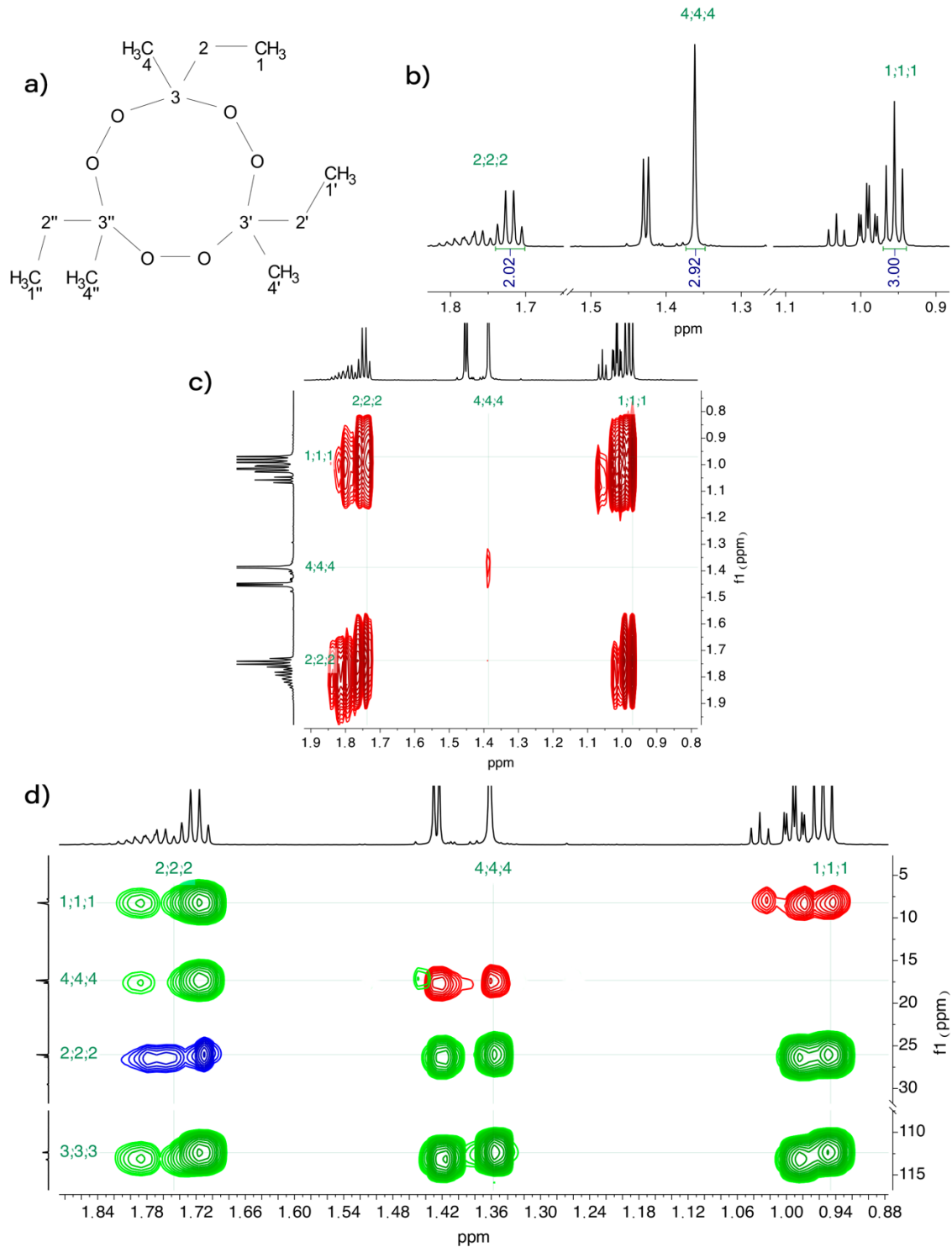


Figura 37. a) Estructura química del trómero de peróxido de metil etil cetona. b) Ampliación del espectro de RMN- ^1H (0.9-1.8 ppm) de la muestra PEMC. c) Ampliación del espectro COSY (0.8-1.9 ppm). d) Espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde). En los espectros están las señales asignadas.

A continuación, se describe el proceso de elucidación del trímero del peróxido de metil etil cetona:

- En el espectro RMN-¹H se observan las señales alifáticas H1 ($\delta^1\text{H}$ 0.96 ppm):H2 ($\delta^1\text{H}$ 1.71 ppm):H4 ($\delta^1\text{H}$ 1.36 ppm) tienen una relación de integral de 3.0:2.0:2.9, por lo que se espera que el total de protones del peróxido A sea múltiplo de 8 ($^1\text{H}_{\text{TOTAL}}=n8$).
- En el espectro COSY se observa la correlación entre el cuadruplete H2 ($\delta^1\text{H}$ 1.71 ppm) con el triplete H1 ($\delta^1\text{H}$ 0.96 ppm). El espectro ed-HSQC muestra que las señales de H1 y H4 son protones de metilos y las de H2 de metilenos.
- El espectro HMBC muestra que H1 ($\delta^1\text{H}$ 0.96 ppm), correlaciona con C2 ($\delta^{13}\text{C}$ 26.1 ppm) y con el carbono cuaternario C3 ($\delta^{13}\text{C}$ 112.4 ppm). A la vez, se observan correlaciones entre H2 ($\delta^1\text{H}$ 1.71 ppm) y los carbonos C1 ($\delta^{13}\text{C}$ 8.29 ppm), C3 ($\delta^{13}\text{C}$ 112.4 ppm) y C4 ($\delta^{13}\text{C}$ 17.5 ppm.) Adicionalmente se observan las correlaciones de H4 ($\delta^1\text{H}$ 1.43 ppm) con el carbono cuaternario C3. Con esta información se sabe que esta molécula está compuesta por una cadena alifática butilo disustituida en C3, que debido a su desplazamiento químico se considera la presencia de grupos electroattractores. Con base en la información de la hoja de seguridad, las correlaciones y las integrales de las señales, se consideró que dichos grupos son peróxidos, los cuales unen a 3 cadenas butílicas mediante el carbono C3. Por lo tanto, la molécula es el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxonona mejor conocido como trímero de peróxido de metil etil cetona. En la Figura 38 se señalan todas las correlaciones mencionadas.

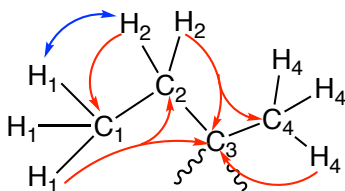


Figura 38. Fragmento conformado por cadena butílica señalando las correlaciones observadas en espectro COSY (azul), HMBC (rojo).

La Tabla 9 muestra la información los desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento de las señales identificadas.

