



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Maestría en Ingeniería Química (Integración de
Procesos)

**“Obtención de una matriz de poliuretano base
agua mediante inducción β -C con
nanocompuestos de ZnO y mineralizantes
autocurativos”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. SAUL ALEJANDRO AGUILAR MARURI

GUANAJUATO, GTO., FEBRERO 2021



Obtención de una matriz de poliuretano base agua mediante inducción B-C con nanocompuestos de ZnO y mineralizantes autocurativos.

I.Q. SAUL ALEJANDRO AGUILAR MARURI

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez
Directora

Dra. María del Rosario Galindo González
Co-Directora

Comité:

Dr. David Contreras López

Dra. Lerida Liss Flores Villavicencio

Dra. Beatriz Ruiz Camacho

Dr. Juan Antonio Sánchez Márquez (Suplente)

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so you may fear less”

Marie Curie



Contenido

Índice de Figuras.....	6
Índice de Tablas.....	12
Lista de acrónimos.....	13
Resumen	14
Dedicatoria.....	15
Agradecimientos.....	15
1 Introducción.....	16
1.1 Poliuretanos.....	16
1.1.1 Poliuretanos en México.....	17
1.2 Tipos de poliuretanos	18
1.2.1 Poliuretanos rígidos.....	18
1.2.2 Poliuretanos flexibles	18
1.2.3 Poliuretanos elastoméricos	19
1.2.4 Poliuretanos termoplásticos.....	19
1.2.5 Poliuretanos ionómeros.....	19
1.2.6 Poliuretanos base agua.....	20
1.3 Obtención y química de los poliuretanos.....	21
1.3.1 Isocianatos.....	21
1.3.2 Polioles	24
1.3.3 Catalizadores.....	25
1.3.4 Aditivos.....	26
1.3.5 Surfactantes	26
1.3.6 Extensores de cadena	26
1.3.7 Secuencia de producción para PUBA´s (Poliuretanos base agua)	29
1.4 Análisis estructural de los poliuretanos	31
1.5 Separación de fases y miscibilidad.....	32
1.6 Dispersiones base agua	33
1.7 Caracterización de poliuretanos	34
1.8 Aplicaciones de poliuretanos	35

1.8.1	Sistemas antimicrobianos	36
1.8.2	Industria automotriz	36
1.8.3	En medios marinos.....	36
1.8.4	Recubrimientos	37
1.9	Dinámica molecular en GROMACS™	37
2	Antecedentes	42
2.1	Uso de NPZnO (Nanopartículas de óxido de zinc)	43
2.2	Uso de B-C (B-Ciclodextrina).....	52
2.3	Dinámica molecular de poliuretanos	65
3	Epítome	73
3.1	Justificación	73
3.2	Hipótesis.....	73
3.3	Objetivos.....	73
3.3.1	Objetivo general	74
3.3.2	Objetivos particulares.....	74
4	Metodología.....	75
4.1	Síntesis con método sol-gel de NPZnO (nanopartículas de óxido de zinc)	75
4.2	Caracterización de las NPZnO	76
4.2.1	Espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa.....	76
4.2.2	Espectroscopía IR (infrarroja) por transformada de Fourier (FT-IR).....	77
4.3.3	Difracción de rayos X (XDR).....	78
4.3.4	TEM (Microscopía electrónica de transmisión)	79
4.3.5	Dispersión dinámica de luz	79
4.4	Simulaciones computacionales	80
4.4.1	Simulación computacional de la inserción de NPZnO e iones de CaCO ₃ en la B-C.....	80
4.4.2	Simulación computacional de la matriz polimérica.....	81
4.8	Estimación de la tensión superficial, ángulos de contacto y tensiones superficiales interfaciales de los prepolímeros generados por simulaciones computacionales.	82
5	Resultados y análisis de resultados	84
5.1	Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa a NPZnO.....	84
5.2	Espectroscopía IR (infrarroja) por transformada de Fourier (FT-IR) a NPZnO.....	89
5.3	Difracción de rayos X (XDR) a NPZnO.....	91

5.4 TEM (Microscopía electrónica de transmisión) a NPZnO	94
5.5 Dispersión dinámica de luz a NPZnO	97
5.6 Simulación computacional de inserción de NPZnO e iones de CaCO ₃ en la B-C	98
5.7 Simulación computacional e inserción de NPZnO	104
5.7 Estimación de la tensión superficial, ángulos de contacto y tensiones superficiales interfaciales de los prepolímeros generados por simulaciones computacionales.	122
6 Conclusiones	125
7 Recomendaciones	126
8 Trabajo futuro	126
9 Anexos	127
9.1 Anexo 1	127
9.2 Anexo 2	129
9.3 Anexo 3	131
9.4 Anexo 4	131
9.5 Anexo 5	132
10 Productos	133
11 Referencias	134

Índice de Figuras

Figura 1. Tamaño de mercado en EE. UU., por tipo de PU's, 2014-2025, en billones de dólares extraído de Grand View Research, 2019.	17
Figura 2. Estructuras moléculas de isocianatos más importantes, extraída de Akindoyo ét. al., (2016).	22
Figura 3. Representación esquemática de las reacciones que podrían ocurrir con el isocianato y otros grupos funcionales, durante la síntesis del diol y el isocianato, extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).	23
Figura 4. Comparación de estructuras básicas de poliols, extraída de (Akindoyo ét. al., 2016).	24
Figura 5. Ejemplos de mecanismos de polarización de enlaces de acción catalítica, extraída de (Akindoyo ét. al., 2016).	25
Figura 6. Producción de poliuretanos, extraída de Akindoyo ét. al., (2016).	27

Figura 7. Segmentos en PU's, extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).....	31
Figura 8. Estructuras de un PU's a diversas temperaturas: (A) morfología separada por fases a temperatura ambiente; (B) la mayoría de las estructuras disociadas a alta temperatura; (C) fase dispersa "atrapada" a una temperatura extremadamente baja. Extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).	32
Figura 9. Puentes de hidrógeno en PU's. Extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).	34
Figura 10. FTIR de un PU modelo. extraído de (Reghunadhan & Thomas, 2017).	35
Figura 11. Resultados de la EIS para diferentes tiempos de inmersión del sistema de PUBA con NPZnO de Rashvand & Ranjbar, (2013), para 720 y 2880 horas, respectivamente. Extraído de Rashvand & Ranjbar, (2013).	44
Figura 12. TEM, SEM y RXED de PUBA con biopolímeros e incorporación de NPZnO del trabajo de Christopher ét. al. (2016).	45
Figura 13. Ángulo de contacto de agua con el PUBA con biopolímeros e incorporación de 0.1% (izquierda) y 0.3% (derecha) p/p de NPZnO del trabajo de Christopher ét. al., (2016).....	45
Figura 14. PP e EIS, respectivamente, del PUBA con biopolímeros e incorporación de NPZnO del trabajo de Christopher ét. al., (2016).....	46
Figura 15. XDR de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo ét. al., (2019).....	48
Figura 16. SEM de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo ét. al., (2019), para síntesis por el método sol-gel a 673 K (a), 873 K (b) y 1073 K (c).	48
Figura 17. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de nanoestructuras de ZnO tratado térmicamente a 673 K, 873 K y 1073 K. Extraído de Salazar-Bravo ét. al., (2019).	49
Figura 18. EIS de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo ét. al., (2019), para síntesis por el método sol-gel a 673 K (a), 873 K (b) y 1073 K (c).	51
Figura 19. Reacción de polimerización de ciclodextrina y nanotubos de carbono. Extraído de Salipira ét. al., (2008).	52
Figura 20. Espectro IR de un polímero con 1% nanotubos de carbono de paredes múltiples (B-C/Diisocianato de hexametileno). Extraído de Salipira ét. al., (2008).	53
Figura 21. SEM del PU con B-C de Mohamed ét. al., (2015), lado izquierdo con adición del diisocianato gota a gota y del lado derecho con adición rápida.	54
Figura 22. Tamaño de partícula del PU con B-C de Mohamed ét. al., (2015) con diisocianato de hexametileno (HDI) con adición del diisocianato gota a gota (D) y del lado derecho con adición rápida (R).....	54
Figura 23. Esquema de reacción de Lee, Hur, & Kim, (2017) para híbrido de PUBA/B-C.	55
Figura 24. Temperaturas de transición vítreas, fuerza de elongación y temperatura de degradación para los híbridos de PUBA/B-C. Extraído de Lee, Hur, & Kim, (2017).....	56

Figura 25. SEM del PRPUB-C del trabajo de Liang ét. al., (2017).....	57
Figura 26. FTIR del PRPUB-C del trabajo de Liang ét. al., (2017)	57
Figura 27. TGA-DSC del PRPUB-C del trabajo de Liang ét. al., (2017)	58
Figura 28. Exposición de sistemas B-C-PUBA inmersos en medio marino durante 10 días. Extraído de Hua ét. al., (2019)	59
Figura 29. Morfología de recubrimientos mineralizados con el sistema al 3% p/p de B-C en el PUBA a a)2, b)4, c)6, d)8 y e)10 días de exposición. Extraída de Hua ét. al., (2019).....	60
Figura 30. Prueba de PP para el sistema B-C-PUBA en una solución al 5% en peso de cloruro de sodio, tras 10 días de inmersión en el medio salino. Extraída de Hua ét. al., (2019).....	60
Figura 31. Estudio de EIS para el sistema B-C-PUBA en una solución al 5% en peso de cloruro de sodio, tras 10 días de inmersión en el medio salino. Extraída Hua ét. al., (2019).....	61
Figura 32. Sistema de PU&B-C con nanopartículas de Fe ₃ O ₄ . Extraído de Nasiri & Alizadeh, (2019).....	62
Figura 33. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de PU&B-C con nanopartículas de Fe ₃ O ₄ de Nasiri & Alizadeh, (2019).....	63
Figura 34. SEM de PU&B-C con nanopartículas de Fe ₃ O ₄ de (Nasiri & Alizadeh, 2019). Extraído de (Nasiri & Alizadeh, 2019).....	63
Figura 35. Polimerización de la B-C, de manera nativa. Extraído de Leudjo Taka ét. al., (2020).	64
Figura 36. Polimerización de B-C con nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados, DH (diisocianato de hexametileno) y DF (N, N dimetilformamida). Extraído de Leudjo Taka ét. al., (2020).....	64
Figura 37. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para sistema polimérico de Leudjo Taka ét. al., (2020).....	65
Figura 38. Simulación por dinámica molecular del sistema B-C-PUBA, con inserciones de iones Ca ²⁺ e iones CO ₃ ²⁻ . Extraída de Hua ét. al., (2019).	66
Figura 39. Conformaciones de los sistemas GO_PCD propuestos en el trabajo de Cui, J., ét. al. (2020). Extraído de Cui, J., ét. al. (2020).	67
Figura 40. Esquemas a lo largo de la región de la interfaz en (a) GO en agua y (b) revestimientos compuestos PG en la proporción 8.75 en agua, y (c) la estructura de reticulación en las interfaces PUBA / matriz.	68
Figura 41. Estructura de materias primas y esquema de PU sintetizado por Vakili, H., ét. al., (2020). Extraído de Vakili, H., ét. al., (2020).....	69

Figura 42. Mapeo CG-MD de los materiales del trabajo de Vakili, H., ét. al., (2020). Los colores azul, blanco, cian y rojo se asignan al nitrógeno, hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente. Extraído de Vakili, H., ét. al., (2020).....	70
Figura 43. Disposición de la estructura para el PU de Vakili, H., ét. al., (2020) que contienen diferentes cantidades de PEG. PC y PEG están representados por puntos verdes y púrpuras, respectivamente. Los segmentos duros están representados por puntos rosados. Las perlas cian son NCO y OH sin reaccionar. Extraído de Vakili, H., ét. al., (2020).	72
Figura 44. Esquema de adición de la solución 0,5 M NaOH a la solución con acetato de zinc. 75	
Figura 45. Shimadzu modelo UV-2401 PC, equipo de espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa.....	76
Figura 46. Espectrómetro Bruker modelo Tensor 27 para espectroscopía IR por transformada de Fourier.	78
Figura 47. Equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600 para efectuar la técnica de dispersión dinámica de luz	80
Figura 48. DR-UV-VIS de NPZnO sintetizadas mediante el método sol-gel, comparadas por las obtenidas por Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019).	85
Figura 49. Análisis gráfico de $FR \propto hv^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas y el de Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019).	86
Figura 50. Análisis gráfico de la primera derivada de $FR \propto hv^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas y el de Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019).	87
Figura 51. Análisis de los datos de $FR \propto hv^2$ vs hv de las NPZnO obtenidas mediante una minimización iterativa del descenso de gradiente de Levenberg-Marquardt de una función no lineal.	88
Figura 52. Análisis gráfico de $FR \propto hv^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas con la ecuación generada por una minimización iterativa del descenso de gradiente de Levenberg-Marquardt de una función no lineal.	89
Figura 53. Espectro FT-IR para las NPZnO sintetizadas, comparadas con las NPZnO realizadas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), por el método sol-gel.	90
Figura 54. Patrones de XRD de NPZnO y las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018) ambas sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente a 333.15 K.....	92
Figura 55. TEM a NPZnO sintetizadas por el método sol-gel a 333.15 K.	95
Figura 56. TEM de acercamiento a las NPZnO presentadas en la Figura 55.....	95
Figura 57. Análisis del tamaño estructural de los agregados de las NPZnO visualizados mediante TEM.	96

Figura 58. Análisis de tamaño de partícula que integra los agregados de la sección “b” de la Figura 57, mediante la técnica TEM.	97
Figura 59. Dispersión dinámica de luz de las NPZnO sintetizadas por el método sol-gel y tratadas térmicamente a 333.15 K	98
Figura 60. Configuración resultante de la simulación equilibrada de dinámica molecular de la interacción de ZnO y B-C en medio acuoso, efectuada en GROMACS™. Volumen de análisis de 14.33 nm ³ (2.5x2.5x4.78).	99
Figura 61. Configuración resultante de la simulación equilibrada de dinámica molecular de la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso, efectuada en GROMACS™. Volumen de análisis de 14.33 nm ³ (2.5x2.5x4.78).	100
Figura 62. Volumen de celda equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso.	101
Figura 63. Densidad del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso.	102
Figura 64. Energía total del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso.	102
Figura 65. Entalpía del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso.	103
Figura 66. Tensión superficial del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ y B-C en medio acuoso.	104
Figura 67. Polímeros de cadena corta, producidos por la reacción de adición entre el DP y el DISI, n=3 y M _w =1245.55 g/mol.	104
Figura 68. Polímeros de cadena larga, producidos por la reacción de adición entre el DP y el DISI, n=3 y m es desconocida.	105
Figura 69. Polímero producido por la reacción de adición entre el DP y el DISI, considerando de la Figura 68 que n=3 y m=3.	106
Figura 70. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 1 (entre el DISI y DP) en ACD LABS.	107
Figura 71. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 1, efectuada en GROMACS™.	108
Figura 72. Polímero propuesto para la interacción de la B-C con el exceso de DISI en el sistema de reacción.	109
Figura 73. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 2 (entre el prepolímero 1 y la B-C) en ACD LABS.	110

Figura 74. Polímero propuesto para la interacción del prepolímero entre el prepolímero 1 y la B-C, con el exceso de DISI en el sistema de reacción.	110
Figura 75. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 2, efectuada en GROMACS™.	111
Figura 76. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 3 (entre el prepolímero 2, el DISI y el ADP) en ACD LABS.	112
Figura 77. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 3, efectuada en GROMACS™.	113
Figura 78. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 4 (entre el prepolímero 3 y el ADP) en ACD LABS.	114
Figura 79. Polímero propuesto para la interacción del ADP y el exceso de DISI en el sistema de reacción.	114
Figura 80. Polímero propuesto para la interacción del ADP y el exceso del prepolímero 1 en el sistema de reacción.	115
Figura 81. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 4, efectuada en GROMACS™.	116
Figura 82. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 5 (entre el prepolímero 4, el DISI y el HA) en ACD LABS.	117
Figura 83. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 5, efectuada en GROMACS™.	118
Figura 84. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del polímero final (entre el prepolímero 5 y la TEA) en ACD LABS.	119
Figura 85. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el polímero final, efectuada en GROMACS™.	120
Figura 86. Volumen de celda, densidad y % de sólidos estimados por simulación computacional en GROMACS™.	121
Figura 87. Variación de la ρ y M de los prepolímeros generados mediante simulaciones computacionales y optimización 3-D CHARMM-type of force field en ACD LABS/ChemSketch.	122
Figura 88. Variación de γ , θ y $\gamma P - A$ de los prepolímeros generados mediante simulaciones computacionales y optimización 3-D CHARMM-type of force field en ACD LABS/ChemSketch.	123

Figura 89. Archivo estructural del agua, utilizado en el cálculo de solvatación en GROMACS™.
..... 132

Índice de Tablas

Tabla 1. Estabilidad de PUBA's iónicos y no iónicos, extraída de Noble, (1997). 21

Tabla 2. Ventajas y desventajas de la naturaleza química de los polioles en el uso en la síntesis de PU, extraída de Akindoyo ét. al., (2016). 24

Tabla 3. Métodos más comunes en la síntesis de PU's y los tipos de Pu's que se pueden obtener, extraída de Akindoyo ét. al., (2016). 28

Tabla 4. Componentes de PU y razones de uso en su estructura molecular, extraída de Akindoyo ét. al., (2016). 30

Tabla 5. Frecuencias funcionales comunes en PU, extraída de Reghunadhan & Thomas, (2017). 34

Tabla 6. Típicas frecuencias vibracionales en moléculas y puentes de hidrógeno en líquidos, extraído de GROMACS, s. f. 40

Tabla 7. Tamaño de partícula de las NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo ét. al., (2019) a partir de datos de XDR. 48

Tabla 8. Tamaño de partícula de las NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo ét. al., (2019), a partir de datos de SEM. 49

Tabla 9. Energía de banda prohibida de las NPZnO del trabajo de (Salazar-Bravo et al., 2019) a partir de datos de SEM. 49

Tabla 10. Análisis de las intensidades presentadas en la **Figura 50**. 90

Tabla 11. Análisis del tamaño de cristal de las NPZnO sintetizadas y de Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), considerando la ecuación de Scherrer tradicional. 92

Tabla 12. Análisis del grado de cristalinidad de las NPZnO sintetizadas y las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018). 93

Tabla 13. Evaluación de $\gamma_{sustrato}$, $\gamma_{Sustrato} - Prepolimero 5$ y θ para el prepolímero 5 generado y sustratos propuestos. 124

Lista de acrónimos

ADP- Ácido dimetilolpropiónico	CDB - Calorimetría diferencial de barrido
B-C – β -Ciclodextrina	EIS – Impedancia electroquímica
BOH – 1,4-butanodiol	FTIR – Espectroscopia de infrarrojo
DISI - diisocianato de isoforona	FT-IR – Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
DP – Diol policaprolactona	HPLC - Cromatografía líquida de alta eficacia
HA – 2-hidroxietil acrilato / acrilato de etilo	MNP – Materiales de nanopartículas
NPZnO - Nanopartículas de óxido de zinc	M_w - Peso molecular en peso
PU – Poliuretano	PP – Polarización potenciodinámica
PUBA – Poliuretano Base Agua	RXED - Rayos X de energía dispersa
TEA – Trietilamina	SEM - Microscopía electrónica de barrido
	TEM - Microscopía electrónica de transmisión
	TGA – Análisis termogravimétrico
	UV-Vis - Espectrofotometría UV/Visible
	XRD - Difracción de rayos X

Resumen

En el contexto global existe la tendencia en el desarrollo de materiales poliméricos con mejores propiedades mecánicas y químicas, un caso es el uso de extensores de cadena, de múltiple conformación química. Este trabajo abarca la búsqueda del desarrollo de un compósito de un poliuretano base agua (PUBA), B-Ciclodextrina (B-C), nanopartículas de óxido de zinc (NPZnO) y la presencia de carbonatos de calcio (CaCO_3), para obtener nuevas propiedades como: adhesión a múltiples sustratos de origen orgánico e inorgánico, resistente al deterioro por exposición a radiación UV y resistencia a la corrosión del medio marino. Se utiliza la B-C como aditamento al compósito orgánico que permitirá la adsorción y la formación de sitios hidrofóbicos y de complejación con los iones de calcio, carbonato y NPZnO. Por ello, es importante señalar que una de las principales contribuciones que tiene la presente propuesta de investigación, es que no existen estudios que combinen estos materiales. Por tanto, se planteó una secuencia de desarrollo de 2 etapas:

- Desarrollo experimental: con la síntesis con método sol-gel de NPZNO. Las NPZnO desarrolladas experimentalmente fueron caracterizadas por técnicas como UV-VIS de reflectancia difusa, XDR, FT-IR, TEM y dispersión dinámica de luz.
- Desarrollo computacional: conformación de la matriz polimérica y simulación de la interacción entre la B-C y las NPZnO e iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} , así como las inserciones en la B-C, se realizaron simulaciones computacionales con ayuda del software ACD LABS™ y por dinámica molecular con GROMACS™. Con lo anterior, logramos determinar propiedades como tensiones interfaciales, tensiones superficiales, ángulos de contacto y grados de solvatación y estabilidad en emulsiones base agua.

Finalmente, esto nos permitió determinar la factibilidad física de formación del nanocompósito polimérico por medio de las inserciones de partículas manera teórico computacional, además, con desarrollo experimental se establece la factibilidad de las NPZnO como materiales absorbentes de radiación UV.

Palabras clave

Poliuretano base agua, nanopartículas de ZnO, β -Ciclodextrina, dinámica molecular

Dedicatoria

Dedico esta tesis en especial a mi madre quien fuese el apoyo emocional necesario para siempre seguir adelante a pesar de cualquier obstáculo, siempre recalcando la frase “Si antes otros lo han hecho, para ti debe ser alcanzable”.

A mi pareja de vida quien siempre me enseña que no siempre me tengo que ahogar en un vaso de agua.

A mi familia quienes me apoyaron todo el tiempo.

A mis perritos (Cuchis, Muñeca, Kiara y Nala) por siempre estar a mi lado en mis desvelos y momentos de tensión.

Agradecimientos

A mis asesoras, la Dra. Rosalba y la Dra. Rosario, quienes depositando su esperanza en mí.

Al Dr. David por su asesoría y a mis sinodales por su revisión y recomendaciones.

A todos los que me apoyaron para escribir y concluir esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para la realización de esta maestría a través de la beca número 955004.

A la Universidad de Guanajuato por apoyo de los recursos humanos y materiales, que permitieron mi formación académica.

1 Introducción

1.1 Poliuretanos

Los PU representan un grupo especial de materiales poliméricos Akindoyo, ét. al. (2016), con componentes elementales o bloques, los cuales son diisocianatos, polioles, aminas, catalizadores y aditivos.