Tabla 9. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del trímero del peróxido de metil etil cetona.

Asignación	$\delta^{13}\text{C}/$ ppm	$\delta^1\text{H}/$ ppm (multiplicidad, J/Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}/$ ppm	$\delta^1\text{H}/$ ppm (multiplicidad, J/Hz)
1	8.29	0.96 (s)	3	112.4	---
2	26.1	1.71 (c,7.52)	4	17.5	1.36 (t,7.55)

s= singulete, *t*= triplete, *c*= cuadruplete

5.4.3.2 Elucidación del peróxido B

En la Figura 39a se ilustra la estructura química del dímero asimétrico de peróxido de metil etil cetona, en la Figura 39b se muestra la ampliación del espectro de RMN-¹H en la región 0.9-1.8 ppm con las señales asignadas al compuesto. En la Figura 39c se muestra una ampliación del espectro COSY y en la Figura 39d los espectros sobrepuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

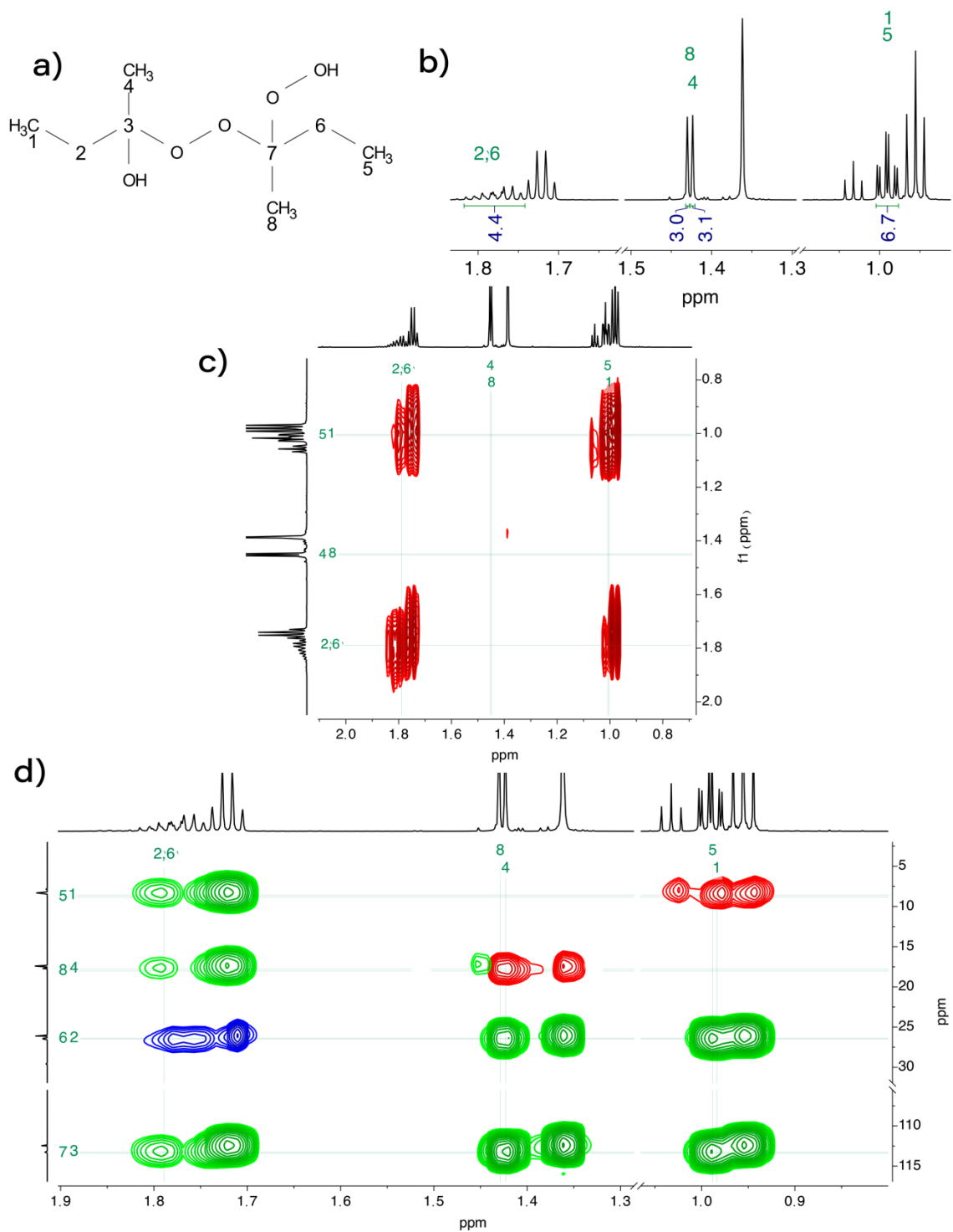


Figura 39. a) Estructura química del monómero de peróxido de metil etil cetona, b) Ampliación del espectro RMN- ^1H de muestra PMEC en la región de 0.9-1.8 ppm. c) Ampliación del espectro COSY c) Espectros superpuestos ed-HSQC (azul - rojo) y HMBC (verde).

A continuación, se describe el proceso de elucidación:

- La identificación se hizo a partir de las señales que en espectro 2D-DOSY ($\delta^1\text{H}$ 1.79, 1.77, 1.42, 1.43, 1.00 y 0.99 ppm) tienen el mismo coeficiente de difusión.
- En el espectro RMN- ^1H observan las señales alifáticas asignadas como H1 ($\delta^1\text{H}$ 0.99 ppm), H2 ($\delta^1\text{H}$ 1.71 ppm), H4 ($\delta^1\text{H}$ 1.42 ppm), H5 ($\delta^1\text{H}$ 1.00 ppm), H6 ($\delta^1\text{H}$ 1.79 ppm), y H8 ($\delta^1\text{H}$ 1.43 ppm). Las señales de los protones H2,6 son cuadrupeles traslapados, esto también sucede con los tripletes H1 y H5, y los singuletes H4 y H8. La relación de integrales H8:H4:H5+H1:H2+H6 es de 3:3:6.7:4.4. Por lo tanto, la estructura del peróxido B tiene un total de 16 protones o bien un múltiplo de esto.
- En el espectro COSY se observa la correlación entre H1 y H5 con los respectivos H2 y H6. En el espectro ed-HSQC se identificó a H1 ($\delta^1\text{H}$ 0.99 ppm), H5 ($\delta^1\text{H}$ 1.0 ppm), H4 ($\delta^1\text{H}$ 1.42 ppm) y H8 ($\delta^1\text{H}$ 1.43 ppm) como metilos, y H2 ($\delta^1\text{H}$ 1.77 ppm) y H6 ($\delta^1\text{H}$ 1.79 ppm) como metilenos.
- El espectro HMBC muestra la correlación de los tripletes H1 y H5 con los carbonos C2 y C6, respectivamente. Los protones H4 y H8, también correlacionan con C2 y C6 además también tienen correlación con C3 ($\delta^{13}\text{C}$ 113.3 ppm) y C7 ($\delta^{13}\text{C}$ 113.4 ppm). Por último, se observa la correlación de H2 y H6 con C3 ($\delta^{13}\text{C}$ 113.3 ppm) y C7 ($\delta^{13}\text{C}$ 113.4 ppm). Lo anterior describe dos sistemas de espín conformados por cadenas alifáticas butílicas disustituidas en los carbonos cuaternarios C3 y C7. De acuerdo con los desplazamientos químicos de estos carbonos, se planteó que los dos sustituyentes tienen efecto de desprotección. En la Figura 40 se señalan las correlaciones mencionadas.

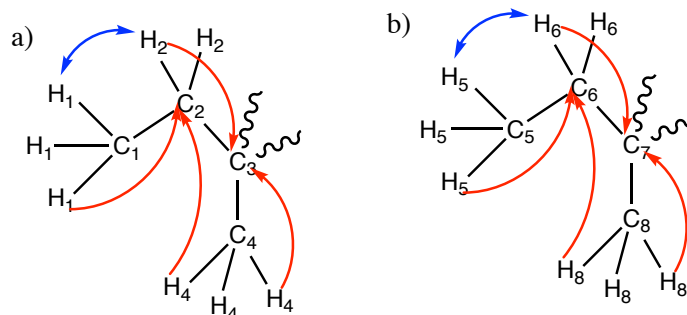


Figura 40. Fragmentos elucidados señalando las correlaciones observadas en espectro COSY (azul), ed-HSQC (verde) y HMBC (rojo).

- De acuerdo con lo observado en la hoja de seguridad, se esperaba que uno de los grupos fuera un hidroperóxido y el otro un peróxido que uniera ambas cadenas. Sin embargo, esto implica una simetría C_{2v} de la molécula y por lo tanto las señales de H1 y H5 se verían como una sola señal triplete, y no dos tripletes, debido a que serían equivalentes química y magnéticamente, por lo tanto, el compuesto elucidado es distinto al propuesto por el fabricante.
- La propuesta es que el peróxido sea quien unas ambas cadenas, que el segundo sustituyente de C7 sea un hidroperóxido y que el segundo sustituyente de C3 sea diferente al de C7; lo cual provoque que C3 y C7 no sean equivalentes y por lo tanto, se propone el grupo funcional hidroxilo. Se concluye que el peróxido B es el 2-hidroperoxi-2-((hidroxiperoxybut-2-il)peroxi)butano. En la Tabla 10 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 10. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del peróxido de dímero de peróxido de metil etil cetona

Asignación	δ $^{13}\text{C}/$ ppm	δ $^1\text{H}/$ (multiplicidad, J/Hz)	ppm	Asignación	δ $^{13}\text{C}/$ ppm	δ $^1\text{H}/$ (multiplicidad, J/Hz)	ppm
1	8.6	0.99 (t, 7.53)		5	8.8	1.0 (t, 7.52)	
2	26.4	1.77 (c, --)		6	26.5	1.79 (c, --)	
3	113.3	---		7	113.4	----	
4	17.78	1.42 (s)		8	18.0	1.43 (s)	

s= singulete, t= triplete, c= cuadruplete

Una vez que se elucidó al dímero asimétrico y al trímero del peróxido de metil etil cetona como los peróxidos A y B respectivamente, se hizo la comparación de las masas reales de los peróxidos y la masa estimada previamente mediante la relación entre el coeficiente de difusión y la peso molecular. En la Tabla 11 se observa que el valor de la masa estimada tiene un porcentaje de error menor al 15 %, lo cual es muy aceptable al solo tener un compuesto de referencia. Posteriormente, y aunque la muestra estaba envejecida, se decidió realizar EM-Dart para confirmar los pesos moleculares de los peróxidos. (Socha et al. 2010)

Tabla 11. Comparación de masa estimada y masa real de los peróxidos A y B.

Compuesto	Nombre	Masa estimada (g/mol)	Masa real (g/mol)	% error
Peróxido A	Trímero del peróxido de metil etil cetona	226.05	264.16	14.42%
Peróxido B	Dímero asimétrico del peróxido de metil etil cetona	200.38	194.12	3.22%

5.5 DART – EM de agente curador

En la Figura 41 se muestra el espectro de masa de la muestra P MEC donde se han marcado los picos de mayor intensidad (163, 164, 195 y 265 m/z). Las señales 195 y 265 m/z corresponden a los iones moleculares protonados $[(M+H)+1]^+$ de los compuestos: dímero asimétrico y trímero de peróxido de metil etil cetona, respectivamente. Esto confirma la presencia de estos compuestos dentro de la muestra P MEC. A su vez, la señal 195 m/z también se atribuye al ion M^{*+} del ftalato de dimetilo.

No se identificó el origen de los picos 163 y 164 m/z ; sin embargo, se atribuyen a el ftalato de dimetilo debido a que su valor coincide con su peso molecular menos un $-OCH_3$, resultado del envejecimiento o deterioro de la muestra.