La industria de los poliuretanos (PU's) nace con la invención creada por el profesor Otto Bayer en 1937. Naciendo como una síntesis de poliadición del diisocianato con un poliol es ahora una de las reacciones ampliamente utilizada desde su creación en 1937 (Akindoyo ét. al., 2016; Reghunadhan & Thomas, 2017). El desarrollo de los PU's fue una alternativa en la búsqueda de un material duro, de alto desempeño y duración durante la segunda guerra mundial. Como aplicaciones en la guerra se utilizó en la industria del papel para impregnar y producir vestiduras resistentes a exposición a diversos gases y a la corrosión. A mediados de 1950 los PU's eran comúnmente manufacturados como espumas rígidas y adhesivos. La última parte de los 1950 se encargó del desarrollo de espumas flexibles, y también del uso de polioles de poliéter para aplicaciones en diversos acabados en la industria automotriz (Akindoyo ét. al., 2016).

Actualmente, los PU's son una clase de polímeros versátiles (Christopher, Kulandainathan, & Harichandran, 2016) con múltiples rutas de síntesis y aplicaciones, los cuales han sido afiliados en diferentes utilidades como la manufactura de pinturas, recubrimientos líquidos, elastómeros, fibras elásticas, recubrimiento para madera, metales y como acabado de alto brillo en aviones, etc., (Akindoyo ét. al., 2016). Este tipo de materiales son elegidos en los diversos ramos industriales por sus propiedades superiores, como excelentes propiedades mecánicas (excelente rigidez, dureza, resistencia a la abrasión y flexibilidad a baja temperatura), resistencia química (resistencia a la corrosión) y resiliencia (Akindoyo ét. al., 2016; Reghunadhan & Thomas, 2017).

La formulación de los diversos PU's tendrá lugar al propósito al cual se destine dicho material, que se discutirán más adelante. La industria de los PU's es muy diversa y representa ganancias considerables, tal y como se puede observar en la **Figura 1**, la cual muestra el mercado de los PU's en EE. UU., en el período de 2014 al 2019 con proyecciones al año 2025.

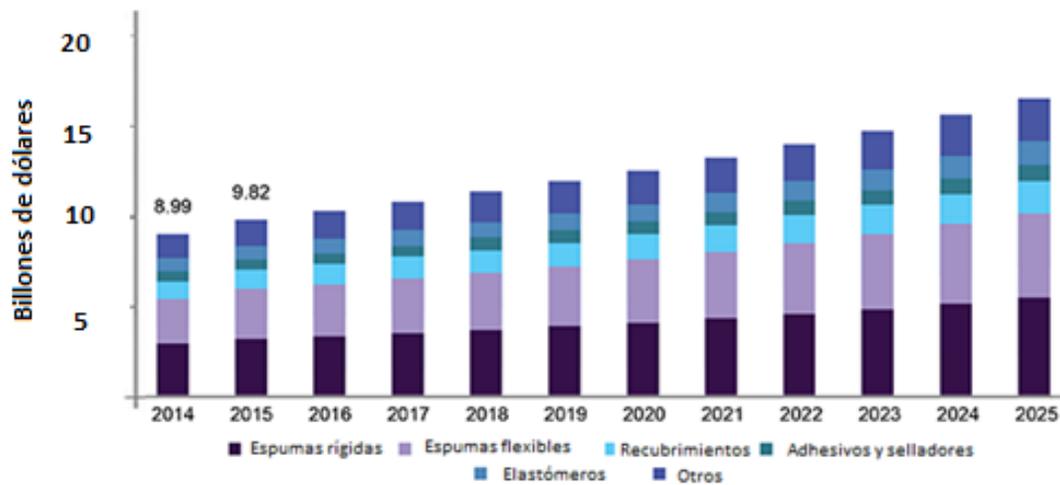


Figura 1. Tamaño de mercado en EE. UU., por tipo de PU's, 2014-2025, en billones de dólares extraído de Grand View Research, 2019.

1.1.1 Poliuretanos en México

Considerando las aseveraciones de la *European Diisocyanate and Polyol Producers Association* (Isopa), "Un auto de tamaño medio típico de 1.000 kg de peso total, contiene 100 kg de plásticos, de los cuales aproximadamente 15 kg son de PU. Los fabricantes de automóviles reconocen que, al elegir PU, pueden mejorar significativamente la calidad, la seguridad y la rentabilidad de los automóviles modernos y, al mismo tiempo, aumentar su desempeño técnico, ambiental y económico", (Alcántar, 2019). El PU es utilizado en refrigeradores (México es el principal exportador de refrigeradores en el mundo, cuya demanda de PU's es del 30% de la producción total y crece un 5% cada año, cuenta con empresas como Samsung, Whirlpool, LG, DW, Mabe, etc.), automóviles (México cuenta con compañías transnacionales productoras de vehículos como Toyota, Audi, Honda, GM, Volkswagen., Kia, etc.), aires acondicionados (México es el segundo exportador a nivel mundial, calentadores eléctricos y lavadoras (México es el tercer exportador a nivel mundial).

En América Latina se produjo en 2019 aproximadamente 700.000 toneladas por año de PU y se prevé que en 2020 aumente a 800.000 toneladas (Alcántar, 2019). El mercado mexicano del PU ha crecido desde 2014 un 8.1% de manera anual (Alcántar, 2019), colocándose como el cuarto mercado más grande después de China, Estados Unidos y Alemania para este plástico.

Se estima para el año 2025, la industria global de poliuretanos alcanzará los 77 mil millones de dólares, (Vector, 2019).

1.2 Tipos de poliuretanos

1.2.1 Poliuretanos rígidos

Son la forma comúnmente comercial de los PU's, debido a su versatilidad y su capacidad como aislador de energía (paredes, techos, sistemas de calefacción y refrigeración), estas espumas (Akindoyo ét. al., 2016), son también utilizadas por su alta resistencia a la fatiga mecánica y baja absorción de humedad Reghunadhan & Thomas, (2017). Dichos materiales permiten la reducción de costos de producción por consumo energético, además de hacer eficientes sistemas que consumen potencia eléctrica.

Las espumas rígidas de PU utilizan polioles de diferentes orígenes, tales como, petróleo, de origen biológico, de aceites vegetales o lignina, variando sus propiedades por la cantidad y posición de los grupos hidroxilos presentes en los polioles. La formación de dichas espumas dependerá de la velocidad de la síntesis del grupo hidroxilo y del isocianato. Es importante señalar que un poliol con grupos hidroxilo secundarios reaccionaran más lento con el isocianato, debido al impedimento estérico, con respecto a un grupo hidroxilo primario Akindoyo ét. al., (2016), aunado a lo anterior, en el mecanismo de reacción un carbocatión secundario presenta mayor estabilidad que un carbocation primario, afectando directamente a la velocidad de reacción del sistema. Por tanto, tener una combinación de diferentes polioles podrá también afectar las propiedades del PU como son: mayor tiempo de gelificación, tiempo de espumado, tiempo de cremado y tiempo libre de pegajosidad o como industrialmente se conoce *tack*.

1.2.2 Poliuretanos flexibles

Este tipo de PU's están conformados por bloques de copolímeros con flexibilidad, basados en separaciones de fases flexibles y rígidas, presentándose oportunidades de modificaciones en dichas secciones y se pueden obtener propiedades como densidad, durabilidad, firmeza, resistencia al desgarre, no combustibilidad, elasticidad de superficie, entre otras propiedades.

En las reacciones que dan origen a este tipo de materiales poliméricos es importante agregar dos pasos los cuales son un "*blowing*" y la de gelación. En la primera se producirá urea y dióxido

de carbono, lo cual propicia la expansión del polímero y queda atrapado en el sistema de síntesis, en donde ocurre la formación de los enlaces uretanos debido a la síntesis del isocianato con el hidroxilo del polioli. La microestructura y la morfología del PU la determinará el grado de reticulación (gelación) de la síntesis del polioli y del diisocianato, los movimientos seccionales del grupo urea, la naturaleza de la interacción de la urea con el polioli, etc., (Akindoyo ét. al., 2016).

1.2.3 Poliuretanos elastoméricos

Son PU's con excelentes propiedades mecánicas, por lo cual son usados en la industria de empackado, en productos del sector salud, así como en la industria de impresión, a los cuales se les puede combinar con formulaciones que necesitan color. Estos son materiales de bajo costo de producción, alta fuerza de compresión, resistencia a la abrasión, a los disolventes, químicos y baja absorción de humedad Reghunadhan & Thomas, (2017). Los PU's de tipo elastómeros representa polímeros de fácil procesamiento y son moldeados por extrusión e inyección, ofreciendo un amplio uso por reciclaje Akindoyo ét. al. (2016).

1.2.4 Poliuretanos termoplásticos

Usualmente son polímeros flexibles y elásticos con una buena resistencia al impacto, a la abrasión, a disolventes, aceites, grasas y la intemperie, pero todo dependerá de los reactivos con los que se preparen, con lo cual el diseño de formulación será adecuado a necesidades específicas Reghunadhan & Thomas, (2017). La estructura de este tipo de materiales tendrá segmentos de cadena duros y blandos, controlados durante su síntesis. Poseen propiedades como buena elasticidad y transparencia por lo que es posible aplicar color a los productos finales. Es posible su fabricación mediante extrusión, compresión e inyección en equipos de moldeo Akindoyo ét al. (2016). Son utilizados en equipos médicos, de ejercicio, calzado, herramientas eléctricas, etc.

1.2.5 Poliuretanos ionómeros

La presencia de grupos iónicos en la cadena principal del PU tiene muchas ventajas tales como una mejor dispersión en disolventes polares, aunque también pueden presentar hidrofobia, pero se imparten propiedades térmicas y mecánicas únicas. Este tipo de materiales tiene futuras aplicaciones en sistemas con memoria de forma y biocompatibilidad Akindoyo ét. al. (2016). La

presencia de segmentos duros (fase estática) y blando (fase reversible) propician una memoria de forma.

1.2.6 Poliuretanos base agua

Debido a la rigidez que están presentando las regulaciones ambientes actualmente, se han desarrollado materiales poliméricos que estén ausentes de disolventes orgánicos, siendo así, la obtención de poliuretanos base agua (PUBA's), siendo una de las tendencias tanto en el área técnica como científica (Kang ét. al., 2018; Noble, 1997; Tornero ét. al., 2018).

Los sistemas de PUBA representan productos comerciales no tóxicos, no inflamables y no contaminantes para el aire (Tornero ét. al., 2018). Investigaciones en auge buscan múltiples rutas de síntesis para estos materiales, en donde los bloques compuestos de polioles, diisocianatos, neutralizantes, cadenas extensoras hidrofílicas y aditivos determinaran la estructura de dicho PU y sus propiedades (Kang ét al., 2018). Por tanto, existe la tendencia en generar PU's con el uso de sistemas reticulados o reaccionados entre dos tipos de componentes, buscando mejorar elasticidad, resistencia a la abrasión en película seca, entre otras propiedades (Noble, 1997).

Algunas de las principales características de estos sistemas son (Noble, 1997):

- En estos sistemas base agua la viscosidad de la mayoría de los casos formulados es independiente del peso molecular de las moléculas dispersas del PU.
- Durante la formación de la película seca por medio de la evaporación del agua presente en película húmeda, ocurre una dispersión del poliuretano que forma la película con un proceso de coalescencia, al cual también se le puede agregar un poco de solvente.
- Las partículas pequeñas del polímero se deforman hasta que eventualmente son forzadas a un fenómeno de interdifusión.
- Ocurre probablemente un entrecruzamiento de las cadenas del polímero, durante el proceso de curado.
- Las fuerzas electrostáticas entre los centros iónicos y los puentes de hidrogeno propician en la película seca propiedades de elasticidad y desarrollo de resistencia a la tensión.
- La adición de electrolitos puede afectar propiedades de los PUBA's, como se muestra en la **Tabla 1**:

Tabla 1. Estabilidad de PUBA's iónicos y no iónicos, extraída de Noble, (1997).

Propiedad del PUBA	Tipo de Dispersión	
	<i>Iónica</i>	<i>No iónica</i>
<i>Punto de congelación</i>	Inestable	Estable
<i>Temperatura >70°C</i>	Estable	Inestable
<i>Adición de electrolitos</i>	Inestable	Estable
<i>Fuertes fuerzas de corte</i>	Parcialmente estable	Estable

Actualmente estos polímeros son utilizados en la fabricación de recubrimientos y adhesivos para diversos sustratos como: textiles, pieles, papeles, caucho, cuero, acero inoxidable, plásticos, cerámicas, madera y vidrio (Lee, Lee, & Kim, 1997). Son de creciente importancia en áreas tales como salud, higiene personal y del hogar, alimentos, envases activos, automotriz y textiles (Tornero et al., 2018).

Cabe mencionar que también existe una clasificación en cuanto al tipo de curado que tendrán las películas de PU, siendo conocidas de manera industrial como (Noble, 1997):

1. Sistema de poliuretano de un componente. El sistema es reaccionado, postcurado, por la influencia de la temperatura del ambiente en el que está inmerso, el oxígeno atmosférico o a radiación que da lugar un alto entrecruzamiento de la película.
2. Sistema de dos componentes. Existe un entrecruzamiento de los componentes para la formación de la película ocurre inmediatamente después del mezclado de estos, presentándose un "pot life".

1.3 Obtención y química de los poliuretanos

1.3.1 Isocianatos

La estructura del isocianato depende si es monodifuncional, difuncional o heterofuncional, pudiendo ser alifático o aromático (aunque éstos tras la exposición a la luz sufren un proceso de oscurecimiento), ramificado o lineal, el cuál proveerá propiedades únicas a la cadena del poliuretano (Akindoyo ét. al., 2016). Existen modificaciones a los isocianatos los cuales pueden ser dados por una síntesis parcial con polioles o por la incorporación de ciertos materiales que reducen la volatilidad y la toxicidad de éstos

Considerando la importancia de los isocianatos, existen trabajos que buscan mejores compuestos alternativos que permitan su reducción del uso de los isocianatos y con ello el

impacto ambiental y toxicidad que estos generan (Reghunadhan & Thomas, 2017), por ejemplo, se tiene la síntesis entre un carbonato cíclico con aminas y un poliol, que ha sido preparado a través de lignina mediante un método de propilación (Akindoyo ét. al., 2016; Reghunadhan & Thomas, 2017). Las estructuras de algunos isocianatos de uso común (tanto aromáticas como alifáticas) se muestran en la **Figura 2**, (Reghunadhan & Thomas, 2017). Cuidar las reacciones secundarias que podrían propiciarse en la síntesis de los PU's, es muy importante para obtener el material polimérico que realmente se desea desarrollar, ejemplo de este tipo de reacciones colaterales se muestran en la **Figura 3**.

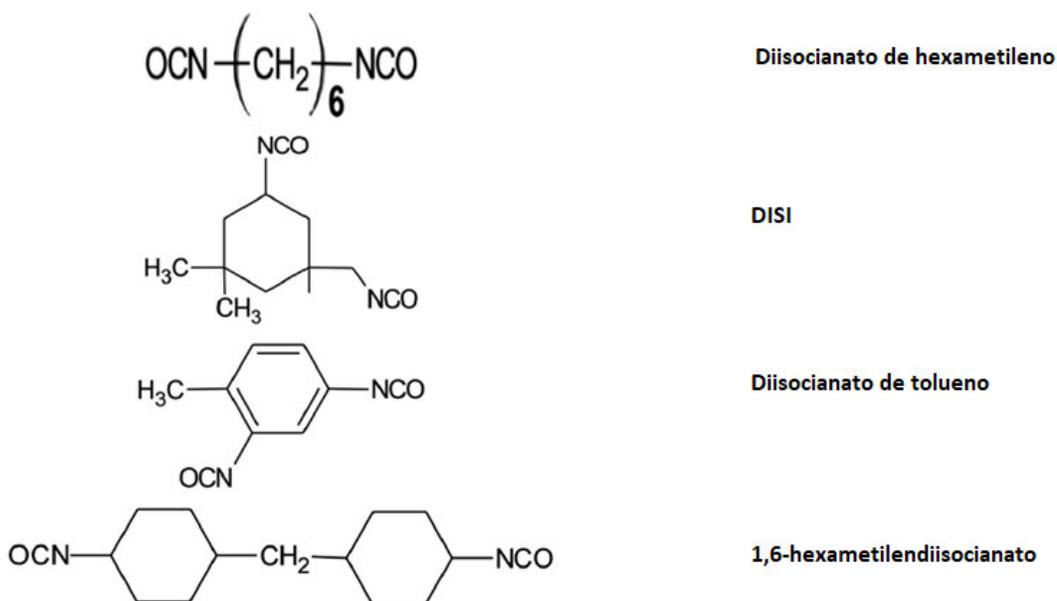


Figura 2. Estructuras moléculas de isocianatos más importantes, extraída de Akindoyo ét. al., (2016).

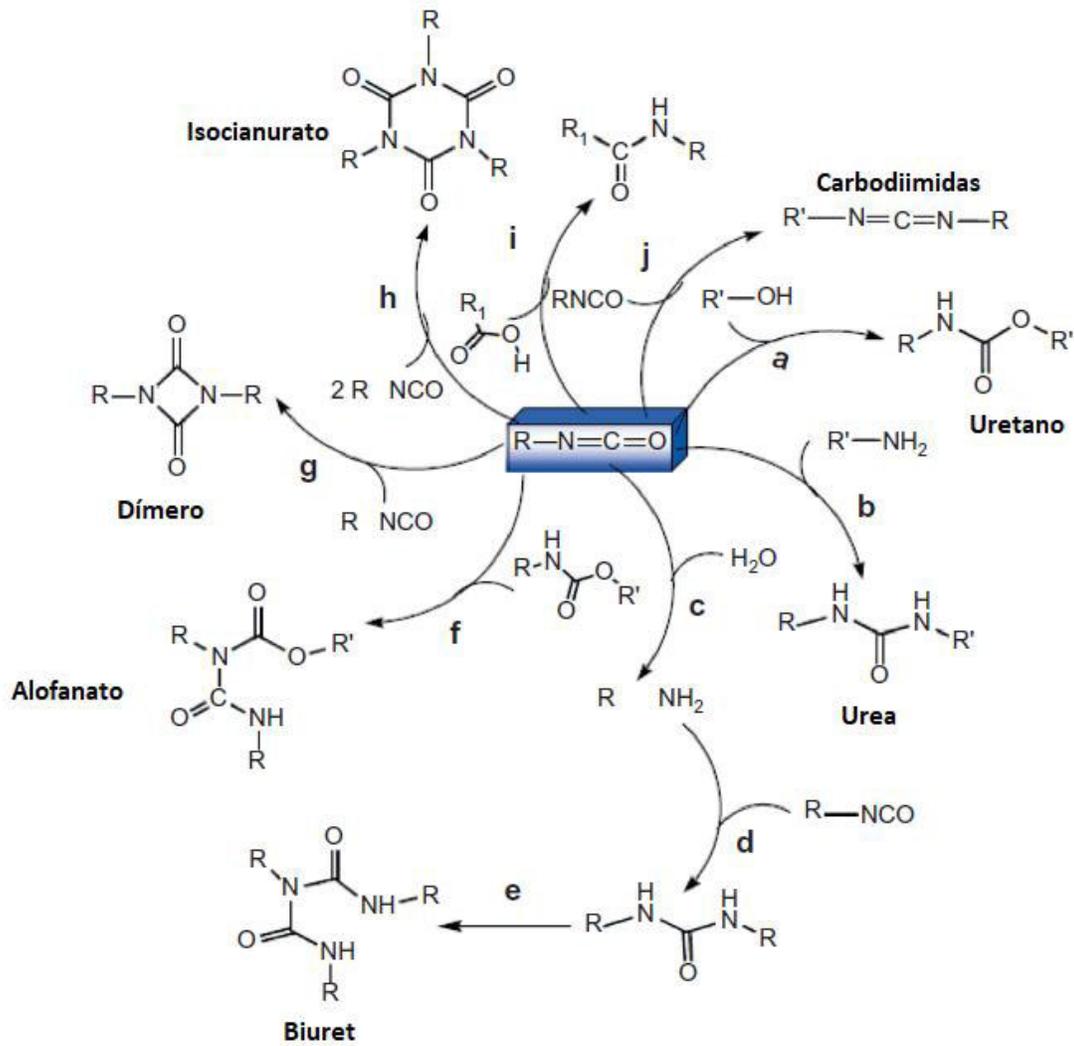


Figura 3. Representación esquemática de las reacciones que podrían ocurrir con el isocianato y otros grupos funcionales, durante la síntesis del diol y el isocianato, extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).

Ejemplo de un uso específico de isocianatos es si se desea un recubrimiento con áreas de transparencia y de color y de alto brillo, por lo que, se recomienda utilizar isocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

Los no isocianatos utilizados en la síntesis de PU's son producidos a partir de aminas y dioles o a partir de ciclocarbonatos, y estos permiten obtener PU's con una mayor resistencia química y una menor permeabilidad, con respecto a los PU's convencionales (Reghunadhan & Thomas, 2017).

	PU's más rígidos o que tengan sitios reactivos para posteriores aplicaciones (debido al doble enlace C-C)	
--	---	--

La obtención de cada polioliol es específica, por ejemplo, los polioliol poliésteres son obtenidos por la condensación de componentes hidroxilados y ácidos carboxílicos multifuncionados. Sus usos son variables, pero en general se pueden clasificar para dos usos (Akindoyo ét. al., 2016):

- El alto peso molecular de los polioliol (M_w entre los 2000 y 10000) son usados para la fabricación de PU flexibles, donde el bajo peso molecular de los PU es usado para producir PU rígidos.
- Para PU flexibles se necesitan indicadores de baja funcionalidad como glicerina, dipropilen glicol y para PU rígidos se necesita iniciadores de alta funcionalidad como sorbitol.

La mayoría de los polioliol precursores son obtenidos de fuentes de petróleo, pero la alta demanda y la búsqueda de alternativas más amigables con el medio ambiente ha llevado a buscar alternativas menos contaminantes, esto ha llevado a investigaciones en fuentes renovables como los aceites vegetales los cuales son moléculas de triglicéridos con diversos sitios activos como el doble enlace carbono-carbono y los grupos hidroxilo (Akindoyo ét. al., 2016).

1.3.3 Catalizadores

Son agrupados en complejos metálicos y componentes aminados, **Figura 5**. Ejemplos de éstos son; dimetilciclohexilamina, dimetiltanolamina y trietildiamina. La selección de aminas terciarias es basándose en la habilidad de conducir a la producción de ureas, uretanos o reacciones de trimerización de isocianatos. Como complejos metálicos se tienen compuestos de bismuto, plomo, zinc, estaño y mercurio, pero estos son tóxicos y se ha buscado carboxilatos de zinc, bismuto y carboxilatos alquilados, mercaptanos y óxidos de estaño (Akindoyo ét. al., 2016).

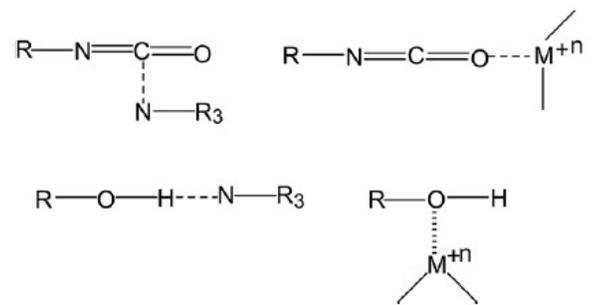


Figura 5. Ejemplos de mecanismos de polarización de enlaces de acción catalítica, extraída de (Akindoyo ét. al., 2016).