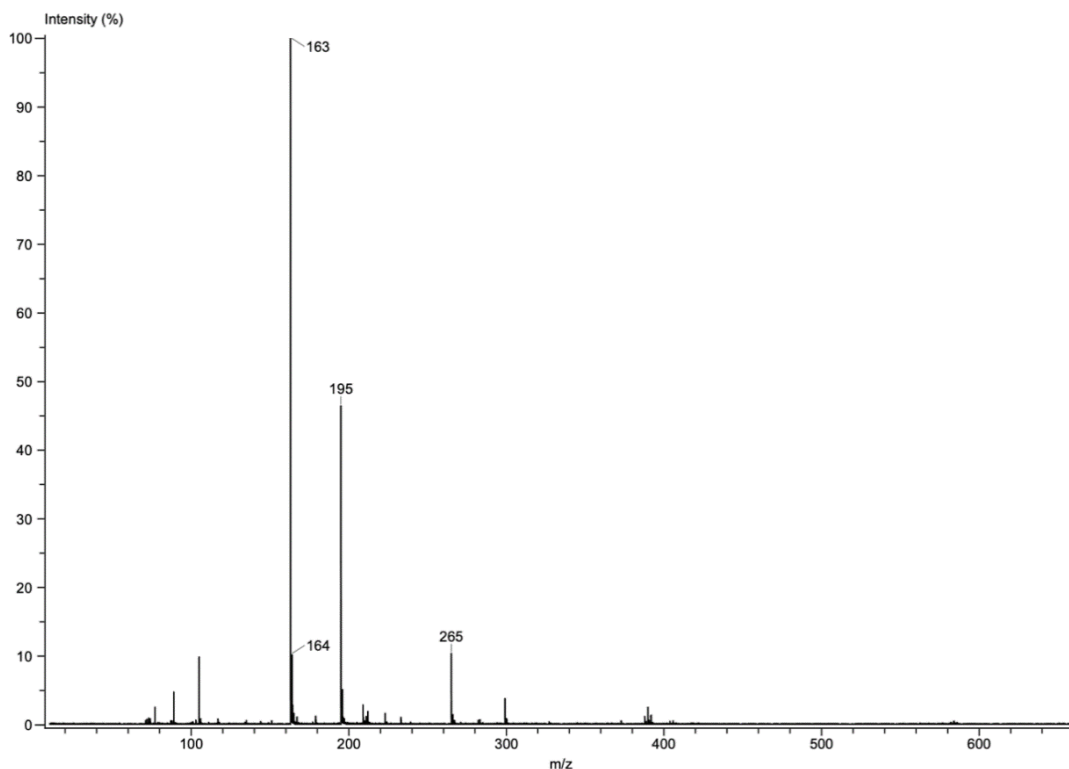


Figura 41. Espectro de masas de la muestra PMEC (EM-DART, 19.8 eV).

5.6 Asignación de señales en espectros FTIR-ATR

5.6.1 Resina poliéster

Una vez identificando y confirmados los compuestos orgánicos que componen la mezcla RPI a través de los espectros de RMN-¹H, en el espectro FTIR-ATR se confirmaron las señales asignadas al poliéster insaturado y al monómero estireno (Figura 42 en rojo y azul respectivamente). Las asignaciones se hicieron con tablas de frecuencias fundamentales y con espectros de poliésteres similares. También fueron asignadas las señales del monómero estireno, esta asignación se realizó con la comparación de los espectros BR018335 y NIDA10290 reportados en la base de datos Scifinderⁿ y con tablas de frecuencias fundamentales. En la Tabla 12 se reporta con más detalle estas asignaciones.

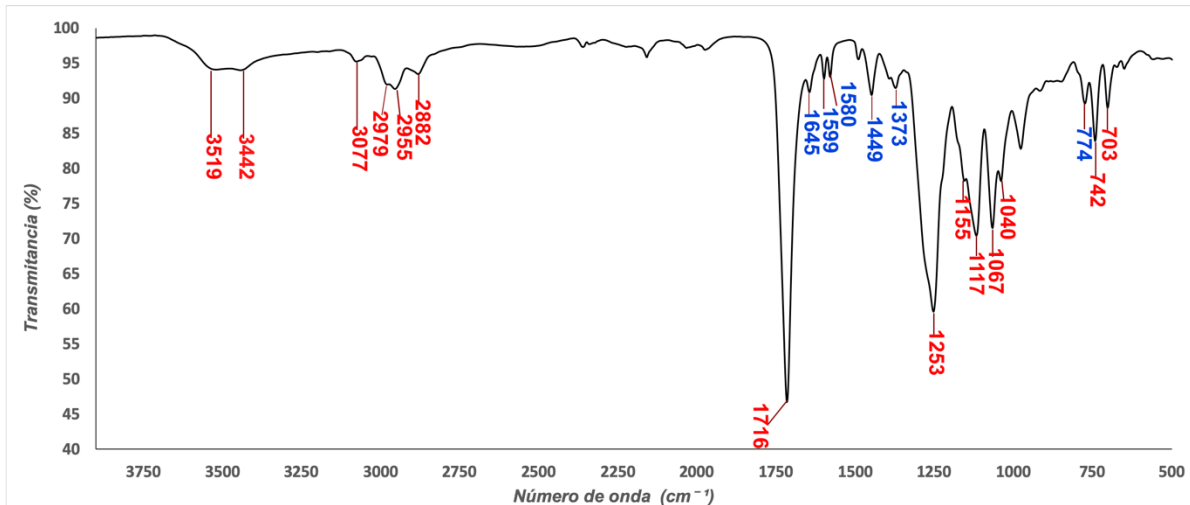


Figura 42. Espectro FTIR-ATR de la muestra RPI con las señales asignadas(rojo) al poliéster copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol / 1,3-Isobenzofuranodiona / etano-1,2-diol/ 3-ácido hidropentanodioico) y las señales asignadas al monómero estireno (azul).

Tabla 12. Bandas identificadas, apariencia de las señales y asignación de grupos funcionales al poliéster insaturado poliéster copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol / 1,3-Isobenzofuranodiona / etano-1,2-diol/ 3-ácido hidropentanodioico) y al monómero estireno

Banda (cm-1)	Apariencia	Asignación
3519 y 3442	Señales anchas de baja intensidad	v O-H alcohol primario
3077	Señal de baja intensidad	Estiramiento simétrico v C-H aromático
2979-2882	Conjunto de señales de baja intensidad	Vibraciones de estiramiento simétrico (vs) y asimétrico (vas) C-H de metilos y metilenos
1716	Señal intensa y ancha	Estiramiento simétrico (vs) C=O de éster aromático (Ar-CO-O-)
1645	Señal de baja intensidad	v C=C de terminación vinílica
1599-1580	Par de señales de intensidad baja	v C=C Núcleo fenílico
1253	Señal intensa y ancha	Estiramiento asimétrico (vs) C-O
1155-1040	4 señales intensas y finas	Estiramiento simétrico (vas) C-O
774 y 703	3 señales finas de mediana intensidad	Balanceo de hidrógenos del anillo aromático fuera del plano
742	Señal fina y de intensidad baja	Balanceo en el plano de C-H de los grupos metilenos de -(CH ₂) ₄ -O-

5.6.2 Agente curador PMEC

Una vez identificando y confirmados los compuestos orgánicos que componen la mezcla PEMC a través de los espectros de RMN-¹H, en el espectro FTIR-ATR se

confirmaron las señales asignadas a la mezcla de peróxidos del trímero y dímero asimétrico de peróxido de metil etil cetona y al ftalato de dimetilo (Figura 43 en rojo y azul respectivamente). Las asignaciones se hicieron con la comparación del espectro NIDA65055 que corresponde al dimetil *o*-ftalato, obtenido en "Integrated Spectral Data Base System of Organic Compounds" e información obtenida de los espectros IR de peróxidos resultado de la reacción de butanona y peróxido de hidrógeno (Smith et al. 2012). En la Tabla 13 y la Tabla 14 se reporta a detalle las asignaciones.

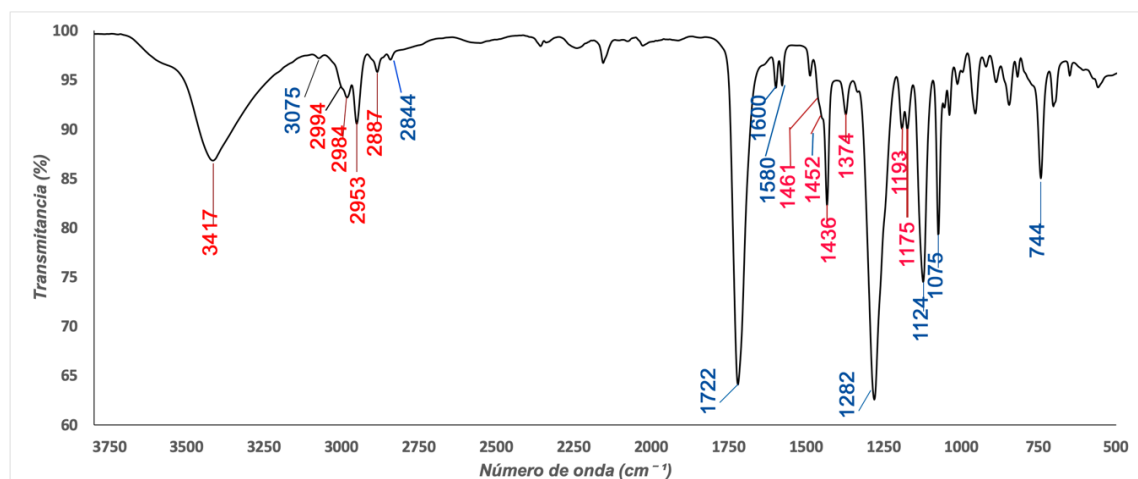


Figura 43. Espectro de FTIR-ATR de la muestra PMEC con las asignación de las señales correspondientes al *o*-dimetilftalato (azul) y a la mezcla de trímero y dímero del peróxido de metil etil cetona (rojo)

Tabla 13. Bandas identificadas, apariencia de las señales y asignación grupos funcionales del dimetil ftalato identificados con las tablas de correlación de frecuencias características y comparación de espectros reportados.

Banda (cm-1)	Apariencia	Asignación
3075	Señal de baja intensidad	Estiramiento ν C-H aromático
2844	Señal de baja intensidad	Estiramiento simétrico (ν_s) -C-H3
1722	Señal fina y de alta intensidad	ν s C=O de éster aromático (Ar-CO-O-)
1600-1580	Dos señales finas de intensidad media	Núcleo bencénico
1282	Señal poco ancha de alta intensidad	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) C-O
1124	Señal fina y de intensidad media	ν s C-O de metil éster
744	Señal fina y de intensidad media	ν C-H fuera del plano de anillo aromático orto-disustituido

Tabla 14. Bandas identificadas, apariencia de las señales y asignación grupos funcionales de la mezcla del trímero y dímero de peróxido de metil etil cetona identificados con las tablas de correlación de frecuencias características y comparación de espectros reportados.

Banda (cm-1)	Apariencia	Asignación
3417	Señal ancha de mediana intensidad	v O-H unido al oxígeno de un peróxido
2994-2887	Conjunto de señales de mediana intensidad	Vibraciones de estiramiento simétrico (vs) y asimétrico (vas) C-H de metilos y metilenos
1436-1461	Conjunto de señales finas traslapadas de mediana intensidad	Balaceo en el plano (rocking, δ_{as}) de -CH ₃ , -CH ₂ y tijereteo en el plano (scissoring δ_s) de -CH ₃
1193-1175	Par de señales de intensidad media	Vibración de C-C-O de peróxido

6 CONCLUSIONES

Se logró identificar y elucidar a los componentes orgánicos mayoritarios presentes en Resina Poliéster PP-70*60 y su agente curador Peróxido de Metil Etil Cetona K-2000 para uso industrial. En concreto se citan como contribuciones de la tesis los siguiente puntos:

Muestra RPI

- Se elucidó la estructura del poliéster insaturado copoli (2,5-Furandiona/ butano-1,3 diol / 1,3-Isobenzofuranodiona / etano-1,2-diol/ 3-ácido hidropentanodioico).
- Se elucidó al monómero estireno.
- La composición de las muestras RPI-1 y RPI-2 es la misma, sin embargo, la proporción es diferente.
- Se identificó una estructura ftálica.
- Se asignaron con detalle las bandas del espectro FTIR-ATR al poliéster y al monómero.

Muestra P MEC

- Se elucidó la estructura y se identificó al 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxonona y al 2-hidroperoxi-2-((hidroxiperoxybut-2-il)peroxi) butano como dos de los tres componentes principales. Estos compuestos son el dímero asimétrico y el trímero del peróxido de metil etil cetona.
- Se elucidó la estructura al *o*- dimetilftalato y se identificó como compuesto principal.
- Se elucidó la estructura del compuesto minoritario 2-butanona.
- Se confirmaron los compuestos 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8-hexaoxonona, 2-hidroperoxi-2-((hidroxiperoxybut-2-il)peroxi) butano y ftalato de dimetilo mediante RMN, RMN-DOSY y DART-EM y se determinó que las proporciones en las que se encuentran es [1:5:10] respectivamente.
- Se asignaron con detalle las bandas del espectro FTIR-ATR a cada uno de los compuestos orgánicos mayoritarios.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO I. Espectroscopia de infrarrojo FTIR

Las vibraciones en IR son producidas por las transiciones entre los niveles de energía vibracional por la absorción de radiación, siempre que la energía de esta última coincida exactamente con la diferencia de dos niveles de energía ΔE entre los estados cuánticos vibracionales y siempre que la vibración cause también un cambio neto en el momento dipolar en la molécula. La radiación que produce este cambio es idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace (frecuencia característica) y suele expresarse en números de onda. La Ecuación 2, derivada de la Ley de Hooke, considera al oscilador armónico desde el punto de vista de la mecánica clásica y de la mecánica cuántica, permitiendo una cercana predicción y análisis de frecuencias fundamentales de diversos enlaces químicos.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

V= número de onda cm^{-1}

K= constante de fuerza del enlace (N/m)

c=velocidad de la luz

μ = masa reducida (Kg)

Ecuación 2. Ecuación derivada de la Ley de Hooke usada para la predicción de frecuencias fundamentales entre dos átomos.

Sin embargo, la oscilación anarmónica, mostrada en la Figura 44, causa desviaciones de dos clases:

- a) A números cuánticos más altos, ΔE se hace menor y como resultado se observan transiciones de sobre tono que son aproximadamente del doble o triple de la frecuencia fundamental, y las intensidades son menores que la de la fundamental. Por lo tanto, la Ecuación 2 solo es válida a pequeños valores de numero cuántico vibracional, para altos valores debe de usarse la ecuación Morse-Type puesto que esta contempla el comportamiento anarmónico.
- b) Dos vibraciones distintas en una misma molécula pueden interactuar para dar absorciones a frecuencias que son aproximadamente la suma o la

diferencia de sus frecuencias fundamentales. Las intensidades de estas bandas (de suma o resta) son bajas (Skoog, Holler, and Crouch 2008b).