1.3.4 Aditivos

Aditivos y catalizadores son incorporados durante la síntesis de los PU. Los aditivos podrán ser retardantes, pigmentos, reticuladores, aireantes y surfactantes. Y con este tipo de materiales se podrá manipular la dureza y la densidad (Akindoyo ét. al., 2016).

1.3.5 Surfactantes

Dan propiedades espumantes, así como no espumantes. Ejemplos son bloques de polímeros de polidimetilsiloxano-polioxilquileno, nonilfenol etoxilatos, aceites de siliconas y algunos otros componentes orgánicos.

Como propiedades espumantes se tiene la emulsificación de componentes líquidos, la regulación de los tamaños de celdas y la estabilización de estructuras de celda para evitar que se colapsen y formen huecos en la subsuperficial. Para no espumantes, se utilizan desaireantes como agentes humectantes, evitando imperfecciones en la superficie como marcas de hundimiento, piel de naranja y agujeros, existen surfactantes aniónicos y catiónicos, los aniónicos proveen una excelente actividad superficial lo cual proporciona una concentración micelar fija crítica. Los catódicos son usados para la resistencia a la corrosión. A pesar de las propiedades que puedan otorgar estos componentes tienden a migrar a la superficie de manera fácil y causar problemas en el desempeño de los materiales poliméricos (Akindoyo ét. al., 2016).

1.3.6 Extensores de cadena

Estos componentes pueden clasificarse como: Extensores de cadena (funcionales de 2) y reticuladores (funcionalidades de 3 o más). Usualmente son aminas o componentes hidroxilados terminales, con bajos pesos moleculares, los cuales proporcionan morfología a los PU a adhesivos, elastómeros, fibras y algunas esponjas microcelulares. Generalmente los segmentos duros son producidos de isocianatos y extensores de cadena, los cuales son inmóviles y rígidos, mientras que los blandos son producidos de polioles (de alto peso molecular) los cuales se mueven con facilidad y en formas laminares. El acoplamiento covalente entre los segmentos rígidos y blandos proporcionan un flujo no plástico entre las cadenas del polímero, produciéndose resiliencia elastomérica. La deformación mecánica de estos componentes se debe al desarrollo de ciertas proporciones de segmentos blandos en estrés que hacen que los segmentos duros se alineen en dirección del estrés. El realineamiento de los segmentos duros acoplados con el subsecuente enlace de hidrogeno fuerte produce y fuerza de tensión alta, proporcionado

resistencia al desgarre y buenas propiedades de elongación. El extensor de cadena puede influir por tanto en la resistencia química como propiedades de flexión y térmicas. Algunos de los tipos son el 1,4-butaneidol (BDO, siglas en inglés), dimetanol ciclohexano, etilenglicol, bis (2-hidroxietil) éter hidroquinona y 1,6-hexaneidol (Akindoyo ét. al., 2016).

Los grupos ureas contribuyen como extensores de cadena en mejorar un alto desempeño de los poliuretanos formados (Noble, 1997). Como ya se ha mencionado el grupo uretano es producido por la síntesis entre un grupo alcohol -OH, y un grupo isocianato -NCO, (ver **Figura 6**), siendo grupos muy reactivos entre ellos, aunque se puede combinar con otros grupos como los ésteres, éteres, urea y algunos componentes orgánicos

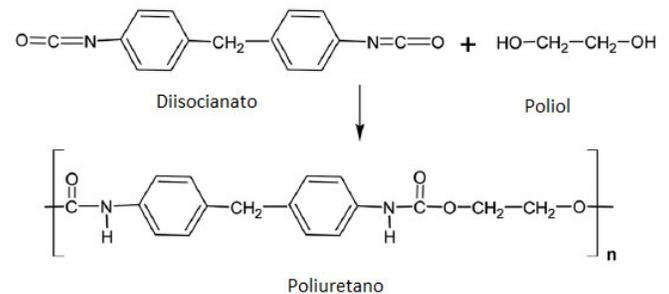


Figura 6. Producción de poliuretanos, extraída de Akindoyo ét. al., (2016).

Los PU's son obtenidos por la interacción (mecanismo de síntesis) de diversos tipos componentes y las proporciones en las que se reaccionen, como lo son los surfactantes, catalizadores, isocianatos y polioles y, por tanto, se obtendrán singularidades en naturaleza, propiedades y aplicaciones del polímero (Akindoyo ét. al., 2016; Reghunadhan & Thomas, 2017). La variabilidad de los materiales para iniciar la síntesis, los aditivos y catalizadores hacen que la ruta de polimerización sea o no complicada y por ello se pueden obtener polímeros rígidos como los usados en la industria automotriz o blandos como espumas. Los PU's son parte de la vida cotidiana en la actualidad (Reghunadhan & Thomas, 2017).

Las características típicas para la formación de los PU's son (Akindoyo ét. al., 2016; Reghunadhan & Thomas, 2017):

- La síntesis entre el isocianato y el polioli también puede ser inducida por la presencia de un catalizador o activador por la radiación tipo UV.
- Para llevar a cabo la polimerización, se necesita al menos una funcionalidad mayor o igual a dos, tanto de los monómeros del isocianato y del polioli, respectivamente ($R - (N = C = O)_{n \geq 2}$) y ($R' - (OH)_{n \geq 2}$).
- Polímeros "soft" y elásticos generalmente son producidos por segmentos flexibles largos los cuales son obtenidos con un alto grado de reticulación.

- Un material elástico se obtiene de cadenas duras largas con reticulación baja, los polímeros duros son obtenidos por cadenas cortas con alto grado de entrecruzamiento.
- El proceso de entrecruzamiento de las cadenas de PU permite obtener una infinidad de pesos moleculares de polímeros y una construcción única de la red tridimensional del sistema polimérico.
- La incorporación de diferentes aditivos junto con los isocianatos y polioles permiten modificaciones en las condiciones de procesado, ampliando el campo de posibilidades de creas diversas características para el polímero y con ello sus aplicaciones, como se muestra en la **Tabla 3**.
- La naturaleza electrofílica del isocianato propicia que se remueva la densidad electrónica del nitrógeno o del oxígeno del grupo isocianato.
- La síntesis de síntesis por componentes que poseen el grupo hidroxilo, adicionando isocianatos, es muy reactiva y ocurre a temperatura ambiente.
- La acción de los catalizadores basados en la polarización entre el grupo hidroxilo y el isocianato.
- La longitud y el peso molecular de la molécula del monómero tiene una influencia directa en la naturaleza del PU formado.
- Los monómeros de bajo peso molecular pueden producir concentraciones altas de uretanos y, por lo tanto, serán duros y rígidos.
- Los monómeros largos y de alto peso cuando se combinan para formar el PU crean una alta cantidad de segmentos blandos.
- Cuando el segmento blando aumenta, el material resultante se vuelve flexible y elastomérico.

Tabla 3. *Métodos más comunes en la síntesis de PU's y los tipos de Pu's que se pueden obtener, extraída de Akindoyo ét. al., (2016).*

Tipo de método	Tipo de PU
<i>Proceso de emulsificación de dos pasos</i>	PUBA's de alto contenido de sólidos
<i>Acoplamiento tiol-eno</i>	PU's basados en polioles aromáticos a base de cardanol, PUBA's a base de aceite vegetal
<i>Etapas de polimerización de crecimiento</i>	PU's a base de polioles de aceite vegetal y fosforilados, PU's a base de ácido tánico, PU's fosforilados, PU biodegradables y electroactivos, PUBA's a base de grupos de absorción UV, PU's a base de isocianato y poliéster-polioles, PU's conjugadas con folato, PU's de yodo, PUBA's de alto contenido sólido, PUBA's hiperramificadas, PU's híbridos de polihidroxiuretano, PU's

	transparentes de ácido graso, PUBA's basados en policarbonato de dioles, PU's de policaprolactona biodegradables, PU's polirotaxanos unidos por enlaces cruzados, PU's alifáticos biodegradables de bajo costo, PU's reticuladas con carbohidratos, PU's termoplásticos renovables basados en restos espirocetales rígidos, PUBA's ecológicos, PU's hiperramificados.
<i>Prepolímero (una etapa)</i>	PU's a base de flúor.
<i>Prepolímero (dos etapas)</i>	PU's a base de sulfadiazina, PU's a base de nanofibras de celulosa, PU's a base de polioliol derivado de cardanol y melamina.
<i>Libre de solventes y emulsificadores</i>	Acrilato de PUBA's fluorados.
<i>Emulsificación inversa</i>	PU's basados en trietoxisilano de cadena lateral y sílice coloidal.
<i>Hidroxilación y posterior alcoholisis/epoxidación</i>	PU's a base de base de aceite de jatropa.
<i>Asistido por microondas</i>	PU's de ciclodextrina.
<i>Síntesis de adición de Michael seguida de autoemulsificación</i>	PU's basados en dioles fluorados de longitud media.
<i>Policondensación</i>	PU's a base de quitosano, PU's a base de poliéster-polioliol, espumas de PU's polifuncionales.
<i>Poliadición</i>	PU's a base de caucho natural.
<i>Hidrólisis y condensación</i>	PUBA's a base de la hibridación de PU's-sílicas.
<i>Solventes verdes</i>	PU's a base de semillas de algodón y aceite de karanja
<i>Síntesis con no isocianatos</i>	PU's a base de soya y lignina.
<i>Reticulación</i>	PU's a base de terpeno.

1.3.7 Secuencia de producción para PUBA's (Poliuretanos base agua)

Las principales etapas de producción son (Noble, 1997):

1. La producción de los isocianatos (en exceso) con los polioliol dará lugar a los poliuretanos.
2. La segunda síntesis será con los remanentes de los grupos isocianatos con las aminas de las ureas que se añadirán.
3. La tercera síntesis tendrá lugar en la fase acuosa donde el isocianato reaccionará con el agua *in situ*, hidrolizando el grupo isocianato y dando lugar a aminas y ureas.

Dependiendo de los componentes de inicio de la síntesis se tendrá un solvente y un proceso de síntesis secundario, los más importantes son (Noble, 1997):

- Proceso de acetona: la extensión del prepolímero hidrofílico con diaminas en acetona como disolvente da lugar al poliuretano-poliureas. debido a la homogeneidad de la

solución da lugar a la formación controlada de cadenas del polímero, que al añadir el agua y remover la acetona se obtiene una dispersión con partículas de menor tamaño. La interacción de grupos iónicos con aniónicos, en la dispersión acuosa se genera la precipitación de los segmentos hidrofóbicos dando lugar a la inversión de la emulsión. Por tanto, se propicia un estrechamiento en la distribución de las partículas del polímero, el cual es utilizado en recubrimientos que requieren de plasticidad. Este tipo de recubrimientos tienen la función de estabilidad a la intemperie, resistencia a químicos y solventes, pero su flexibilidad no empata con la pueda tener el sustrato.

- Proceso de mezclado del prepolímero: método más común, el prepolímero hidrófilamente modificado que interacciona con los grupos isocianato libres es mezclado con una fase acuosa y la extensión de la cadena es completada con aminas.

A modo de resumen, se muestran los componentes más comunes que componen los PU's englobados en la **Tabla 4**, y se continúan describiendo algunos en secciones posteriores.

Tabla 4. Componentes de PU y razones de uso en su estructura molecular, extraída de Akindoyo *ét. al.*, (2016).

Componentes	Razones de uso
<i>Isocianatos</i>	Responsables de la reactividad de los PU's y propiedades de curado, de manera general, aunque su estructura química y las reacciones con otros componentes definirán las propiedades finales del PU.
<i>Poliolés</i>	Contribuye a segmentos flexibles, produciendo polímeros blandos, aunque su estructura química y las reacciones con otros componentes definirán las propiedades finales del PU.
<i>Catalizadores</i>	Para acelerar la síntesis entre el isocianato y los poliolés y permitir la síntesis bajas temperaturas.
<i>Plastificantes</i>	Reducir la dureza del material.
<i>Pigmentos</i>	Pigmentar los PU's, para propósitos estéticos.
<i>Reticuladores/extensores de cadena</i>	Modificaciones estructurales y soporte mecánico para mejores propiedades mecánicas.
<i>Agentes airantes/surfactantes</i>	Formar huecos por presencia de aire en la formación de espumas, control de formación de burbujas durante la síntesis y al crear la estructura de celda de esponjas.
<i>Rellenos</i>	Minimizar el costo y proveer de propiedades como fuerzas de tensión y rigidez.
<i>Retardantes de llama</i>	Reduce la inflamabilidad del material.
<i>Retardantes de humo</i>	Reduce la producción de humo cuando el material arda.

1.4 Análisis estructural de los poliuretanos

- La extensión de -NCO o terminación de la cadena del polímero determinara el peso molecular y la viscosidad de la emulsión resultante (Lee ét. al., 1997).
- Este no tiene monómeros uretano como comúnmente ocurre en los polímeros, el enlace químico que existe en este polímero es el uretano (-NHCOO-) el cual es un sitio medianamente reactivo en el poliuretano (Reghunadhan & Thomas, 2017).
- La variación de la temperatura de transición Vítreo (segmento blando) y la cristalización (segmento duro) son efectos del efecto de memoria de forma y se pueden cambiar con ionómeros, como dioles iónicos o grupos iónicos que contenga el diisocianato (Akindoyo ét. al., 2016).
- La presencia de funcionalidades reactivas en la cadena principal hace que incrementen la compatibilidad con la mayoría de los demás polímeros y se crea una red de trabajo estructural (Reghunadhan & Thomas, 2017).
- El segmento blando se relaciona con la temperatura de transición vítrea (y con ello con la temperatura de deformación), el segmento duro se relaciona con la forma permanente en la memoria (Akindoyo ét. al., 2016).
- PU's termoplásticos tendrán bloques de copolímeros de tipo (AB)_n, en donde A será el segmento blando (SB) y B el segmento duro (SD). Tal como se muestra en la **Figura 7**.
- La estructura cristalina de los PU's se observa a temperaturas bajas. A altas temperaturas, los cristalitas se funden y, por lo tanto, los cambios estructurales con la aplicación de temperatura pueden estudiarse mediante CDB y XRD.

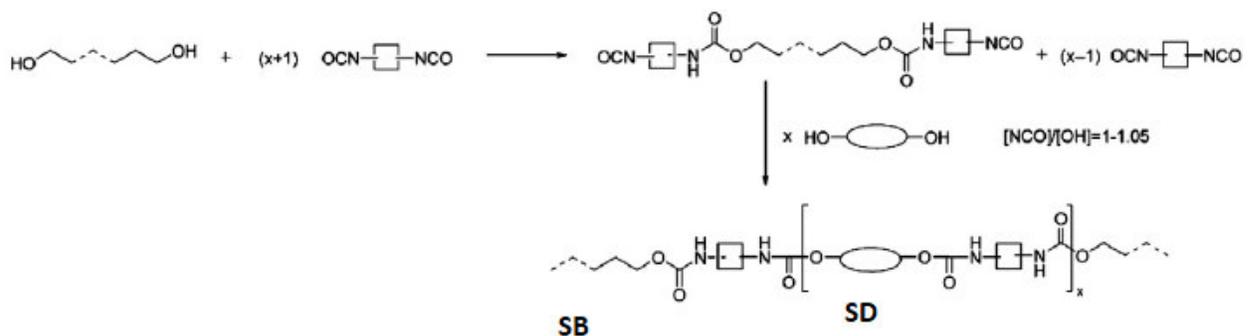


Figura 7. Segmentos en PU's, extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).

1.5 Separación de fases y miscibilidad

Los PU's sufrirán una separación de fases debido a la incompatibilidad entre los segmentos duros y blandos que los conforman. Los segmentos blandos actúan en la matriz polimérica como reticuladores, si los segmentos blandos son de una estructura de cade larga será pronunciada la separación de las fases, pero si la extensión de dicha cadena es corta la presencia de fases podría disminuir (Reghunadhan & Thomas, 2017).

La separación de fases afecta directamente la interacción de los puentes de hidrógeno con los sitios de unión uretanos, en las condiciones durante los procesos de síntesis, la proporción de longitud de segmentos duros y la temperatura del proceso de síntesis, impactando directamente con la cinética de la síntesis (Reghunadhan & Thomas, 2017).

Se presentarán diferentes estructuras para el mismo PU, las cuales dependerán de la temperatura a la cual se encuentre sometido, tal y como se muestra en la **Figura 8**.

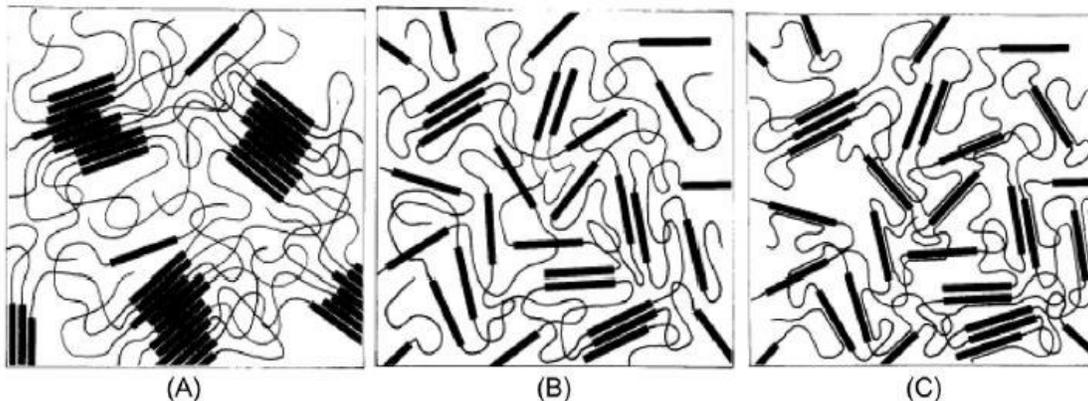


Figura 8. Estructuras de un PU's a diversas temperaturas: (A) morfología separada por fases a temperatura ambiente; (B) la mayoría de las estructuras disociadas a alta temperatura; (C) fase dispersa "atrapada" a una temperatura extremadamente baja. Extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).

Los estudios con CDB han determinado que cuando la temperatura es demasiado baja y la longitud de los segmentos duros es suficiente, entonces es posible la formación de microcristales. Un análisis morfológico con fuerza atómica microscópica determina el tipo de separación de fases que ocurre en las cadenas del PU (Reghunadhan & Thomas, 2017).

1.6 Dispersiones base agua

Para los PUBA's se han desarrollado diversas formulaciones para recubrimiento y adhesivos, debido a las múltiples legislaciones que dan lugar a restricciones para el uso de solventes volátiles orgánicos y su toxicidad como contaminantes del aire y al medio ambiente (Akindoyo ét. al., 2016). He ahí la ventaja que presentan los PUBA, dado que poseen una naturaleza hidrofóbica, y con la correcta dispersión del sistema en la fase acuosa es necesario el uso de emulsificadores, pero si la cadena del poliuretano es muy larga solo proveerá de inestabilidad en la fase acuosa. Por ello se aconseja introducir durante el proceso de síntesis extensores emulsificantes con grupos hidrofílicos de naturaleza iónica o aniónica. Los grupos aniónicos son los más utilizados como emulsificadores, como lo son ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos. Impedimentos estéricos del polioliol facilitarían la síntesis entre los grupos ácidos con el isocianato, durante el proceso de síntesis. Después de propiciar sistemas emulsificados será necesario la neutralización de los grupos ácidos remanentes con componentes básicos, para lo anterior se utilizarán aminas que además deberán ayudar a la dispersión del polímero final. Existen estabilizadores de la emulsión en fase acuosa los cuales pueden ser de naturaleza iónica o aniónica, los cuales proveerán las propiedades consecuentes (Noble, 1997), como se mostró en la **Tabla 1**.

Algunas de las propiedades de las dispersiones base agua para poliuretanos serán:

- Las dispersiones de PUBA con alto contenido de sólidos pueden ser preparadas con procesos en seco.
- Para dispersiones con un sistema coloidal de dos fases, se tendrán partículas del PU y de agua en el medio.
- Ciertas ramificaciones ácidos de los grupos ternarios nitrogenados en la cadena del PU serán neutralizadas y se formarán sales, con las cuales se crean centros de dispersión de agua.
- La cantidad y tipo de polioliol, isocianato, ionómeros y extensores de cadenas serán responsables de las propiedades de dispersión.

Existe un nuevo método para PUBA de alto contenido de sólidos (considerando productos comerciales, como los de COMEX, el porcentaje en sólidos tendrá un rango de 40-70% peso/peso), con dos pasos de proceso de emulsificación, con una distribución bimodal del

tamaño de partículas con estricto control. Se ha reportado que el método anterior hizo que la distribución del tamaño de partícula se considerara como un parámetro de la viscosidad y del contenido de sólidos, los cuales están interrelacionados. Estos sistemas altos en sólidos impactan en los tiempos de residencia y en el tamaño, aumentan, de los reactores, pero se reduce el tiempo para la formación de la película seca (Akindoyo *ét. al.*, 2016).

1.7 Caracterización de poliuretanos

1. Para determinar los componentes que se producen después de la formación del prepolímero de uretano, intervención del catalizador y el proceso de extensión de cadena, se utiliza FTIR y ERMN.
2. El grado de puentes de hidrógeno (**Figura 9**) entre los diferentes grupos funcionales presentes en los poliuretanos normalmente se estudia cuantitativamente utilizando FTIR, como se muestra en la **Figura 10**.
3. Las frecuencias de IR más comunes en los PU's se encuentran en la **Tabla 5**.
4. Para identificar las reacciones y cuantificar las interacciones de puente de hidrógeno en la síntesis de PU's se utiliza RMN.
5. El análisis con XRD es útil en el caso de muestras que involucren un PU cristalino.

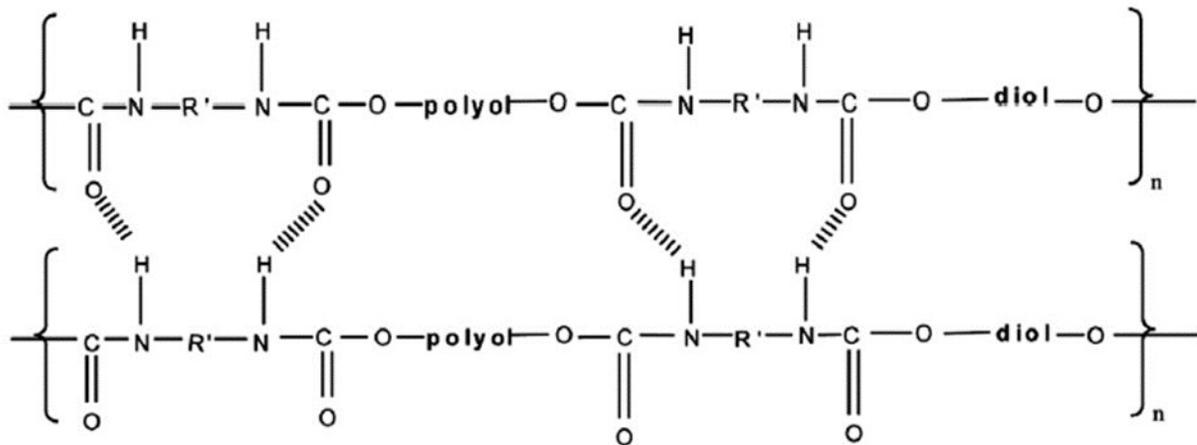


Figura 9. Puentes de hidrógeno en PU's. Extraído de Reghunadhan & Thomas, (2017).

Tabla 5. Frecuencias funcionales comunes en PU, extraída de Reghunadhan & Thomas, (2017).

Grupo	Modo	Frecuencia (cm ⁻¹)
-------	------	--------------------------------

N-H	Libre	3445-3450
N-H	N-H con N-H	3315-3340
N-H	N-H con O (éter)	3260-3290
C=O (Uretano)	Libre	1730-1740
C=O (uretano)	C=O con H-N	1703-1710
-CH ₂	Libre	2922
C=O	Libre	1700
-C-O-C	Libre	1329
NH	Libre	3328
-OH	Libre	3100-3700
-CH	Libre	2939

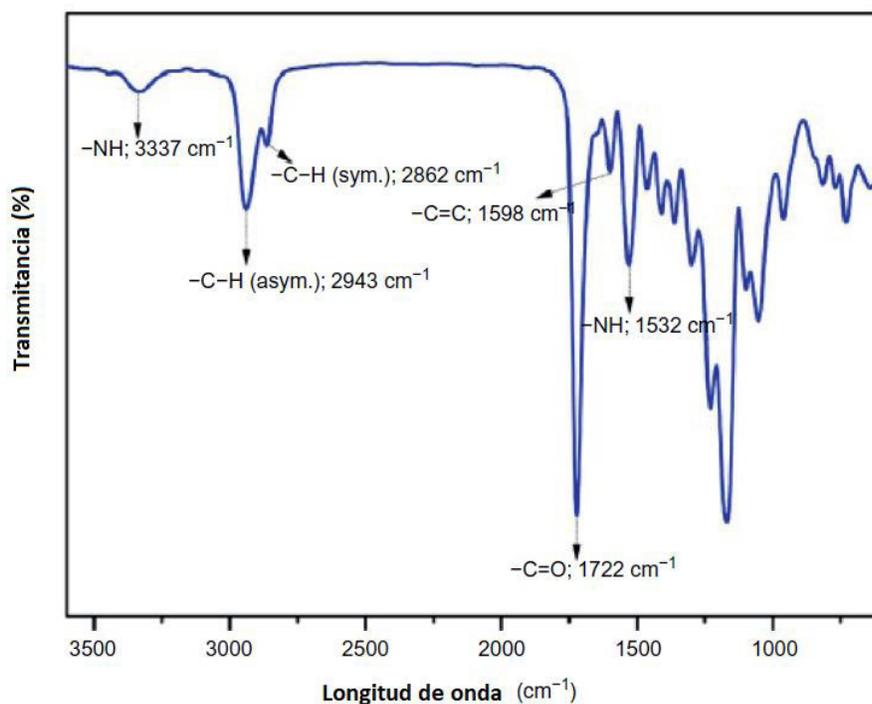


Figura 10. FTIR de un PU modelo. extraído de (Reghunadhan & Thomas, 2017).

1.8 Aplicaciones de poliuretanos

Dado que los PU combinan la durabilidad y la dureza de los metales con la elasticidad de los plásticos, genera un reemplazo de los metales en múltiples productos ingenieriles (Akindoyo ét. al., 2016).

1.8.1 Sistemas antimicrobianos

Los poliuretanos base agua tiene el potencial que pueden ser utilizados como biomateriales con excelente biocompatibilidad, debido a sus propiedades mecánicas adecuadas (Zhang, Wang, & Yu, 2018). El desarrollo de recubrimientos antimicrobianos representa un avance significativo en la salud y en el desarrollo de ambientes de trabajo aptos.

Los poliuretanos tienen sitios ricos en carbono como fuente de alimento para el crecimiento microbiano, un recubrimiento con buenas propiedades antimicrobianas tendrá múltiples aplicaciones (ya sea en hospitales, equipo de curación, implantes, estructuras marinas, equipos en plantas de tratamiento de aguas, etc.), recordando que una contaminación microbiana podría provocar daños severos en la salud humana con el incremento de sitios de infección. Así mismo, se han producido múltiples materiales orgánicos antimicrobianos los cuales incluyen fenoles, incrustaciones de mercurio, amidas y cianuro, pero estos sistemas sufren de hidrólisis haciéndolos poco aplicables. Por ello se ha optado por el uso de agentes antimicrobiales inorgánicos como nanopartículas de Au, Ag, Cu, SiO₂, TiO₂ y ZnO, las cuales han sido insertadas en matrices poliméricas de poliuretanos base agua con resultados prometedores (Tornero et al., 2018; Zhang ét. al., 2018). En los siguientes tres subtemas, se mencionan algunas potenciales aplicaciones características que existe de este tipo de nanocompuestos poliméricos.

1.8.2 Industria automotriz

Los PU tienen entre algunas de sus aplicaciones, el hacer los automóviles más confortables, usándolos en el cuerpo de los carros, parachoques, puertas, ventanas, etc. Estos materiales han ayudado a la reducción de desgaste por kilometraje con la reducción de pesos, incrementando el rendimiento del combustible consumido, protección con la absorción de radiación solar haciéndolos más confortables para los pasajeros, resistentes a la corrosión. Se utilizan primerís y recubrimientos modificados con nanofibras o nanopartículas que interactúan directamente con los segmentos duros de la matriz polimérica (Akindoyo ét. al., 2016).

1.8.3 En medios marinos

Las espumas rígidas de PU han ayudado en la exposición a altas temperaturas y en la resistencia a impactos, incrementando su resistencia al desgarre y a la abrasión, mayor capacidad de carga

para mayores pesos. Las cicloamilosas han sido utilizadas en PU para ayudar a remover ciertos componentes orgánicos como parabenos y fenoles provenientes del agua, contribuyendo a la remoción de componentes tóxicos del agua, además de ayudar con la remoción de cristales de violeta, anilina azul y agua de lavandería (Akindoyo ét. al., 2016).

1.8.4 Recubrimientos

Para obtener un recubrimiento, es necesario que el PU posea excelentes propiedades de adhesión a sustratos específicos, alta resistencia química, excelente secado, baja temperatura de flexibilidad y resistencia a la abrasión. Impartir propiedades anticorrosivas necesitara de la incorporación de nanopartículas específicas, como TiO_2 , dióxido de silicona, usados para recubrimientos de alto desempeño, estos materiales además podrán proveer de un tiempo de vida prolongado. También se busca que este tipo de materiales resistan a la degradación por la exposición a la radiación UV, debido a aplicaciones en exteriores (Akindoyo ét. al., 2016).

Se han desarrollado innumerables PU con ciertas hiperramificaciones poliméricas los cuales han proporcionado brillo, alta solubilidad y flexibilidad al desarrollo de recubrimientos (Akindoyo ét. al., 2016).

1.9 Dinámica molecular en GROMACS™

GROMACS™ es un software que está enfocado principalmente en realizar simulaciones de dinámica molecular y minimización de energía (utilizado en química computacional y el modelado molecular) (GROMACS, s. f.). Mencionar el término química computacional es hacer alusión al uso de técnicas como la mecánica cuántica de moléculas hasta la dinámica de grandes agregados moleculares complejos. Mientras que el modelado molecular indica el proceso general de describir sistemas químicos complejos o en diseño de nuevos materiales, considerando un modelo atómico realista, con la finalidad de comprender y predecir las propiedades macroscópicas. En el modelado molecular las propiedades físicas macroscópicas serán distinguidas por:

- Propiedades de equilibrio estático, tal como la constante de unión de un inhibidor a una enzima, la energía potencial promedio de un sistema o la función de distribución radial de un líquido.
- Propiedades de equilibrio, tal como la viscosidad de un líquido, los procesos de difusión en membranas, la dinámica de los cambios de fase, etc.

Es importante señalar que elegir una técnica de simulación depende del método para producir resultados fiables. Idealmente, la ecuación de Schrödinger (relativista) dependiente del tiempo describe las propiedades de sistemas moleculares con alta precisión, pero nada más complejo que el estado de equilibrio de unos pocos átomos no puede manejarse en este nivel tipo *ab initio*, por tanto, son necesarias aproximaciones o la implementación de parametrización empírica del modelo utilizado. Si las simulaciones basadas en principios físicos de interacciones atómicas aún fallan debido a la complejidad del sistema, el modelado molecular se basa completamente en un análisis de similitud de datos estructurales y químicos conocidos, los métodos QSAR (Relaciones Cuantitativas Estructura-Actividad) y muchas predicciones de estructura de proteínas basadas en homología pertenecen a esta categoría.

Las propiedades macroscópicas, de los materiales que se simulan con GROMACS™, son siempre promedios de conjuntos sobre un conjunto estadístico representativo (ya sea en equilibrio o no) de sistemas moleculares, por lo cual, se tendrán las siguientes consecuencias:

- Es necesario generar un conjunto representativo a una temperatura dada, para poder calcular las propiedades macroscópicas. Pero esto no es suficiente para calcular las propiedades de equilibrio termodinámico que se basan en energías libres, como equilibrios de fase, constantes de unión, solubilidades, estabilidad relativa de conformaciones moleculares, etc.
- Las simulaciones podrán presentar simplificaciones de interacciones en el sistema analizado y promediar detalles irrelevantes. La ciencia de la mecánica estadística proporciona las simplificaciones planteadas, dado que plantean una jerarquía de métodos que van desde considerar grupos de átomos como una unidad, describir el movimiento en un número reducido de coordenadas colectivas, promediar sobre moléculas de disolvente con potenciales de fuerza media combinados con dinámica estocástica, a dinámica mesoscópica que describe densidades en lugar de átomos y flujos como respuesta a gradientes termodinámicos en lugar de velocidades o aceleraciones como respuesta a fuerzas.

Para la generación de un conjunto de equilibrio representativo se encuentran disponibles dos métodos:

1. Simulaciones de Monte Carlo; no requieren el cálculo de fuerzas, no producen estadísticas significativamente mejores que dinámica molecular en una cantidad determinada de tiempo de computadora
2. Simulaciones de dinámica molecular; método más universal que requiere de una minimización de energía robusta del sistema analizado (la minimización de energía reduce el ruido térmico en las estructuras y las energías potenciales para que se puedan comparar mejor).

*Para la generación de conjuntos en no equilibrio y para el análisis de eventos dinámicos, sólo el segundo método es apropiado.

Simulaciones de dinámica molecular

Las simulaciones de dinámica molecular resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N átomos que interactúan:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, \quad i = 1 \dots N \quad (1)$$

Donde:

- r es la posición de una partícula con respecto a un punto fijo en el espacio se denota con el vector r
- t es el tiempo
- m es la masa de la partícula
- F es la fuerza resultante
- i es el número de átomos que interactúan

Las fuerzas son las derivadas negativas de una función potencial $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$:

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (2)$$

Las ecuaciones se resuelven simultáneamente en pequeños pasos de tiempo. El sistema se sigue durante algún tiempo, teniendo cuidado de que la temperatura y la presión permanezcan en los valores requeridos, y las coordenadas se escriben en un archivo de salida a intervalos regulares. Las coordenadas en función del tiempo representan una trayectoria del sistema. Después de los cambios iniciales, el sistema generalmente alcanzará un estado de equilibrio. Al

promediar sobre una trayectoria de equilibrio, se pueden extraer muchas propiedades macroscópicas del archivo de salida, el cual tendrá las siguientes consideraciones:

- **Las simulaciones son clásicas**

Usar la ecuación de movimiento de Newton implica automáticamente el uso de la mecánica clásica para describir el movimiento de los átomos, pero hay excepciones, por ejemplo, las vibraciones de alta frecuencia de los enlaces covalentes. La mecánica estadística de un oscilador armónico clásico difiere apreciablemente de la de un oscilador cuántico real cuando la frecuencia de resonancia ν se aproxima o excede $\frac{k_B T}{h}$ (k_B es la constante Boltzmann, T es la temperatura y h es la constante de Planck). Por tanto, todas las frecuencias superiores a, digamos, 100 cm^{-1} pueden comportarse mal en las simulaciones clásicas. Esto significa que prácticamente todas las vibraciones de enlace y de ángulo de enlace son sospechosas, e incluso los movimientos de enlace de hidrógeno como vibraciones de enlace H de traslación o libración están más allá del límite clásico (**Tabla 6**). Entonces es necesario plantear los siguientes escenarios:

1. Si realizamos simulaciones de dinámica molecular usando osciladores armónicos para enlaces, deberíamos hacer correcciones a la energía interna total $U = E_{\text{ciné}} + E_{\text{Pot}}$ y el calor específico C_V (y a la entropía S y la energía libre G si se calculan). Las correcciones a la energía y el calor específico de un oscilador unidimensional con frecuencia ν son:

$$U^{MC} = U^{Cl} + kT \left(\frac{1}{2}x - 1 + \frac{x}{e^x - 1} \right) \quad (3)$$

$$C_V^{MC} = C_V^{Cl} + k \left(\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} - 1 \right) \quad (4)$$

Donde MC es el cálculo molecular cuantitativo, Cl es el cálculo clásico y x es $\frac{h\nu}{k_B T}$.

2. Podemos tratar los enlaces (y los ángulos de enlace) como restricciones en las ecuaciones de movimiento. GROMACS™ tiene esta opción para enlaces y ángulos de enlace.

Tabla 6. *Típicas frecuencias vibracionales en moléculas y puentes de hidrógeno en líquidos, extraído de GROMACS, s. f.*

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
C-H, O-H, N-H	Estiramiento	3500-3000
C=C, C=O	Estiramiento	2000-1700

HOH	Flexión	1600
C-C	Estiramiento	1600-1400
H2CX	" <i>sciss, rock</i> "	1500-1000
CCC	Flexión	1000-800
O-H ... O	libracional	700-400
O-H ... O	Estiramiento	200-50

- **Los electrones están en el estado fundamental**

En dinámica molecular se usa un campo de fuerza conservador que es función de las posiciones de los átomos únicamente. Esto significa que los movimientos electrónicos no se consideran: se supone que los electrones ajustan su dinámica instantáneamente cuando cambian las posiciones atómicas (la aproximación de Born-Oppenheimer) y permanecen en su estado fundamental. Pero, por supuesto, los procesos de transferencia de electrones y los estados excitados electrónicamente no pueden tratarse.

- **Los campos de fuerza son aproximados**

Los campos de fuerza proporcionan las fuerzas. En realidad, no forman parte del método de simulación, pero la forma de las fuerzas que se pueden utilizar en un programa en particular está sujeta a limitaciones. El campo de fuerza que se incorpora en GROMACS™ se describe como aditivo por pares (aparte de las fuerzas de Coulomb de largo alcance), no puede incorporar polarizabilidades y no contiene ajuste fino de interacciones. Es bastante útil y fiable para macromoléculas biológicamente relevantes en solución acuosa.

- **El campo de fuerza es aditivo por pares**

Esto significa que todas las fuerzas no vinculadas resultan de la suma de interacciones de pares no vinculados.

- **Las interacciones de largo alcance se cortan**

GROMACS™ siempre usa un radio de corte para las interacciones de Lennard-Jones y, a veces, también para las interacciones de Coulomb. La "convención de imagen mínima" utilizada por GROMACS™ requiere que solo se considere una imagen de cada partícula en las condiciones de contorno periódicas para una interacción de par, por lo que el radio de corte no puede exceder la mitad del tamaño de la caja. Eso sigue siendo bastante importante para los sistemas grandes, y solo se esperan problemas para los sistemas

que contienen partículas cargadas. Pero entonces pueden suceder cosas realmente malas, como la acumulación de cargas en el límite de corte o energías muy incorrectas. Para tales sistemas, debe considerar el uso de uno de los algoritmos electrostáticos de largo alcance implementados, como el mallado de partícula de Ewald.

- **Las condiciones de contorno no son naturales**

Se verán utilizarán condiciones de contorno periódicas para evitar límites de fase reales.

2 Antecedentes

El desarrollo de recubrimientos poliméricos que contienen nanopartículas tiene limitada la cantidad de éstas, pero una composición rutinaria de un recubrimiento de manera general será (Tornero ét. al., 2018):

- 5% del sistema total en emulsionantes (tensioactivos), antiespumantes, humectantes, dispersantes, biocidas, codisolventes, plastificantes o coalescentes, agentes hidrófobos (silanos y polisiloxanos), extensores (coloides) y espesantes, a base de materiales orgánicos como polímeros (aditivos reológicos de poliuretano o acrílico) o celulosa, y minerales inorgánicos modificados como bentonitas, laponitas, sepiolitas o zeolitas.
- Una matriz polimérica o aglutinante.
- Pigmentos y extendedores (que confieren color y construcción).
- Solvente. El solvente es de naturaleza orgánica, para una pintura a base de solvente, o agua, para una pintura de emulsión a base de agua o látex.

Un recubrimiento tendrá la funcionalidad de proteger al sustrato en el cual es aplicado evitando procesos como la corrosión. La corrosión es un proceso continuo, puede ser prevenido por varios métodos como protecciones catódicas, anódicas y de barrera (Rashvand & Ranjbar, 2013). Crear una protección de barrera reduce la permeabilidad de los productos químicos corrosivos, especialmente en metales. Recubrimientos orgánicos incorporan en su matriz polimérica rellenos y pigmentos anticorrosivos, de tamaño micro, pero se presentan efectos como disminución en transparencia, flexibilidad, adherencia y resistencia al rayado del revestimiento (Christopher ét. al., 2016). La corrosión electroquímica de metales es un proceso espontáneo porque la mayoría de los metales son inherentemente inestables (Rashvand & Ranjbar, 2013). Las propiedades de

barrera en los recubrimientos dependen principalmente de la integridad del aglutinante utilizado en la dispersión del sistema polimérico y de su adhesión al sustrato en el que se aplicará.

Las modificaciones estructurales, proveen propiedades específicas de desempeño al recubrimiento y que se han explorado con la adición a la matriz polimérica de NP. Las NP comúnmente utilizadas en recubrimientos orgánicos son SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 y arcilla. Predominantemente, el tamaño, la forma y la concentración de estos MNP (Materiales de nanopartículas) determinan las propiedades del recubrimiento tales como protección contra la corrosión, resistencia a químicos, resistencia a abrasión, propiedades de barrera mejoradas y resistencia al impacto, rasguño, etc., (Christopher ét. al., 2016). La dispersión de MNP en un medio polimérico es un proceso soportado, hoy en día se han desarrollado varios métodos para estabilizar las partículas en la matriz, tal como (Christopher ét. al., 2016), usando agentes tensioactivos, agentes de recubrimiento, modificadores de superficie, dopantes, etc., muchos agentes modificadores de superficie son ácidos grasos de cadena larga, diversos tipos de silanos, encapsulación de polímeros, tensioactivos, etc.

2.1 Uso de NPZnO (Nanopartículas de óxido de zinc)

El desarrollo del trabajo de Awad ét. al. (2011), reporta interacciones interfaciales fuertes entre superficies de nanopartículas de ZnO en contacto con la matriz polimérica de PUBA's. Donde las NPZnO en PUBA alteran la estructura molecular de la matriz polimérica, disminuyendo la densidad de volumen libre y que es proporcional al incremento de la reticulación física de la matriz polimérica.

El trabajo de Rashvand & Ranjbar, (2013) plantea las siguientes aseveraciones:

- Recubrimientos de PUBA con 3% en peso de NPZnO, en sustratos (paneles) de acero fosfatados por electrodeposición catódica estándar. Dichos recubrimientos se sumergieron en soluciones 3,5% en peso de NaCl durante 2880 horas (120 días).
- Evaluando por EIS (Impedancia electroquímica) los sustratos recubiertos anteriormente se encontraron que muestran una resistencia a la corrosión de 2 órdenes de magnitud más alto que el de las películas ordenadas. Como se muestra en la **Figura 11**.

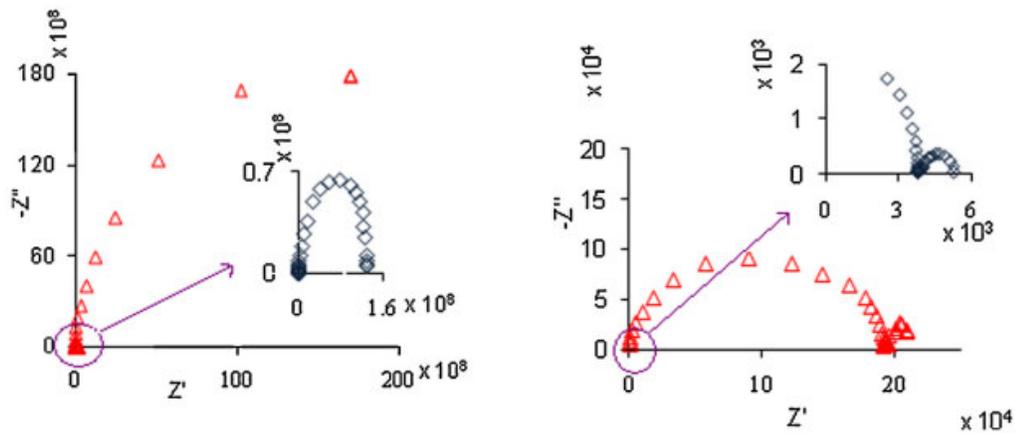


Figura 11. Resultados de la EIS para diferentes tiempos de inmersión del sistema de PUBA con NPZnO de Rashvand & Ranjbar, (2013), para 720 y 2880 horas, respectivamente. Extraído de Rashvand & Ranjbar, (2013).

El trabajo de Christopher ét. al. (2016), presentas las siguientes posibilidades en el uso de NPZnO:

- Uso de NPZnO en PUBA modificados con biopolímeros (alginato de sodio y lignosulfonato preparados mediante la modificación de la superficie de las nanopartículas, utilizando principalmente ultrasonido para dispersar los nanofillers en medio polimérico, para recubrir acero suave.
- Incorporar NPZnO suministra al recubrimiento un efecto de resistencia a la corrosión, en sustratos de acero.
- Si no existe la funcionalización de la NP en la matriz polimérica y debida integración a la matriz, el desempeño del recubrimiento será deficiente.
- Utilizar una dispersión de un PUBA (Poliéster uretano alifático, PU-687 de Stahl polymers) con NPZnO.
- Síntesis de NPZnO a partir de soluciones etanol de NaOH y $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, método sol-gel.
- El efecto de anclaje de las NPZnO en biopolímeros previene la aglomeración en la dispersión, debido a fuerzas estériles repulsivas entre partículas, este efecto estabiliza las partículas en el agua medio de PU. Las micrografías TEM muestran que no hay aglomeración en ZnO modificado en superficie, que apoya la dispersión efectiva en medio WPU. SEM y RXED permitieron determinar la homogeneidad del PUBA y las NPZnO. Como se muestra en la **Figura 12**.