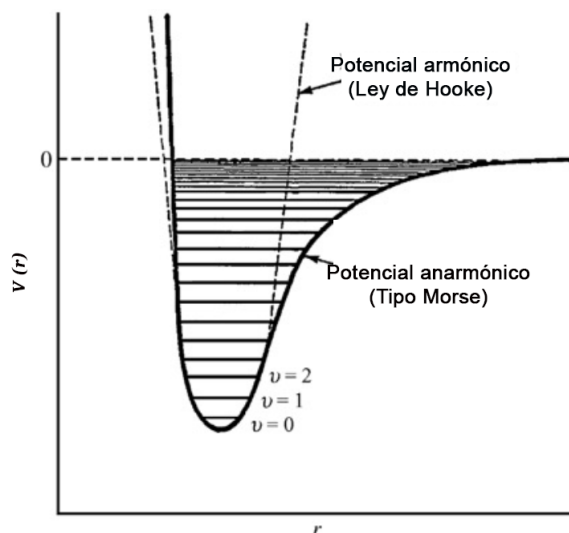


Figura 44. Gráfico de energía potencial (V) vs distancia interatómica (r) mostrando curvas de movimiento anarmónico y armónico.

Instrumentación

Hay tres tipos de instrumentos para la medición de la absorción en el infrarrojo: 1) espectrofotómetros dispersivos con monocromador de red, 2) espectrofotómetros de transformada de Fourier con interferómetro y 3) fotómetros no dispersivos equipados con un filtro o un gas absorbente que se usan para analizar gases atmosféricos a longitudes de onda determinadas. Este texto se enfocará en el segundo mencionado debido a su alta popularidad.

La mayoría de los espectrómetros FTIR se basan en el interferómetro de Michelson, mostrado en la Figura 45, dicho objeto permite modular la radiación mediante el siguiente proceso: a) Un haz de radiación proveniente de una fuente es colimado para después chocar con un divisor de rayos, el cual transmite alrededor de la mitad de la radiación y refleja la otra mitad. Los rayos resultantes se reflejan luego desde los espejos, uno fijo y el otro móvil. b) Los rayos se vuelven a reunir en el divisor de haces, la mitad de cada uno se dirige hacia la muestra y el detector, y las otras dos mitades se regresan a la fuente. Solo las dos mitades que atraviesan la muestra del detector se usan para fines analíticos.

El movimiento horizontal del espejo móvil a una velocidad constante produce una diferencia de trayectoria óptica variable mediante interferencia destructiva o constructiva entre los dos haces; la diferencia en las longitudes de las trayectorias de los dos rayos es denominado retardo (δ). Una gráfica de la intensidad de salida del haz desde el detector contra δ se llama interferograma; en el caso de la radiación monocromática, el interferograma tiene la forma de una curva coseno (la intensidad está en máximo cuando δ es cero y las dos trayectorias son idénticas), al aplicarle la transformada de Fourier se tiene como resultado un espectro de frecuencia contra intensidad radiante del rayo incidente sobre el interferómetro. (Skoog et al. 2008b)(Griffiths and Haseth 2007b)

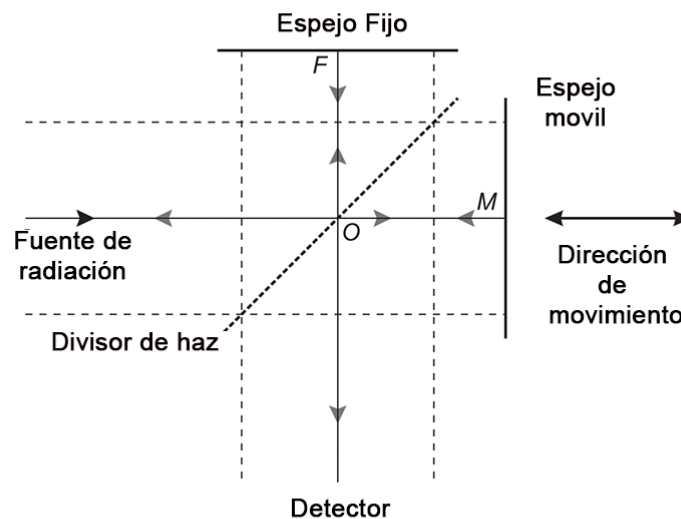


Figura 45. Esquema de interferograma de Michelson

ATR (Attenuated total reflection)

El FTIR-ATR es la técnica de espectroscopia en el infrarrojo más usado debido a que requiere de poca o nula preparación de muestra, en consecuencia, los espectros son obtenidos con mayor facilidad.

El ATR opera midiendo los cambios que ocurren en una reflexión interna total de un haz de infrarrojo cuando éste se encuentra en contacto directo con una muestra. Esto se logra incidiendo a un cierto ángulo un haz de IR hacia un cristal con un alto índice de reflexión (mayor al de la muestra). Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal

($0.5\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$) hacia la zona de la muestra que está en contacto con el cristal. En regiones del espectro infrarrojo donde la muestra absorbe energía, las ondas evanescentes serán atenuadas. La energía atenuada por cada onda evanescente regresa al haz de IR para después pasar al detector. El sistema generará el espectro de infrarrojo. (Griffiths and Haseth 2007a)

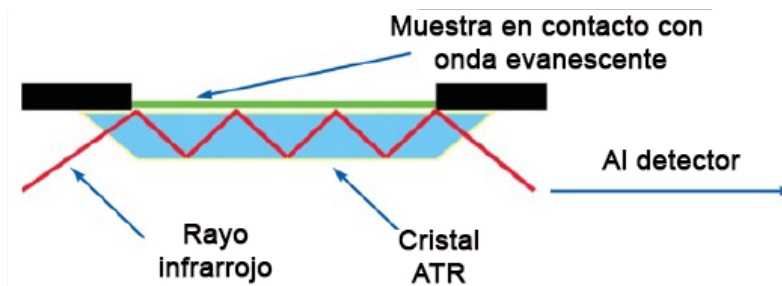


Figura 46. Esquema ejemplificando la técnica ATR

7.2 ANEXO II. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Principio

Para poder describir la técnica RMN es necesario comenzar con la descripción de propiedades magnéticas de los núcleos atómicos. Todos los núcleos tienen una carga, en algunos átomos esta carga rota sobre el eje del núcleo y forma un dipolo magnético alrededor del eje y un momento angular (P). El momento angular de esta rotación se describe en términos de número de "espín" (I), donde I será el número máximo de P . I puede tener valores de 0 (denotando que no posee momento angular), $\frac{1}{2}$, 1 y $\frac{2}{3}$. En términos de mecánica cuántica I determina el número de orientaciones que un núcleo debe asumir en presencia de un campo magnético uniforme de acuerdo con la fórmula $2I+1$.