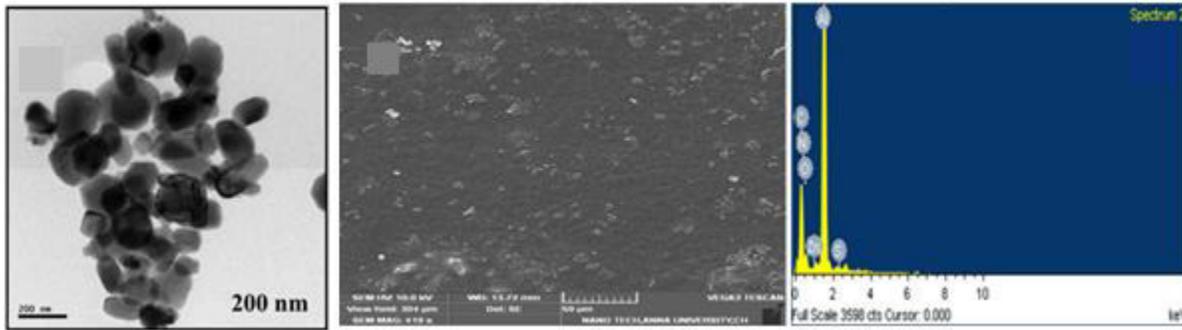


Figura 12. TEM, SEM y RXED de PUBA con biopolímeros e incorporación de NPZnO del trabajo de Christopher *ét. al.* (2016).

- El ángulo de contacto, con el sustrato de acero dulce, aumenta al aumentar el contenido de *nanofiller* y los compuestos resultantes se mezclan en una sola fase. Dicha fase no puede permanecer en la superficie del recubrimiento debido a la alta energía de la superficie, por lo tanto, la polaridad de la superficie disminuye y el ángulo de contacto aumenta. Como se muestra en la **Figura 13**.

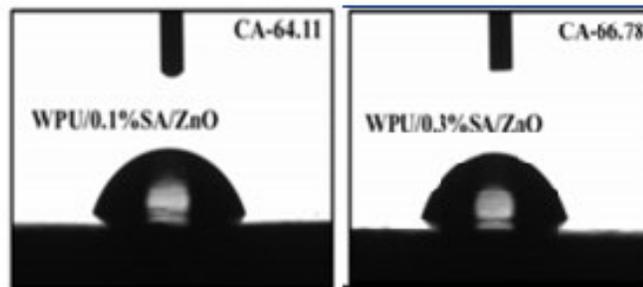


Figura 13. Ángulo de contacto de agua con el PUBA con biopolímeros e incorporación de 0.1% (izquierda) y 0.3% (derecha) p/p de NPZnO del trabajo de Christopher *ét. al.*, (2016).

- Con PP (Polarización potenciodinámica) se demuestra el efecto de la dispersión de *nanofiller* en el recubrimiento protege el sustrato (acero dulce) contra la corrosión al disminuir la porosidad del revestimiento. La dosis de NPZnO aumenta la eficiencia de protección del acero con el llenado de los poros en el recubrimiento, lo cual no permite que las especies corrosivas entren al sustrato.
- Resultados de la EIS indican que NPZnO con PUBA son más inertes frente a la corrosión electroquímica. Debido al siguiente mecanismo; los electrones de flujo fueron restringidos del sustrato cerrando los poros, por lo que se reduce el movimiento de especies corrosivas entre la interfaz metal/recubrimiento. Como se muestra en la **Figura 14**.

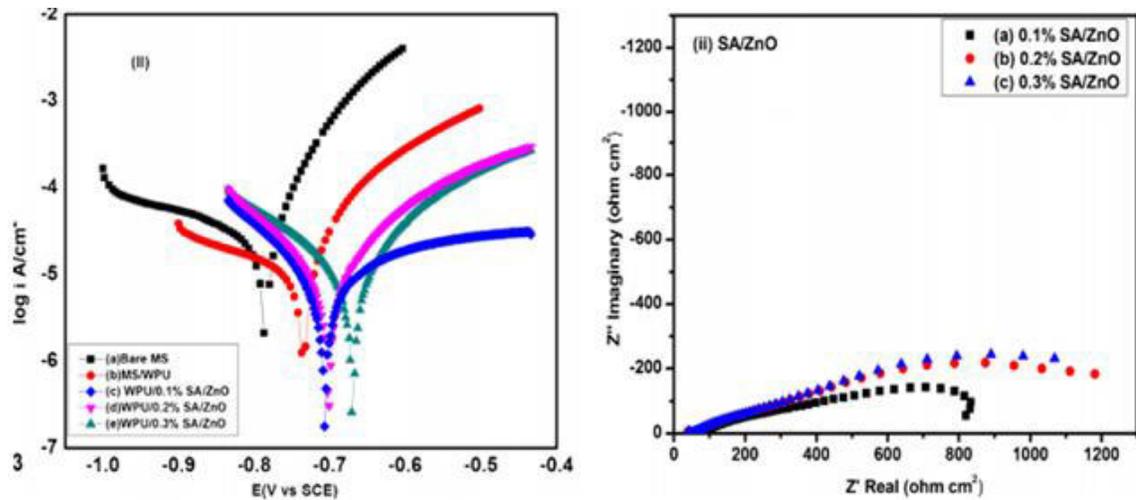


Figura 14. PP e EIS, respectivamente, del PUBA con biopolímeros e incorporación de NPZnO del trabajo de Christopher ét. al., (2016).

El trabajo de Tornero ét. al. (2018), demostró varias posibilidades del uso de NPZnO en recubrimientos base agua, dichas oportunidades son:

- Presentan la singularidad de tener bastas área superficiales y estructuras cristalinas únicas, las cuales le han permitido combatir microorganismos como: *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella senftenberg* y *Staphylococcus aureus*.
- La actividad antimicrobiana dependerá del tamaño de las NPZnO, dicha teoría se basa en la formación de radicales libres en la superficie de los MNP y el daño a los lípidos en las membranas de las células bacterianas por la acción de los radicales libres, causando alteración en la estructura de la membrana celular bacteriana.
- Uso de las NPZnO con Ag como aditivo antimicrobiano de recubrimientos base agua (emulsión de acetato de vinilo/etileno), en donde las formulaciones con 0.15% (p/p) mostraron >55 mm de inhibición zona contra las principales bacterias y mohos probados.
- La dificultad en la inclusión del MNP de ZnO-Ag es representada en la tensión superficial del sistema polimérico e inorgánica, por ello utilizaron dispersantes (15% en p/p, de Elementis Specialties, UK) y humectantes (Borchers Chemie GmbH, Germany) incorporados en la formulación.
- El tamaño de NP más efectivo en la dispersión correcta en la matriz polimérica es de 13-25 nm con un área superficial de 40-120 m²/g.

- La incorporación adecuada del MNP es una integración al recubrimiento mediante con sonicación ultrasónica.

Considerando a Awad, Al-Rashdi, Abdel-Hady, Jean, & Van Horn, (2019), el ZnO es un semiconductor, con alta demanda económica debido a su aprovechamiento en dispositivos optoelectrónicos que operan en longitudes de onda azules y ultravioleta. Además de que este compuesto presenta una absorción de radiación UV reportada como un band gap de 3.4 eV (365 nm). Además de demostrar actividad antibacteriana a pH de 7-8 en ausencia de luz, de ser utilizados en sistemas de empaçado como aditivo a plásticos para prevenir el daño por exposición a radiación UV (Awad ét. al., 2019). Existen múltiples métodos de síntesis de NPZnO como son (Awad ét al., 2019):

- Hidrotermal
- Sol-gel
- Evaporación térmica
- Deposición electroquímica
- Métodos sonoquímicos

De entre los métodos antes mencionados, el sol-gel es uno de los más utilizados para sintetizar nanopartículas porque presenta múltiples ventajas como son menor costo, tamaño más controlado, etc. En la síntesis por sol-gel de NPZnO, se mencionará a continuación un caso de especial interés, que corresponde al trabajo de Salazar-Bravo et al, (2019) que presentan la síntesis de NPZnO (a partir de acetato de zinc dihidrato en metanol) con el método tradicional sol-gel (acoplado a un tratamiento térmico de 673 K, 873 K y 1073 K) y la adición de 2, 4 o 6% en peso de un PUBA comercial (U-5510 de COMEX, con su respectivo catalizador comercial U-5500) es posible producir recubrimientos híbridos para la inhibición de la corrosión del acero al carbono AISI 1018 CS (aplicados por aspersion). El estudio de XDR de las NPZnO indican que la temperatura en el tratamiento de síntesis no impacta en la fase wurtzita, con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), y (203), del material tal como se observa en **Figura 15**.

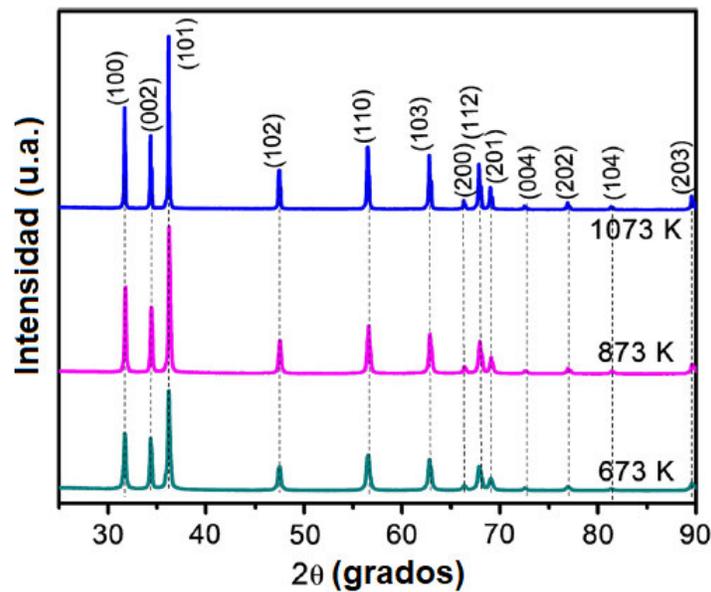


Figura 15. XDR de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019).

Dichas NP no parecen contener impurezas significativas. Con la ecuación de Scherrer se determinaron los tamaños de partícula para las NPZnO, tal y como se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Tamaño de partícula de las NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019) a partir de datos de XDR.

Temperatura de síntesis de las NPZnO (K)	Tamaño (nm)
673	33.1 ± 0.02
873	47.61 ± 0.03
1073	72.0 ± 0.05

Para visualizar los tamaños de las NPZnO en la **Figura 16**, se muestran las SEM de los materiales correspondientes.

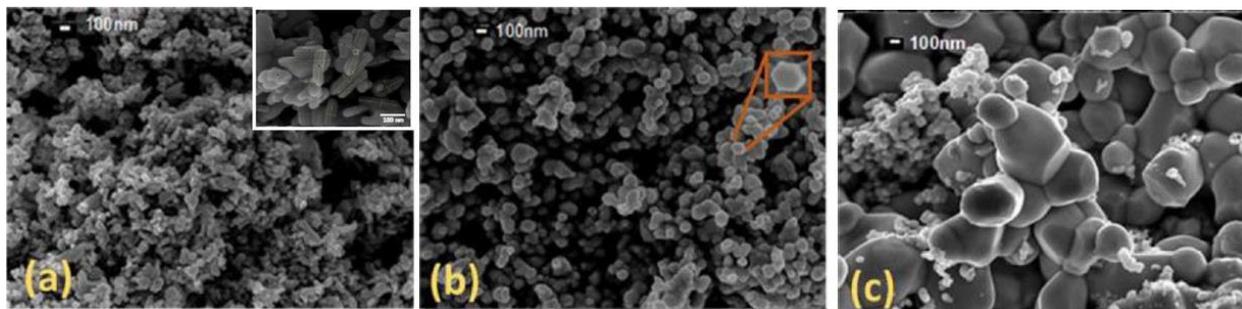


Figura 16. SEM de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019), para síntesis por el método sol-gel a 673 K (a), 873 K (b) y 1073 K (c).

Derivado del análisis con SEM de las NPZnO, se obtuvieron los tamaños de los materiales, los cuales se pueden observar en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Tamaño de partícula de las NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019), a partir de datos de SEM.

Temperatura de síntesis de las NPZnO (K)	Tamaño (nm)
673	41.87 ± 11.87
873	98.27 ± 29.37
1073	152.40 ± 51.92

Con un estudio de reflectancia difusa UV-Vis se logra determinar que las NPZnO son factibles de ser incorporadas en polímeros para retardar el proceso de degradación por interacción con radiación UV, y así actuar como absorbente de radiación UV (protección de materiales sensibles a la luz de 200 a 378 nm), tal y como se puede observar en la **Figura 17**.

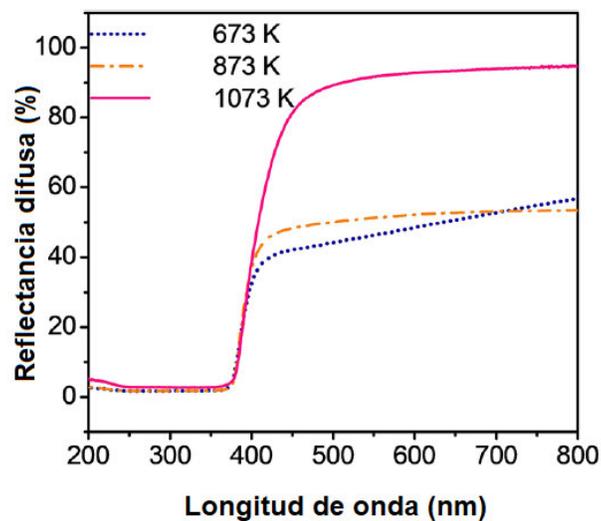


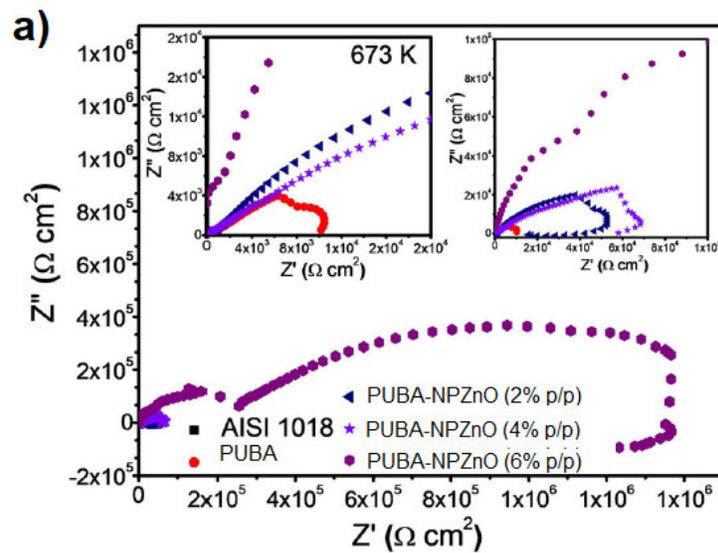
Figura 17. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de nanoestructuras de ZnO tratado térmicamente a 673 K, 873 K y 1073 K. Extraído de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019).

A partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se sacaron estimaciones de energía de banda prohibida, reflejadas en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Energía de banda prohibida de las NPZnO del trabajo de (Salazar-Bravo *et al.*, 2019) a partir de datos de SEM.

Temperatura de síntesis de las NPZnO (K)	Energía de banda prohibida (eV)
673	3.13
873	3.10
1073	3.05

El análisis del compuesto obtenido por Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019), mediante EIS indican la presencia de dos arcos asociados con un proceso inductivo, pero pueden aumentar la polarización con una resistencia de 10^4 a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Con los resultados mostrados en la **Figura 18** se concluye que la combinación del tratamiento térmico de síntesis y la cantidad de NPZnO en la matriz polimérica puede modular la hidrofobicidad y compacidad relativa de los recubrimientos híbridos. Donde la hidrofobicidad es un fenómeno metaestable, donde el grosor puede ayudar mejorarlo; luego, la adición de NPZnO redujo defectos de revestimiento, que a su vez frenaron la corrosión por penetración, provocando un incremento en la resistencia a la corrosión.



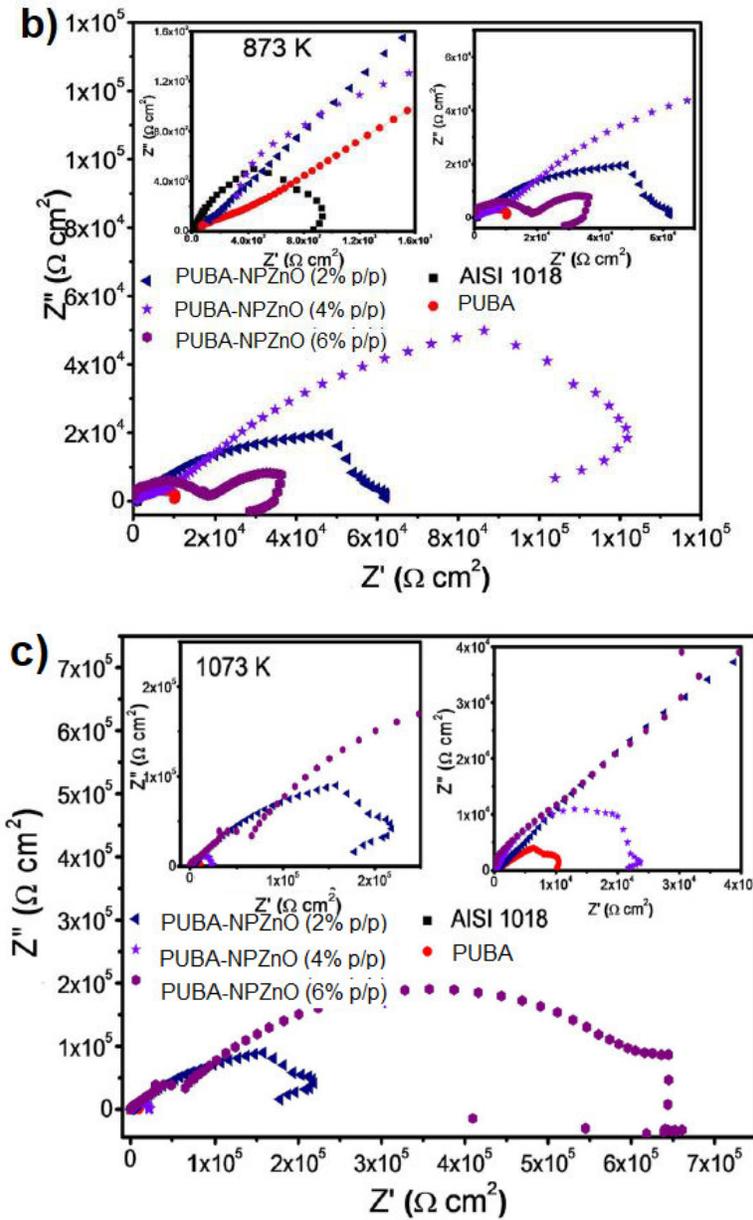


Figura 18. EIS de NPZnO del trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019), para síntesis por el método sol-gel a 673 K (a), 873 K (b) y 1073 K (c).

Con el trabajo de Salazar-Bravo *ét. al.*, (2019) se concluye que incluir NPZnO (sintetizadas a 1073 K) en la matriz de un PUA es una alternativa ecológica para retrasar la corrosión en sustratos de AISI 1018 CS, debido al aumento de la impedancia mostrada en el EIS de la **Figura 18**.

2.2 Uso de B-C (B-Ciclodextrina)

En la **Figura 19**, se presenta un bosquejo de los resultados del trabajo de Salipira *ét. al.*, (2008) e indican la factible del uso de con B-C como fuente de grupos hidroxilo (poliol) en la obtención de PU (utilizando como disolvente *N, N*-dimetilformamida, DMF), los cuales han sido acoplados a nanotubos de carbono (CNT, en 1%, 2%, 3%, 4% y 5% de composición con respecto a la masa de la B-C) para la eliminación de contaminantes orgánicos en niveles de agua a bajos niveles de concentración.

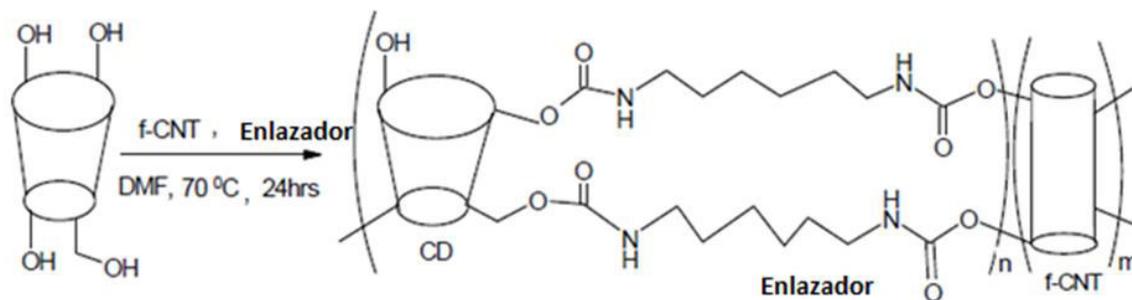


Figura 19. Reacción de polimerización de ciclodextrina y nanotubos de carbono. Extraído de Salipira *ét. al.*, (2008).

En la **Figura 20** se denota la reducción del pico del isocianato en aproximadamente 2700 cm^{-1} indicando la completa polimerización del sistema, además de presentarse bandas de absorción característicos de los grupos OH (3382 cm^{-1}), CH (2938 cm^{-1}), C=O (1714 cm^{-1}), C=C (1631 cm^{-1}) y CO (1034 cm^{-1}) que confirman aún más que tuvo lugar la polimerización entre monómeros y el isocianato. El sistema resultante fue insoluble en agua y solventes orgánicos.

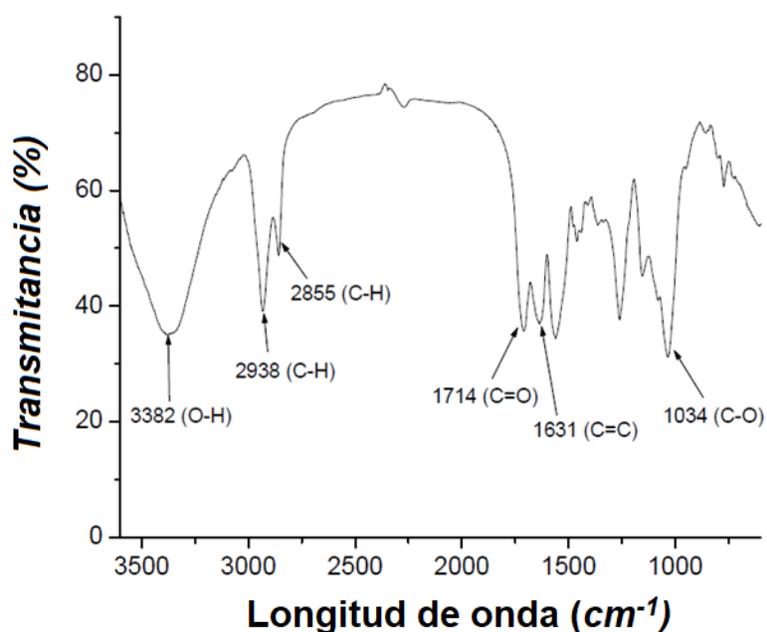


Figura 20. Espectro IR de un polímero con 1% nanotubos de carbono de paredes múltiples (B-C/Diisocianato de hexametileno). Extraído de Salipira *ét. al.*, (2008).

El trabajo de Mohamed *ét. al.*, (2015) indica que la síntesis de PU con B-C, reticulados, necesita de un isocianato bifuncional para establecer modelos moleculares únicos (reticulación basada en el control de los sitios de sustitución) y con propiedades de sorción (retención de huéspedes de naturalezas químicas variables). La estructura de la B-C, con múltiples hidroxilos primarios y secundarios, con valores de pKa variables tendrá efecto en la velocidad de adición de diisocianato durante la reticulación, así como en impedimentos estéricos, según indican Mohamed *ét. al.*, (2015). Parte importante del sistema de PU reticulado es la forma de adición del diisocianato durante la síntesis del material, Mohamed *ét. al.*, (2015) emplearon la adición gota a gota versus rápida del diisocianato en composición variable, con un análisis mediante IR determinaron que la adición rápida del diisocianato permite una reticulación mayor en 3.1% al gota a gota (pero produce un polímero globular, **Figura 21** y de menor tamaño de partícula **Figura 22**).

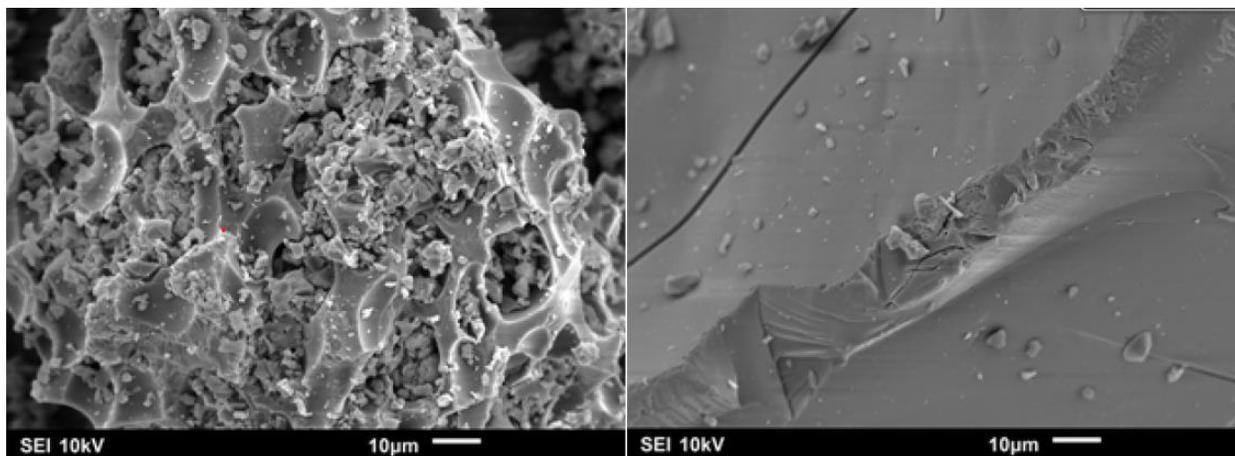


Figura 21. SEM del PU con B-C de Mohamed *ét. al.*, (2015), lado izquierdo con adición del diisocianato gota a gota y del lado derecho con adición rápida.

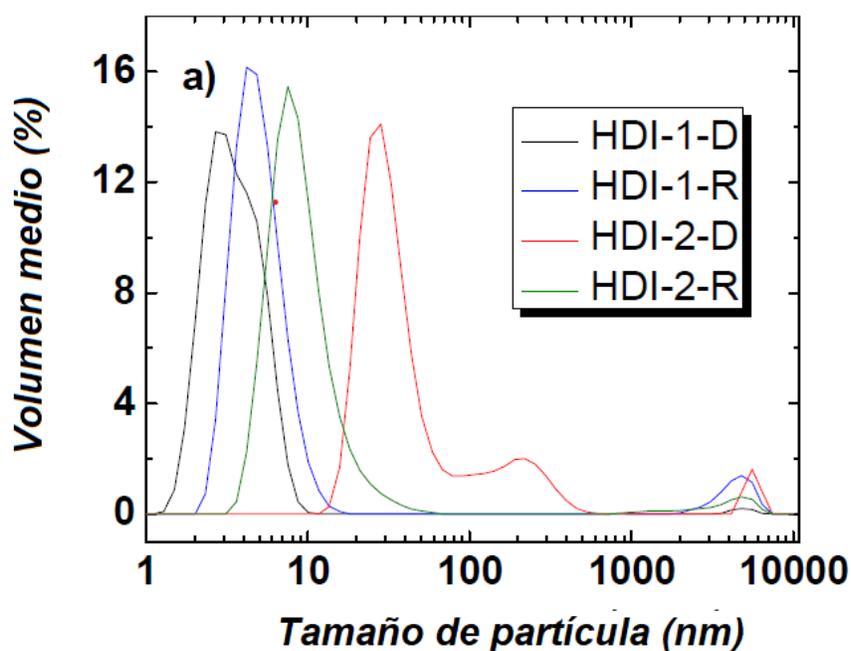


Figura 22. Tamaño de partícula del PU con B-C de Mohamed *ét. al.*, (2015) con diisocianato de hexametileno (HDI) con adición del diisocianato gota a gota (D) y del lado derecho con adición rápida (R).

Lee, Hur, & Kim, (2017) indican que los PU's tendrán una degradación microbiana que estará relacionada con las propiedades de dichos polímeros (grupos funcionales presentes en la cadena polimérica, tamaño de la cadena, orientación y grado de reticulación. Por ello es imprescindible trabajar con sistemas que utilicen reticulantes apropiados para propiciar sistemas con biodegradabilidad, considerando los temas actuales de sostenibilidad de procesos y productos

Lee, Hur, & Kim, (2017) consideran a la B-C (compuesta de siete residuos de d-glucopiranososa unidos por enlaces α -1,4-glicosídicos) una estructura con una cavidad interna hidrofóbica y una exterior hidrofílica (por la presencia de hidroxilos, los cuales proveen de sitios múltiples de reticulación), estables térmicamente (soporta hasta 300 °C, antes de degradarse) y la formación de complejos de inclusión (el compuesto, molécula huésped, encierra espacialmente a otro) con una variedad de componentes. En el trabajo de Lee, Hur, & Kim, (2017) hacen reaccionar un prepolímero de ácido dimetilol butanoico (DMBA) y 3-isocianatopropiltrietoxisilano (ICPTES) con la B-C, debido a una reacción de condensación entre los grupos silanol de ICPTES y los grupos hidroxilo de B-C, como se puede observar en la **Figura 23**.

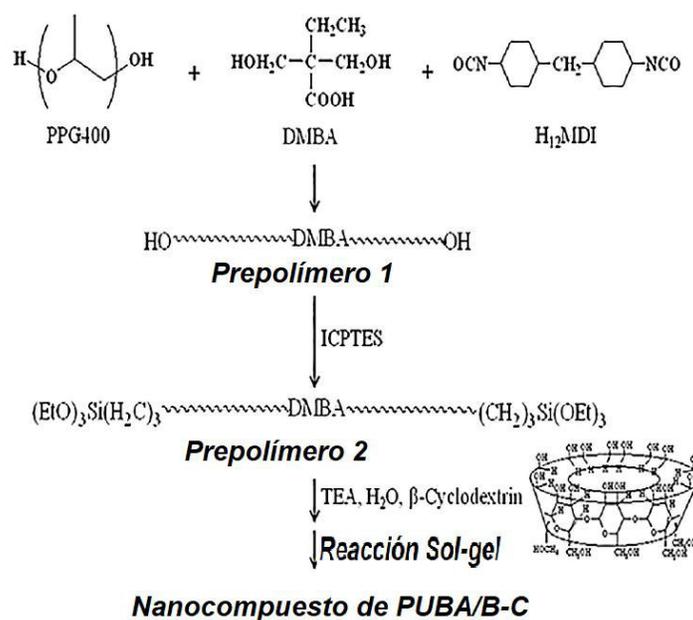


Figura 23. Esquema de reacción de Lee, Hur, & Kim, (2017) para híbrido de PUBA/B-C.

En el trabajo de Lee, Hur, & Kim, (2017) se logra determinar que la proporción de B-C (PC00-PC20), con respecto a los equivalentes [EtO], de 1:1.5 (PC15) presenta sitios eficaces de reticulación multifuncionales que permiten aumentar propiedades como la temperatura de transición vítrea, el ángulo de contacto, dureza y fuerza de elongación aumentó, tal y como se puede observar en la **Figura 24**.

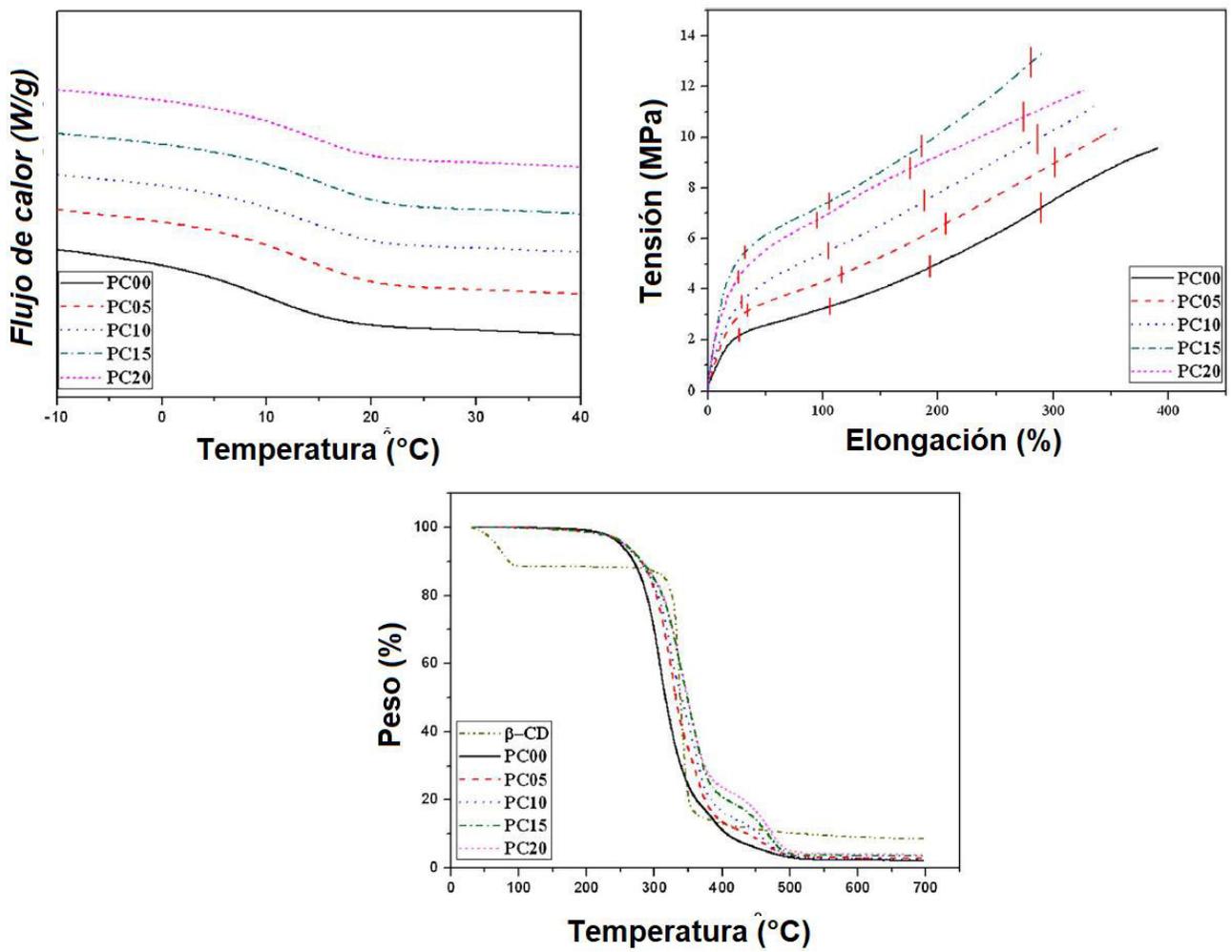


Figura 24. Temperaturas de transición vítreas, fuerza de elongación y temperatura de degradación para los híbridos de PUBA/B-C. Extraído de Lee, Hur, & Kim, (2017)

En la opinión de Liang *ét. al.*, (2017) la síntesis de un polímero reticulado de poliuretano con B-C (PRPUB-C) es posible utilizarlo como adsorbente selectivo, en este caso para separar acetato de cinamilo y cinamaldehído. La reacción de polimerización entre la B-C y el diisocianato de tolueno (en proporciones 1:1, 1:3, 1:7), utilizando como disolvente al N,N-dimetilformamida, permite obtener un PU reticulado, tal y como se muestra en la SEM del PRPUB-C que se muestran en la **Figura 25**.

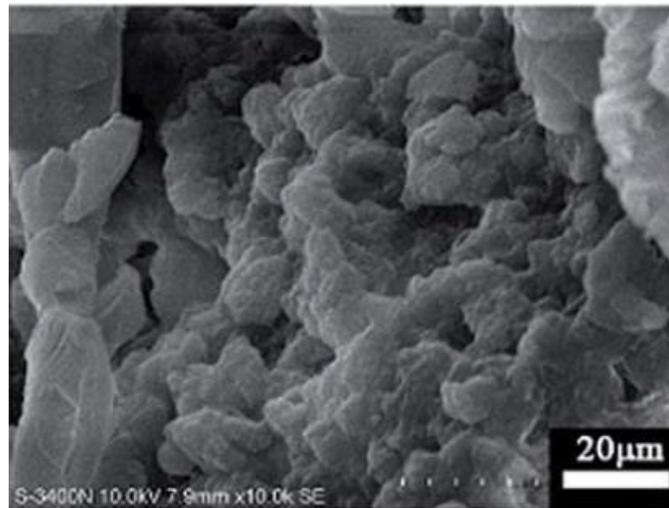


Figura 25. SEM del PRPUB-C del trabajo de Liang *ét. al.*, (2017)

El espectro FTIR, **Figura 26**, muestra las bandas características para la B-C a 3372, 2926 y 1031 cm^{-1} para el estiramiento correspondientes a los enlaces O–H, C–H y C–O, así como la vibración de flexión O–H a 1644 cm^{-1} . Para el PRPUB-C (CTP en la **Figura 26**) se demuestra la presencia de los picos característicos para la B-C (β -CD en la **Figura 26**) y se añaden los ubicados en 3295, 1650, 1603, 1240 y 1544 cm^{-1} , para las vibraciones de estiramiento de N – H, C=O, anillos de fenilo y C–O–C, respectivamente.

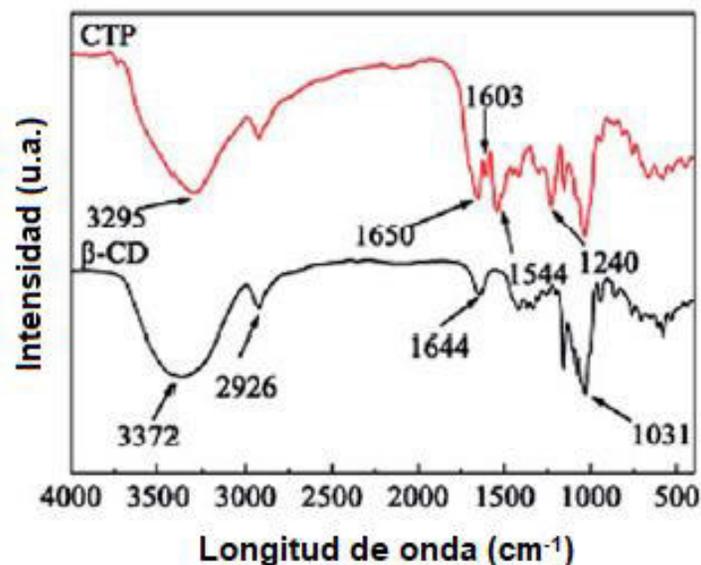


Figura 26. FTIR del PRPUB-C del trabajo de Liang *ét. al.*, (2017)

Las curvas TGA-DSC (Análisis termogravimétrico-Calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés) muestran que el PRPUB-C muestran tres zonas de pérdida de peso **Figura 27**,

la primera corresponde a la pérdida de humedad del material (25-150 °C), la segunda se extiende hasta los 290°C, donde comienza la descomposición del material y termina en la tercer zona. Con las curvas DSC se observan picos endotérmicos a 297.4 °C (para la B-C) y 318.7 °C (para PRPUB-C), demostrando que el Pu reticulado presenta una temperatura de descomposición más alta, lo que puede estar relacionado con la estructura más termoestable de su red.

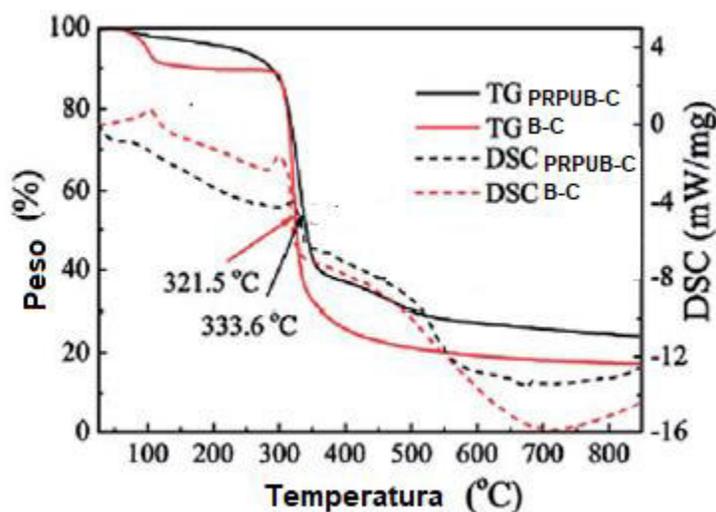


Figura 27. TGA-DSC del PRPUB-C del trabajo de Liang *ét. al.*, (2017)

En el trabajo de Hua *ét. al.*, (2019) se logró crear un compósito orgánico con una mineralización *in situ* con CaCO_3 , creando un sistema anticorrosivo, como estrategia que permite evitar la corrosión en sistemas inmersos en agua salina. La mineralización se propició debido a la alta proporción de grupos hidroxilos en el compósito orgánico, así como a la presencia del anillo procedente de la B-C, la cual provee de una adhesión superior a acero inoxidable y una mayor flexibilidad, para un PUBA.

El anillo de B-C es un aditamento al compósito orgánico que permite la adsorción y la formación de sitios hidrofóbicos y de complejación con los iones de calcio. La película seca del compósito orgánico-inorgánico muestra un sistema resistente a la corrosión con una razón de corrosión de 1.39×10^{-3} mm/año. El utilizar la B-C implica utilizar uno de sus -OH como sitio extensor de la cadena de PU y el posterior -OH como sitio de mineralización, además de que la B-C será un promotor de interconexión de la matriz polimérica.

El sistema fue efectivo en la creación de un PUBA anticorrosivo y autocurativo con la formación de una matriz polimérica entre el DISI y un DP de M_w de 2000 g/mol los cuales forman el

prepolímero y específicamente el grupo el sistema uretano, posteriormente se tendrá como extensores de cadena la B-C, ADP (Ácido dimetilolpropiónico) y HA (2-hidroxietil acrilato). Mostrando una mejor adhesión del PUBA en sustratos de hierro con B-C en proporciones de 4 y 5% en p/p, con respecto al total de sólidos de la dispersión del PUBA. La exposición a un sistema mineralizante por 10 días con diferentes relaciones del PUBA, se obtuvieron imágenes de dicho experimento, tal y como se muestra en la **Figura 28** y del sistema saturado en carbonatos presentado en la **Figura 29**.

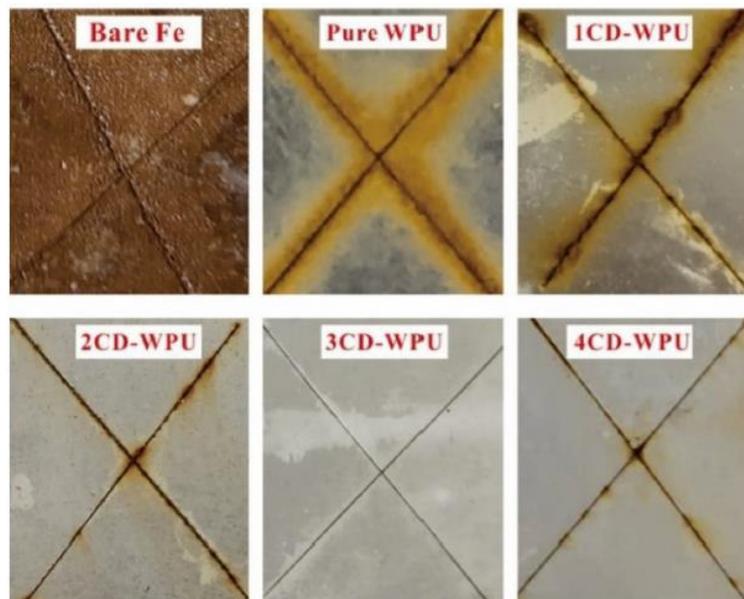


Figura 28. Exposición de sistemas B-C-PUBA inmersos en medio marino durante 10 días. Extraído de Hua ét. al., (2019)

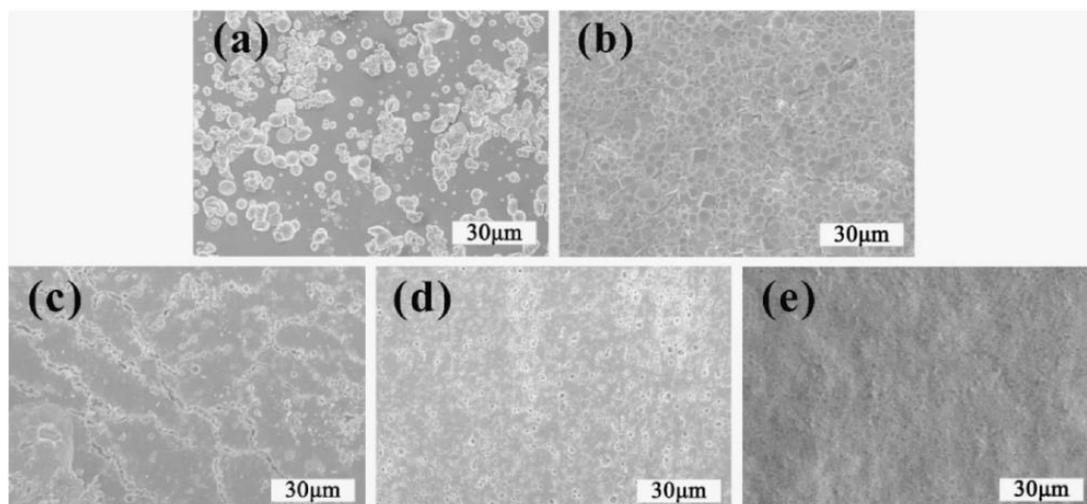


Figura 29. Morfología de recubrimientos mineralizados con el sistema al 3% p/p de B-C en el PUBA a a)2, b)4, c)6, d)8 y e)10 días de exposición. Extraída de Hua ét. al., (2019)

Estudios de dichos sistemas con PP demuestran que el sistema de PUBA es autorreparante al daño ocasionado por la corrosión en sistemas marinos con altos contenidos de Ca^{+2} y CO_3^{-2} . Dicho comportamiento se puede observar en la **Figura 30**, tras 10 días de exposición al salino.