El momento angular de espín nuclear se relaciona con el momento magnético nuclear de espín (μ) a través de una constante giromagnética (γ) que es diferente para cada núcleo.

$$\mu = \gamma P$$

La relación entre el espín nuclear y el momento magnético conduce a una serie de estados cuánticos magnéticos observables m . De acuerdo con la siguiente condición cuántica: $m = I, I-1, I-2, \dots, -I$

Por consiguiente, los núcleos con $I = \frac{1}{2}$ tendrán 2 orientaciones o niveles de energía. $m = \frac{1}{2}$ (espín arriba, α) y $m = -\frac{1}{2}$ (espín abajo, β).

Tal como se muestra en Figura 47, cuando un núcleo se somete a un campo magnético externo (B_0) los espines nucleares se orientan en una de las dos direcciones posibles con respecto al campo, en función de su estado cuántico magnético y siempre con un ligero exceso de población en el estado de menor energía ($N_\alpha > N_\beta$). La diferencia de energía entre ambos estados se describe de la siguiente manera:

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0 = h\nu$$

La resonancia magnética nuclear ocurre cuando un espín nuclear cambia su estado debido a la absorción proveniente de radiofrecuencia determinada (ν) para cumplir con la regla de selección $\Delta m = \pm 1$. A esta radiofrecuencia se le conoce como frecuencia de Larmor.

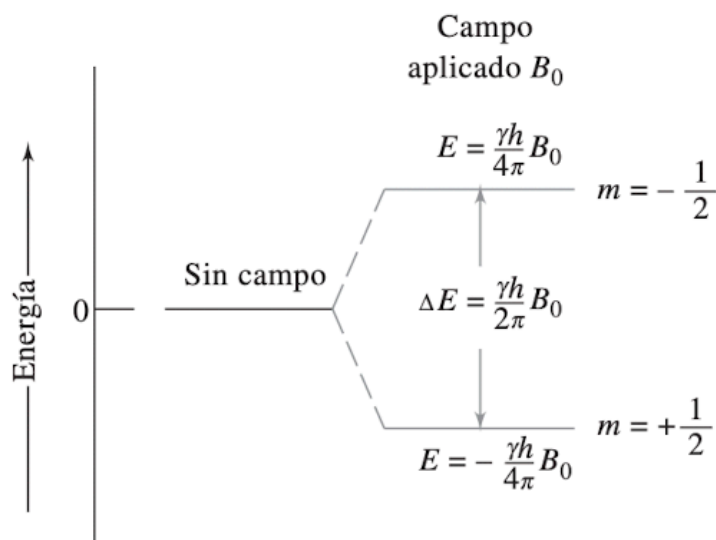


Figura 47. Niveles de energía para un núcleo con un número cuántico de espín de $\frac{1}{2}$.

Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético externo sobre el eje z los núcleos presentan un movimiento de precesión alrededor del vector del campo magnético aplicado haciendo la magnetización macroscópica neta M_0 se sitúe únicamente sobre el eje z. Al aplicar la radiofrecuencia de Larmor el ángulo de precesión cambia y M_0 pasa al eje xy. Una vez que se retira la emisión de la radiofrecuencia M regresara al eje z a través de la relajación longitudinal (M_z) y transversal (M_{xy}), esta última relajación produce una señal en el dominio del tiempo llamada decaimiento libre de inducción y que mediante una transformada de Fourier se convierte en una señal en el dominio de la frecuencia. (Silvestein, Webster, and Kiemle 2005),(Skoog, Holler, and Crouch 2008a).

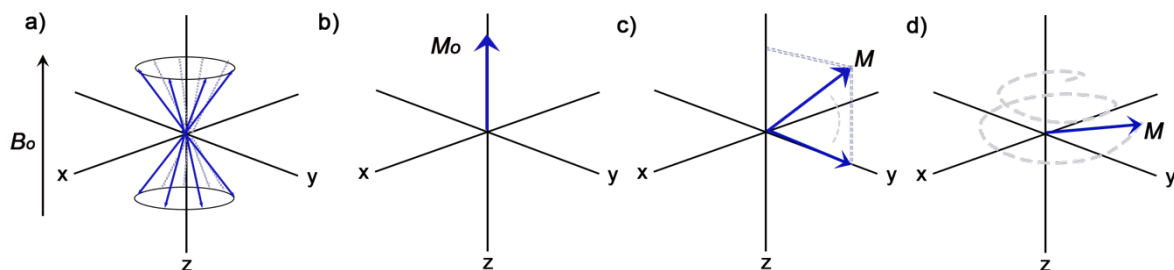


Figura 48. Mecanismo de excitación y relajación de espín. a) Espines orientados en α y β en presencia de un campo magnético externo B_0 , b) Magnetización neta en eje z, c) Cambio de la magnetización al eje M_0 al aplicar una radiofrecuencia, d) Regreso de la magnetización al eje z en forma de precesión.

Desplazamiento químico

Hasta este punto solo se han considerado las propiedades de los núcleos de los átomos, pero para poder explicar el desplazamiento químico de las señales en RMN es necesario tomar en cuenta la protección que efectúa la nube electrónica al núcleo en diferentes ambientes químicos.

Los electrones son partículas cargadas que cuando se les aplica un campo magnético externo se induce la circulación de la nube electrónica alrededor del núcleo, similar al de un anillo conductor, causando que los electrones generen su propio campo magnético local y opuesto al campo magnético aplicado, a este

efecto se le denomina efecto de protección o apantallamiento (σ) y esta descrito por la siguiente ecuación.

$$B_{local} = \sigma B_o$$

Por lo tanto, el campo magnético efectivo que experimenta un núcleo esta dado por la diferencia del campo magnético aplicado y el campo magnético local.

$$B_{efectivo} = B_o - \sigma B_o = B_o(1 - \sigma)$$

Si se sustituye en la ecuación que relaciona la frecuencia con el campo magnético y la constante giromagnética la frecuencia de resonancia se describirá de la siguiente manera:

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) B_o(1 - \sigma)$$

El grado de protección depende de la densidad de la nube electrónica y puede predecirse con un análisis del efecto inductivo que ejercen los grupos funcionales hacia el núcleo de interés.