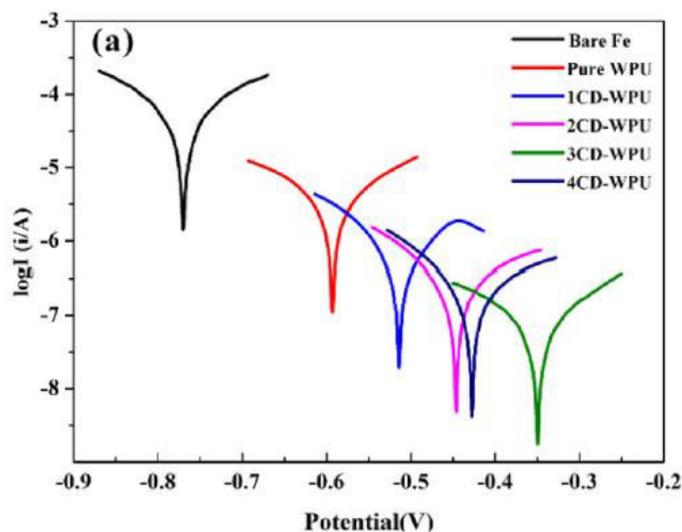


Figura 30. Prueba de PP para el sistema B-C-PUBA en una solución al 5% en peso de cloruro de sodio, tras 10 días de inmersión en el medio salino. Extraída de Hua ét. al., (2019)

El análisis por EIS se determinó que la película de B-C-PUBA bloquea el medio corrosivo al sustrato, especialmente en presencia de CaCO_3 , lo cual verifica un sistema anticorrosivo con autocuración efectiva. Los resultados se muestran en la **Figura 31**, en donde se puede observar que la evaluación del comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo electrólito, como

corrosión sobre substratos metálicos, presenta una mayor impedancia electroquímica conforme se incrementa la proporción de la B-C en el PUBA, siendo el valor óptimo de adición en 3% p/p.

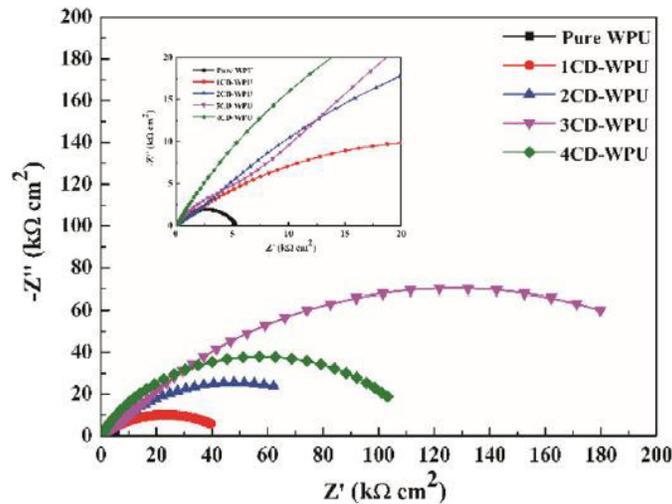


Figura 31. Estudio de EIS para el sistema B-C-PUBA en una solución al 5% en peso de cloruro de sodio, tras 10 días de inmersión en el medio salino. Extraída Hua *ét. al.*, (2019).

Dicho con palabras de Nasiri & Alizadeh, (2019) la B-C contiene 21 grupos hidroxilo (7 primarios y 14 secundarios) que se pueden utilizar para la formación de redes poliméricas, de grupos uretanos que tendrán ventaja por su biocompatibilidad, estabilidad, resistencia y adaptabilidad para la modificación, lo cual mejora la aplicabilidad de estos sistemas compuestos. El sistema polimérico de Nasiri & Alizadeh, (2019) se puede observar en la **Figura 32**, en donde se establece una red tridimensional de un compuesto entre la B-B funcionalizada con óxido de propileno, nanopartículas de Fe_3O_4 y la formación de los grupos uretanos con el diisocianato de hexametileno.

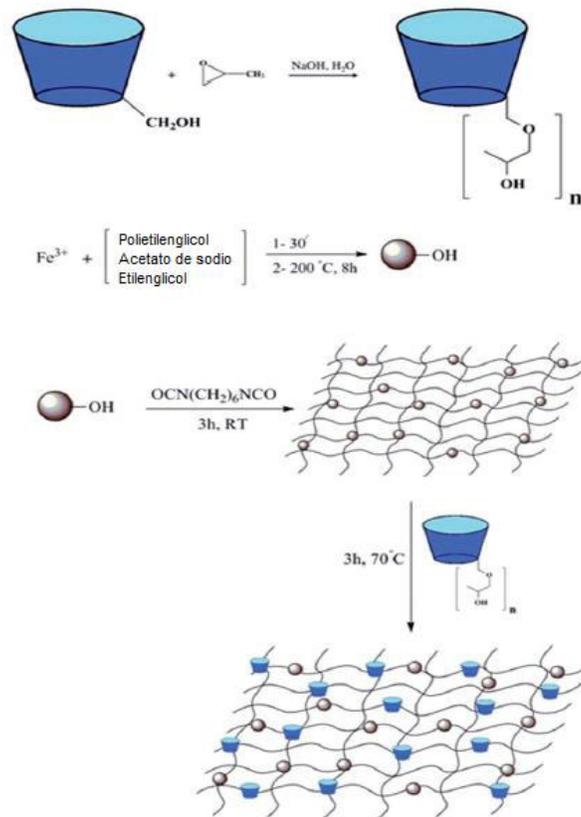


Figura 32. Sistema de PU&B-C con nanopartículas de Fe_3O_4 . Extraído de Nasiri & Alizadeh, (2019).

El sistema de la **Figura 32**, fue analizado con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier tal y como se muestra en la **Figura 33**, con lo cual se constata la formación del compuesto de PU-B-C-Nanopartículas de hierro. Además, los autores presentan micrografías SEM del compuesto, como se muestra en la **Figura 34**.

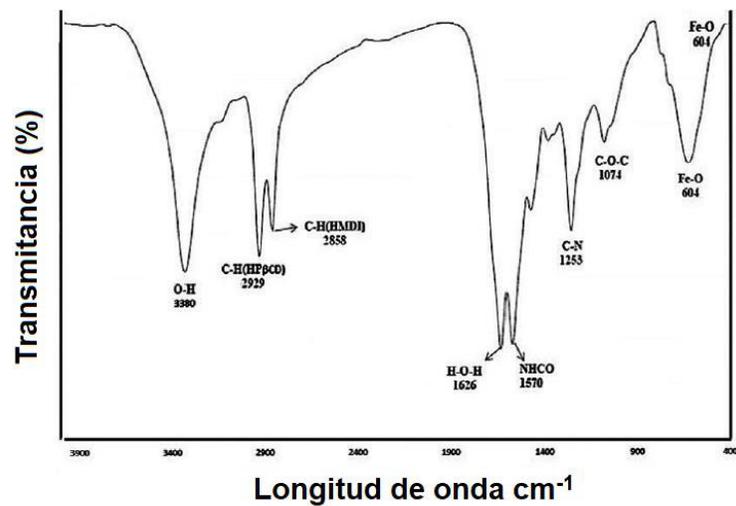


Figura 33. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de PU&B-C con nanopartículas de Fe_3O_4 de Nasiri & Alizadeh, (2019).

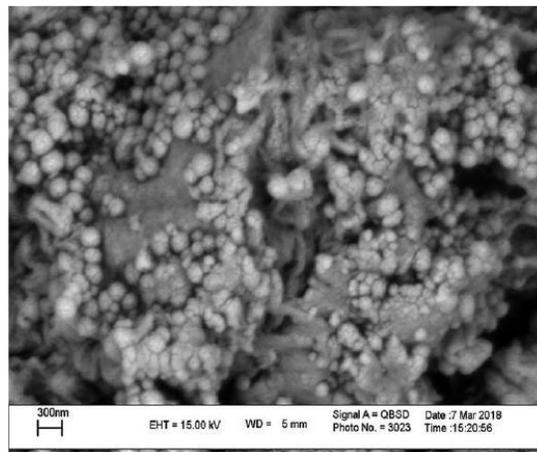


Figura 34. SEM de PU&B-C con nanopartículas de Fe_3O_4 de (Nasiri & Alizadeh, 2019). Extraído de (Nasiri & Alizadeh, 2019).

Como expresa Leudjo Taka ét. al., (2020) las B-C's son excelentes por su reactividad, no toxicidad, biodegradabilidad y bajo costo, ahora las investigaciones con este material se centran en la retención de fármacos debido a la formación de polímeros reticulados de ciclodextrinas en formas de nano-esponjas, en especial de PU. En este trabajo primero se sintetizó una polimerización de la B-C en presencia de un isocianato, tal como se muestra en la **Figura 35**:

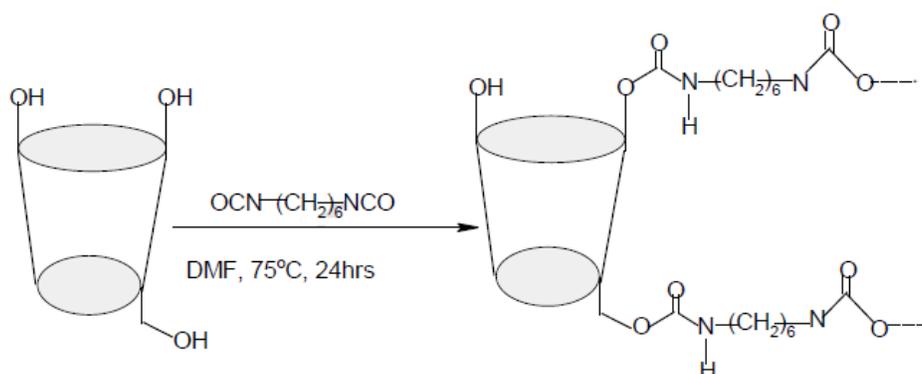


Figura 35. Polimerización de la B-C, de manera nativa. Extraído de Leudjo Taka *ét. al.*, (2020).

Y la ruta donde “I” representan nanotubos de carbono de paredes múltiples (oxidado en medio ácido, ácido sulfúrico y nítrico) y que polimerizan con la B-C, formando los enlaces uretanos correspondientes, tal como se observa en la **Figura 36**:

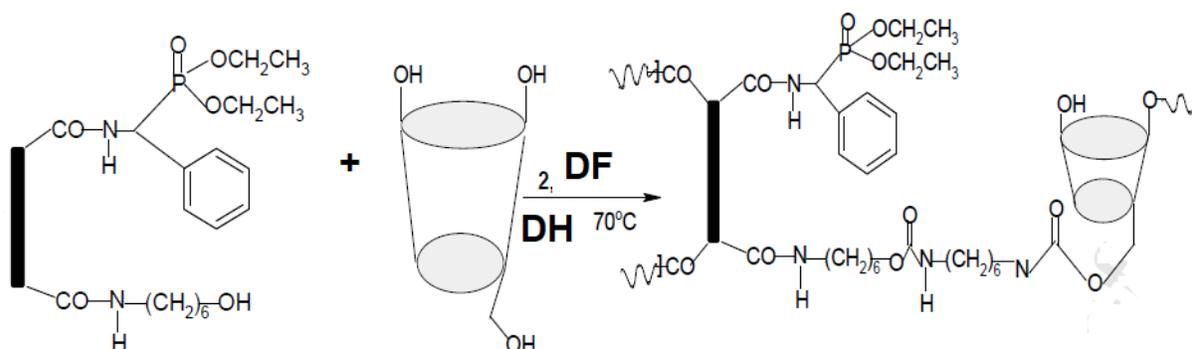


Figura 36. Polimerización de B-C con nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados, DH (diisocianato de hexametileno) y DF (N, N dimetilformamida). Extraído de Leudjo Taka *ét. al.*, (2020).

El sistema polimérico (Poliuretano con nanotubos de carbono de paredes múltiples funcionalizados con plata y óxido de titanio PUNCPMF/Ag&TiO₂) de la **Figura 36** se sometió a una interacción, en solución con 2-propanol, con nitrato de plata e isopropóxido de titanio, la formación de dicho compósito es validado mediante una espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, tal y como se muestra en la **Figura 37**:

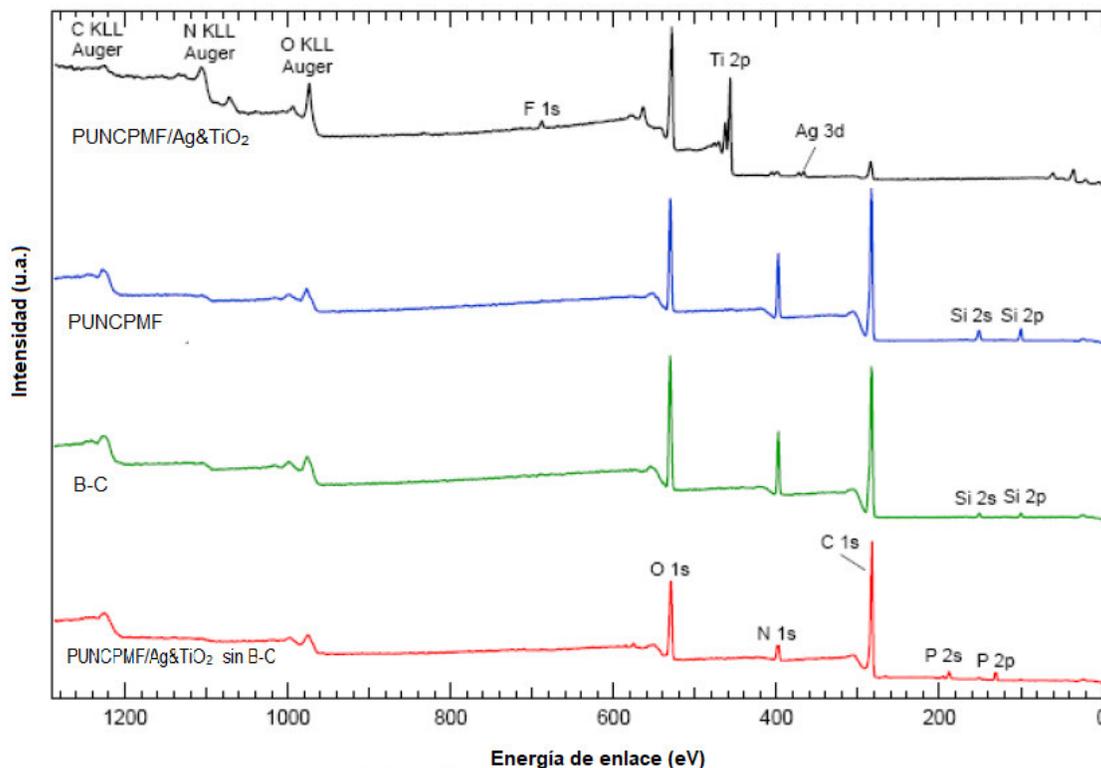


Figura 37. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para sistema polimérico de Leudjo Taka *ét. al.*, (2020).

2.3 Dinámica molecular de poliuretanos

El uso de simulaciones computacionales ha permitido validación económica y sin riesgos, aspectos como la síntesis experimental o determinación de conformaciones de nuevas estructuras poliméricas propuestas.

El trabajo de Hua *ét. al.* (2019), analizó las interacciones de la B-C en el crecimiento de la película de CaCO₃, con funciones de distribución radial de los grupos OH del B-C-PUBA con los iones Ca²⁺ con dinámica molecular (usando el código clásico de forcite; herramienta de mecánica clásica avanzada que permite cálculos de energía, optimizaciones de geometría y simulaciones de dinámica). Dicho sistema simulado utilizó 1 molécula de B-C-PUBA, 20 iones Ca²⁺, 20 iones CO₃²⁻ y 100 moléculas de H₂O, con un tamaño de la celda de 22.0 × 22.0 × 22.0 Å³. Todos los parámetros de campo de fuerza fueron simulados mediante el campo de fuerza COMPASS, considerando 20000 pasos de minimización de energía para relajar estructuras tensiones y conformaciones, a 298 K y 1 atm. Para calcular las interacciones de Van der Waals, establecieron corte entre pares de átomos en 6 Å y se calculó el potencial electrostático no truncado de la

interacción electrostáticas en las sumas de Ewald. El resultado de estas simulaciones se puede observar en la **Figura 38**.

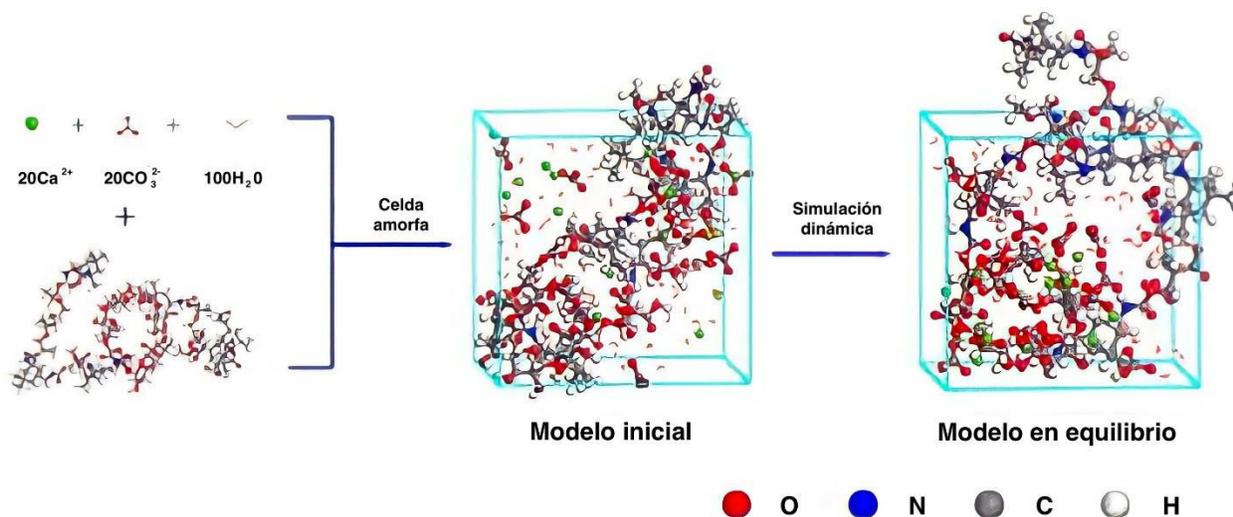


Figura 38. Simulación por dinámica molecular del sistema B-C-PUBA, con inserciones de iones Ca^{2+} e iones CO_3^{2-} . Extraída de Hua ét. al., (2019).

Tal como menciona Cui, J., ét. al. (2020) con el uso de un óxido de grafeno reticulable y una matriz polimérica de policarbodiimida, se logra la creación de un PUBA (para mejorar las propiedades de protección contra la corrosión). La configuración del PUBA planteado es llevado al software comercial de modelado molecular Materials Studio™ para realizar simulaciones de dinámica molecular en paralelo (para estudiar las correlaciones entre el grado de reacción y el estado de dispersión del sistema polimérico, con el objetivo de una dispersión controlada). El campo de fuerza de COMPASS (*Condensedphase Optimized Moleculars for Atomistic Simulation Studies*) se utilizó para la descripción del potencial en todas las simulaciones. Se utilizó el modelo de óxido de grafeno basado en el esquema Lerf-Klinowski. Los modelos de mezcla amorfa de óxido de grafeno (GO) y policarbodiimida (PDC) funcionalizada fueron construidos con la densidad inicial de 0.4 g/cm^3 usando el módulo de Células Amorfas en Materials Studio™. Las proporciones de masa de GO y PCD se asignaron como el mismo valor con los experimentos: 0.25, 1.25, 5 y 8.75. Generándose cinco configuraciones iniciales para simulaciones en paralelo. Después de las minimizaciones de energía, cada modelo de mezcla de GO-PCD (óxido de grafeno- policarbodiimida) amorfo se equilibró por completo usando el conjunto de NVT, número constante (N), volumen (V) y energía (E) como la suma de la energía cinética (KE) y potencial (PE) se conserva, T y P no están regulados, en dinámica molecular para 250 ps a 300 K y el conjunto de NPT, como para NVT, pero la presión (P) está regulada, en dinámica molecular para

500 ps a 300 K y 1 atm. Luego, se llevaron a cabo las simulaciones de pseudo-reacción para generar los modelos de reticulación razonables. La reacción entre PCD y GO se simuló mediante modelado en dinámica molecular para descubrir la estructura GO-PCD. Como se muestra esquemáticamente en la **Figura 39**, se propusieron tres conformaciones:

- Conformación de racimo de uva: relación PCD/GO es menor de 0.25. **Sección a** de la **Figura 39**.
- Conformación de red: relación PCD/GO es de alrededor de 1.25. **Sección b** de la **Figura 39**.
- Conformación de cola: relación PCD/GO es superior a 8.75. **Sección c** de la **Figura 39**.

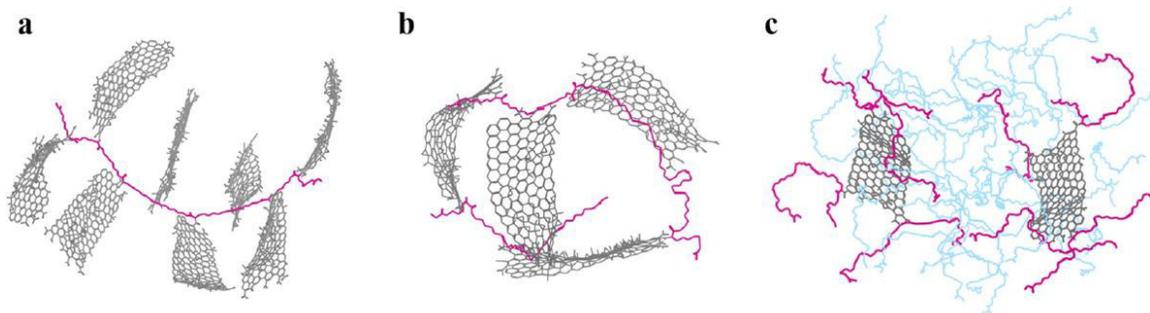


Figura 39. Conformaciones de los sistemas GO_PCD propuestos en el trabajo de Cui, J., ét. al. (2020). Extraído de Cui, J., ét. al. (2020).