8 REFERENCIAS

- Ambrogi, V., C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano. 2017. "Additives in Polymers." Pp. 87–108 in *Modification of Polymer Properties*, edited by C. F. Jasso-Gastinel and J. M. Kenny. William Andrew.
- Bîrcă, Alexandra, Oana Gherasim, Valentina Grumezescu, and Alexandru Mihai Grumezescu. 2019. "Introduction in Thermoplastic and Thermosetting Polymers." Pp. 1–28 in *Materials for Biomedical Engineering*, edited by V. Grumezescu and A. M. Grumezescu. Elsevier.
- Brydson, J. A. 1999. "Polyesters." Pp. 694–743 in *Plastics Materials*, edited by J. A. Brydson. Oxford: Elsevier.
- Gerken, James B., Claire Badger, Christopher Bisbee, Sasha Gardner, Yan Qi, Victor Dura Vilà, and John D. Roberts. 2008. "Solution Conformational Preferences of Glutaric, 3-Hydroxyglutaric, 3-Methylglutaric Acid, and Their Mono- And Dianions." *Journal of Physical Organic Chemistry* 21(3):193–97. doi: 10.1002/poc.1277.
- Griffiths, Peter R., and James A. de Haseth. 2007a. "Attenuated Total Reflection." Pp. 321–48 in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Griffiths, Peter R., and James A. de Haseth. 2007b. "Theoretical Background." Pp. 19–55 in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Halliwell, Sue. 2012. *Repair of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Structures*. National Composites Network.
- Hanson, Malgorzata, and Anna Wypych. 2019. "Introduction." Pp. 1–2 in *Databook of Curatives and Crosslinkers*. Elsevier.
- Harper, Charles A. 2000. *Modern Plastics Handbook*. edited by C. A. Harper. McGraw-Hill Professional Publishing.
- Herrera, Juan Carlos Arias. 2014. "From the Screen to the Wall: Siqueiros and

- Eisenstein in Mexico.” *Mexican Studies - Estudios Mexicanos* 30(2):421–45. doi: 10.1525/msem.2014.30.2.421.
- Howells, Rachel, Aviva Burnstock, Gerry Hedley, and Stephen Hackney. 1984. “Polymer Dispersions Artificially Aged.” *Studies in Conservation* 29(sup1):36–43. doi: 10.1179/sic.1984.29.Supplement-1.36.
- Jasso-Gastinel, C.F., J. F. A. Soltero-Martínez, and E. Mendizábal. 2017. “Introduction.” Pp. 1–21 in *Modification of Polymer Properties*, edited by Carlos F. Jasso-Gastinel and J. M. Kenny. Elsevier.
- Koenig, Jack L. 1999. “Applications of IR Spectroscopy to Polymers.” Pp. 147–206 in *Spectroscopy of Polymers (Second Edition)*, edited by J. L. Koenig. New York: Elsevier Science.
- Koltzenburg, Sebastian, Michael Maskos, and Oskar Nuyken. 2017. “Polymers as Materials.” Pp. 141–62 in *Polymer Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Mayer, Rayner M. 1993. *Design with Reinforced Plastics*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- McKeen, Laurence W. 2017. “Polyesters.” Pp. 105–45 in *Film Properties of Plastics and Elastomers*. William Andrew.
- Milewski, John V., and Dominick V. Rosato. 1981. “History of Reinforced Plastics.” *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 15(7):1303–43. doi: 10.1080/00222338108056787.
- Mirau, Peter A. 2000. “NMR Characterization of Polymers.” Pp. 787–815 in *Applied Polymer Science: 21st Century*, edited by C. D. Craver and C. E. Carraher. Oxford: Pergamon.
- Murphy, Erin B., and Fred Wudl. 2010. “The World of Smart Healable Materials.” *Progress in Polymer Science* 35(1–2):223–51. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.006.
- Nakanishi, Kōji, and Philippa H. Solomon. 1977. “Table of Characteristic

- Frequencies.” Pp. 17–56 in *Infrared absorption spectroscopy*. San Francisco: Holden- Day, Inc.
- Odian, George. 2004. *Principles of Polymerization*. Vol. 53. Fourth Edi. edited by J. W. & Sons. New Jersey.
- Poliformas plásticas S. A. de C. V. 2018a. *Catalizador K-2000*. Ciudad de México.
- Poliformas plásticas S. A. de C. V. 2018b. *RESINA PP-70x60*. Ciudad de México.
- Silvestein, Robert M., Francis X. Webster, and David J. Kiemle. 2005. “Proton NMR Spectrometry.” Pp. 127–203 in *Spectrometric Identrification of organic compounds*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Sims, G. D., and W. R. Broughton. 2000. “2.05 - Glass Fiber Reinforced Plastics— Properties.” Pp. 151–97 in, edited by A. Kelly and C. B. T.-C. C. M. Zweben. Oxford: Pergamon.
- Siqueiros, David Alfaro. 1979. *Como Se Pinta Un Mural*. Tercera. Cuernavaca, Morelos: Taller de Siqueiros Venus y Sol.
- Skoog, A. Douglas, F. James Holler, and R. Stanley Crouch. 2008a. “Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.” Pp. 498–549 in *Principios de análisis instrumental*.
- Skoog, A. Douglas, F. James Holler, and R. Stanley Crouch. 2008b. “Teoria de La Espectrometría de Asborción En El Infrarrojo.” Pp. 430–54 in *Principios de análisis instrumental*, edited by S. Cervantes González.
- Smith, Mark E., Craig Wall, and Mark Fitzgerald. 2012. “Characterisation of the Major Synthetic Products of the Reactions between Butanone and Hydrogen Peroxide.” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 37(3):282–87. doi: 10.1002/prop.201100091.
- Socha, Aaron M., Gerald Kagan, Weibin Li, Russell Hopson, Jason K. Sello, and Paul G. Williard. 2010. “Diffusion Coefficient–Formula Weight Correlation Analysis via Diffusion-Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (DOSY NMR) To Examine Acylglycerol Mixtures and Biodiesel Production.”

- Energy & Fuels* 24(8):4518–21. doi: 10.1021/ef100545a.
- Speight, James G. 2020. “Monomers, Polymers, and Plastics.” Pp. 597–649 in *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Elsevier.
- Stoner, Joyce Hill, and Rebecca Rushfield. 2012. *Conservation of Easel Paintings*. edited by A. Oddy. London: Routledge.
- White, J. R., and A. Turnbull. 1994. “Weathering of Polymers: Mechanisms of Degradation and Stabilization, Testing Strategies and Modelling.” *Journal of Materials Science* 29(3):584–613. doi: 10.1007/BF00445969.
- Wypych, George. 2012. “Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers.” Pp. 307–419 in *Handbook of Plasticizers*, edited by G. Wypych. Elsevier.
- Zhang, Wenling, Jingsi Chen, and Hongbo Zeng. 2020. “Polymer Processing and Rheology.” Pp. 149–78 in *Polymer Science and Nanotechnology*, edited by N. Ravin. Elsevier.