El PCD excesivo introdujo un obstáculo estérico entre las hojas GO vecinas, por lo que PG se puede dispersar bien en agua y el PUBA. Para los recubrimientos generados, aunque GO proporcionó vías de difusión alargadas para moléculas corrosivas al actuar como barreras físicas, los grupos -COOH ionizados en el borde GO podrían promover la absorción de moléculas de agua a lo largo de la interfaz entre la matriz GO y WPU, como se muestra esquemáticamente en la **sección a** de la **Figura 40**. El injerto de moléculas de PCD en superficies GO puede mejorar la resistencia al agua a lo largo de las interfaces del PUBA (**sección b** de la **Figura 40**) porque los grupos carboxilo hidrófilos se consumieron y los grupos carbodiimida hidrófobos se unieron entre hojas de grafeno y matriz del PUBA. Las n-colas reticulables $\text{-(N=C=N)}_n\text{-}$ en la proporción de 8.75 pueden reaccionar con las moléculas del PUBA y aumentar la densidad de reticulación de la matriz del PUBA cerca de la región de la interfaz, como se muestra en los esquemas de la **sección c** de la **Figura 40**. Las excelentes propiedades protectoras de los recubrimientos a 8.75

se debieron al buen estado de dispersión, así como a la reacción de reticulación entre los grupos carbodiimida y los grupos carboxilo de WPU.

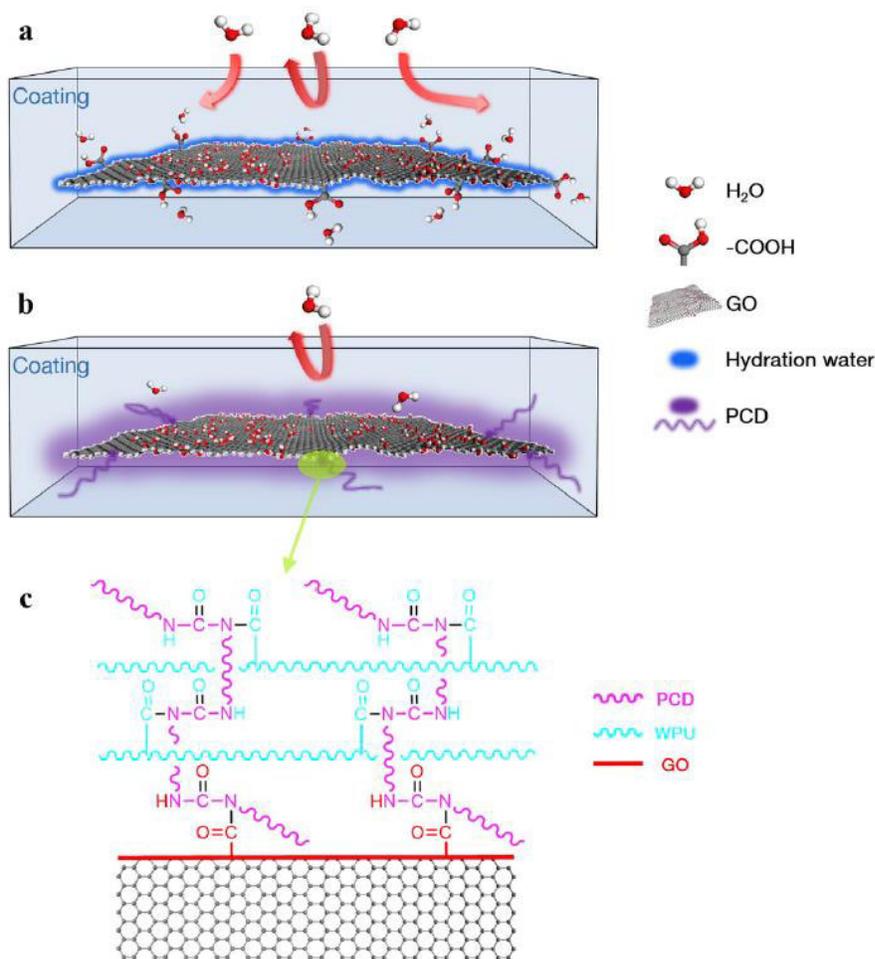


Figura 40. Esquemas a lo largo de la región de la interfaz en (a) GO en agua y (b) revestimientos compuestos PG en la proporción 8.75 en agua, y (c) la estructura de reticulación en las interfaces PUBA / matriz.

De acuerdo con Vakili, H., ét. al., (2020) establece que el diseño de superficies con patrones de humectabilidad variable es de gran importancia para muchas aplicaciones, su investigación muestra que una incompatibilidad inherente entre diferentes segmentos blandos de PU's segmentados puede desempeñar un papel fundamental en el diseño de tales superficies. Su método de síntesis de PU, comienza con un PU de poli(carbonato de hexametileno) de M_w 2000 g/mol y se reemplaza parcialmente el policarbonato diol (PC), el segmento blando hidrófobo, con

poli (etilenglicol) (PEG) de M_w 2000 g/mol, el segmento blando superhidrófilo. Además, utilizaron el HDI (diisocianato de hexametileno), DBTDL (dilaurato de dibutylestano) como catalizador y el BD (1,4-butanodiol) como extensor de cadena. Dicho esquema de reacción se encuentra en la **Figura 41**.

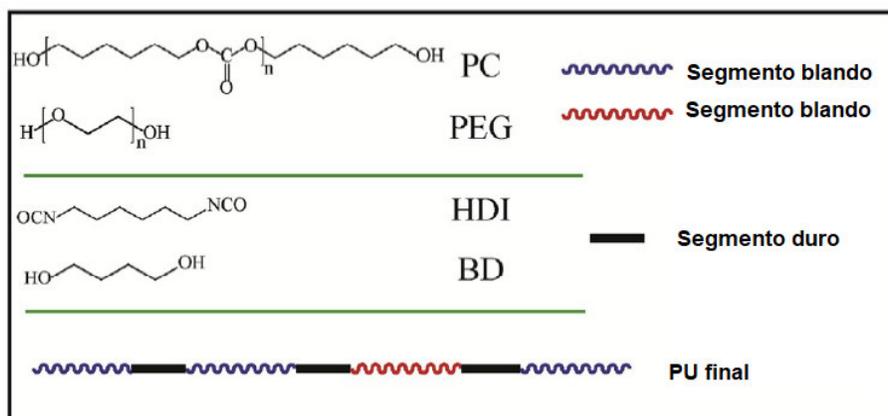


Figura 41. Estructura de materias primas y esquema de PU sintetizado por Vakili, H., ét. al., (2020). Extraído de Vakili, H., ét. al., (2020).

Con el modelo de CG-MD (dinámica molecular tipo *coarse-grained*) basado en el modelo de Marrink, S. J., ét. al. (2007), se utilizó para simular la síntesis de PU en condiciones similares, como en el experimento planteado por Vakili, H., ét. al., (2020). El método CG-MD es utilizado para estudiar estructuras de PU reticuladas. Las simulaciones de minimización y equilibrio de energía fueron efectuadas con 100 moléculas (considerando la **Figura 42**) de cada material para la síntesis de PU y se compararon las densidades, además del radio de giro y la distancia de extremo a extremo de los polímeros, obtenidas a partir de simulaciones atomísticas y CG-MD con valores experimentales.

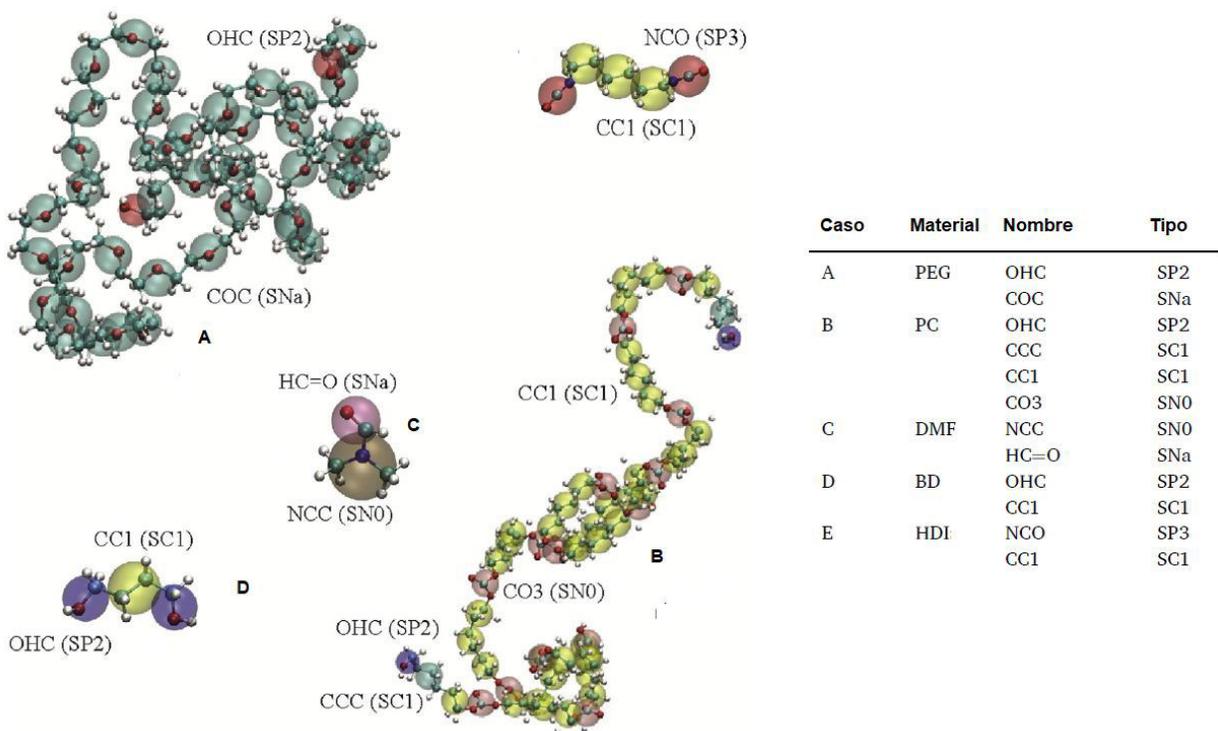


Figura 42. Mapeo CG-MD de los materiales del trabajo de Vakili, H., ét. al., (2020). Los colores azul, blanco, cian y rojo se asignan al nitrógeno, hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente. Extraído de Vakili, H., ét. al., (2020).

Para la simulación atómica, emplearon `opls-aa force file`, para la síntesis, primero se mezcló el PC como macrodiol y HDI como materiales funcionales de isocianato a 80 °C en presencia de DMF como disolvente (50% en peso de contenido sólido) en la caja de simulación. Luego, se minimizó la energía del sistema usando un integrador empujado, equilibrado a temperatura ambiente y presión atmosférica en condiciones NPT usando un termostato Berendsen modificado y un baróstato Parrinello-Rahman. Después de alcanzar el estado de equilibrio, la reacción entre OH y NCO a partir de macrodiol e isocianato, respectivamente, comenzó de manera escalonada, es decir, cada paso de simulación de reacción seguido de un paso considerablemente más largo de simulación de relajación. Consideraron un valor de corte de reacción de $0.4 \pm 10\%$ nm para las perlas de OH y NCO, de modo que para las perlas que caen dentro de este límite, existe la probabilidad de que se produzca una reacción y fuera de este límite no se producirá ninguna reacción. Después de encontrar perlas potenciales de OH y NCO dentro del límite, el programa las convirtió en perlas de uretano, denominadas UOH y UNCO, respectivamente. El archivo de

topología se actualizó en consecuencia con los nuevos potenciales vinculados agregados. Vale la pena enfatizar que volver a etiquetar las perlas de OH y NCO a UOH y UNCO inmediatamente después de que tiene lugar cada reacción, evita que se produzcan reacciones múltiples entre los grupos NCO y OH, ya que está en condiciones reales. Cuando todos los grupos hidroxilo, las perlas OH reaccionaron con los grupos isocianato, las perlas NCO, BD se añadió a la mezcla de reacción como extensor de cadena y se inició la reacción química entre los grupos hidroxilo de BD y los restantes grupos isocianato de HDI. Continuaron el ciclo de simulación de reacción hasta que se alcanza la conversión de aproximadamente 97-98%. Como se consideró en el experimento, algunas partes de PC fueron reemplazadas por PEG (al 10%, 20% y 30% de las relaciones de peso). La mezcla de PEG y PC, como macrodioles, se agregó desde el inicio de la reacción. De manera similar a la síntesis experimental, se eliminaron las especies pequeñas que no reaccionaron del material después de completar la síntesis de simulación. Por tanto, el trabajo de Vakili, H., ét. al., (2020) estudió los pesos moleculares y la separación de microfases para diferentes sistemas de PU, durante y después de la polimerización, con lo cual incorporaron una cromatografía de exclusión por tamaño, para estudiar el M_n , M_w y PDI (M_w/M_n).

Las simulaciones efectuadas (**Figura 43**) por Vakili, H., ét. al., (2020) muestra la separación de fases entre PEG y PC considerablemente desde el inicio de la reacción, es decir, 10% de conversión, lo que está relacionado con su incompatibilidad inherente y esta separación de fases permanece más o menos constante hasta el final de la reacción. Esto indica que los dominios de fase separada de PEG y PC, se presentan desde la etapa inicial de la reacción. De hecho, la reacción tiene lugar en una condición bastante heterogénea cuando están presentes tanto PEG como PC. Otros datos que arrojan las simulaciones efectuadas es la correlación de las evidencias experimentales, de modo que se reconocen distintos dominios de PEG y PC, que están conectados por los grupos uretano. Cuanto mayor es el contenido de PEG, más grupos de uretano migran a la interfaz de PEG y PC y forman una morfología núcleo-capa. El núcleo está hecho del dominio superhidrófilo, es decir, PEG, y el medio disperso, es decir, PC, forma el dominio hidrófobo.

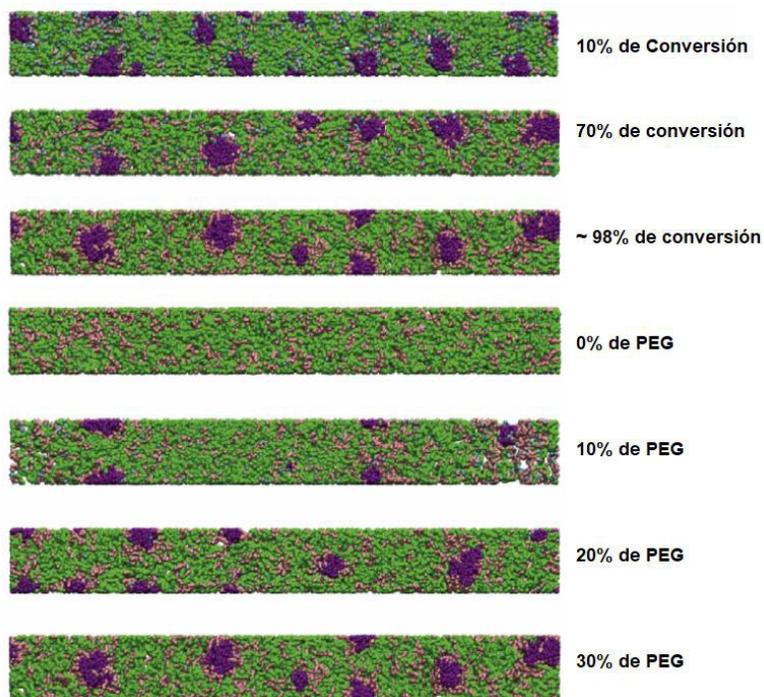


Figura 43. Disposición de la estructura para el PU de Vakili, H., *ét. al.*, (2020) que contienen diferentes cantidades de PEG. PC y PEG están representados por puntos verdes y púrpuras, respectivamente. Los segmentos duros están representados por puntos rosados. Las perlas cian son NCO y OH sin reaccionar. Extraído de Vakili, H., *ét. al.*, (2020).

3 Epítome

3.1 Justificación

Los recubrimientos representan un sistema de protección a múltiples objetos de diferente naturaleza química, que ayudan a preservar su estructura y propiedades en un mayor tiempo de utilidad. El desarrollo de recubrimientos basados en tecnologías amigables con el medio ambiente, como son los PUBA's, representan un reto en la búsqueda de nuevos mecanismos de síntesis de PU. Este trabajo pretende establecer un PUBA, basado en tecnología base agua, respondiendo a las necesidades comerciales que buscan un recubrimiento con adhesión a múltiples sustratos de origen orgánico e inorgánico, resistente al deterioro por exposición a radiación UV y resistente a la corrosión del medio ambiente. Las anteriores características se plantean al utilizar B-C como aditamento al compósito orgánico, lo que permitirá la adsorción y la formación de sitios hidrofóbicos y de complejación con los iones de calcio y de NPZnO. Es importante señalar que una de las principales contribuciones que tiene la presente propuesta de investigación, es que no existen estudios que formen un compósito similar al descrito y que integren una simulación computacional de la matriz polimérica propuesta, debido a la complejidad de la reacción.

3.2 Hipótesis

La simulación computacional de un compósito de poliuretano base agua con nanopartículas de ZnO y mineralización con CaCO_3 , elaborado mediante una síntesis con una inducción vía B-C, será un precursor de un recubrimiento con significativa adhesión a materiales poliméricos e inorgánicos, poseerá una mineralización autocurativa y protección a la radiación UV. Siendo la simulación computacional del material en cuestión una herramienta teórica predictiva de las condiciones de síntesis, sitios de adición de ZnO y CaCO_3 y de la factibilidad de emulsión de la matriz polimérica en agua.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Establecer la factibilidad fisicoquímica de un compósito polimérico a partir de un modelo predictivo, mediante la simulación computacional para establecer las condiciones necesarias para el desarrollo de un compósito de PUBA con NPZnO, iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} , mediante una inducción vía B-C, para la elaboración de un recubrimiento anticorrosivo y autorreparable.

3.3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar mediante el método sol-gel, a pH 9, NPZnO dejándolas en la fase de gel húmedo e interrumpiendo el crecimiento de cristales.
- Caracterización del compósito de las NPZnO por técnicas de UV-VIS de reflectancia difusa, XDR, FT-IR, TEM y dispersión dinámica de luz.
- Establecer la factibilidad de las NPZnO como receptores de radiación UV.
- Demostrar la formación de los prepolímeros formados por el DISI y el DP, y como extensores de cadena la B-C, ADP y HA, mediante simulaciones computacionales.
- Demostrar la incorporación de los iones Ca^{+2} , CO_3^{-2} y las NPZnO, mediante simulaciones computacionales.
- Estudiar la factibilidad física, de formación de emulsión y de adhesión de la matriz polimérica formada, mediante técnicas de simulación computacional.

4 Metodología

4.1 Síntesis con método sol-gel de NPZnO (nanopartículas de óxido de zinc)

Se sigue la Metodología propuesta por Valencia-Rodríguez, (2018):

- Preparar una solución de 400 mL al 0.8% en masa de acetato de zinc dihidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en etanol.
- Preparar una solución de 50 mL al 0,5 M de hidróxido de sodio, NaOH, en etanol.
- La solución de NaOH se agrega gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética hasta lograr un pH 9 de la solución final, **Figura 44**.

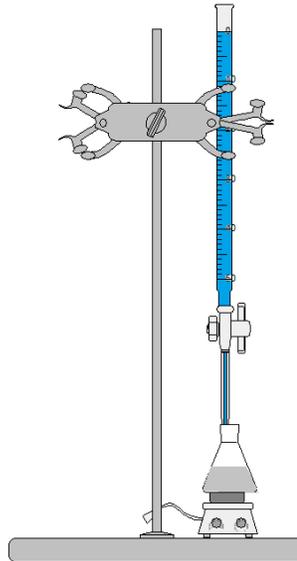
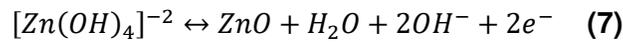
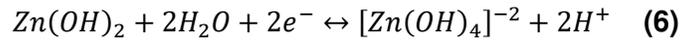
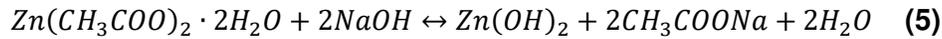


Figura 44. Esquema de adición de la solución 0,5 M NaOH a la solución con acetato de zinc.

- La solución se coloca en un baño de aceite de temperatura 60°C por una hora en agitación.
- Una vez terminado el tiempo, el matraz de síntesis se somete a un baño frío para detener el crecimiento.
- Las nanopartículas se separan por centrifugación durante 10 minutos a 6000 RMP, en tubos falcón de 50 mL. Al terminar el centrifugado se desecha el etanol y se colecta el óxido de zinc en un crisol.

- Finalmente, se seca por 12 horas a 60 °C en un horno de convección.

La metodología descrita está definida por las siguientes **ecuaciones 5-7**:



4.2 Caracterización de las NPZnO

4.2.1 Espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa

Para analizar la absorción de luz en la región ultravioleta como una propiedad del material, se realizó la medición de absorción de reflectancia difusa en un espectrómetro empleado. El equipo que se utilizó fue el Shimadzu modelo UV-2401 PC, **Figura 45**, en un intervalo de 800 a 200 nm que comprende la región ultravioleta-visible.



Figura 45. Shimadzu modelo UV-2401 PC, equipo de espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa.

Posterior a obtener el espectro de DR-UV-VIS (reflectancia difusa UV-VIS) se tratarán los datos para evaluar la brecha de energía del material sintetizado, mediante la **ecuación 8** propuesta por Kubelka Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (8)$$

Donde:

- R es la reflectancia
- K y S son coeficientes de dispersión y absorción
- $F(R_{\infty})$ es la remisión o función de K-M (Kubelka-Munk), donde $R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$

La E_g (banda prohibida) y el coeficiente α de absorción lineal a de un semiconductor de banda prohibida directa están relacionados a través de la **ecuación 9**:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Donde:

- hv es la energía de fotón
- C_1 es una constante de proporción

Si el material dispersa la luz perfectamente de manera difusa, la absorción K-M se vuelve igual a 2α , por lo cual se obtiene la **ecuación 10**:

$$\alpha = \frac{F(R_{\infty})}{2} \quad (10)$$

Simplificando las **ecuaciones 9 y 10**, se obtiene las **ecuaciones 11 y 12**:

$$\frac{F(R_{\infty})}{2} hv = C_1(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (12)$$

4.2.2 Espectroscopía IR (infrarroja) por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia FT-IR se realizó utilizando un espectrómetro Bruker modelo Tensor 27, **Figura 46**, en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 nm.



Figura 46. Espectrómetro Bruker modelo Tensor 27 para espectroscopía IR por transformada de Fourier.

4.3.3 Difracción de rayos X (XDR)

La caracterización de las NPZnO se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de polvo de rayos X, marca SIEMENS modelo D-500 con tubo de cobre por el método Bragg Brentano dentro de un intervalo de 2θ de 5 a 80 grados.

El espectro XDR es tratado con OriginPro y la ecuación de Scherrer tradicional (**ecuación 13**), para obtener una aproximación del tamaño de cristal.

$$D_i = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (13)$$

Donde:

- D_i es el tamaño promedio del cristal (nm)
- λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de Cu (1.54056 Å).
- K es la constante de Scherrer, considerada como constante (0.94, forma nanorod)
- β es el ancho completo a la mitad del máximo de la señal de difracción principal, en radianes

- θ es el ángulo de difracción, en radianes

Para el grado de cristalinidad se utilizó la **ecuación 14**, los datos del XDR y como herramienta de análisis matemático a OriginPro.

$$\text{Grado de cristalinidad} = \frac{A_{\text{cristal}}}{A_T} * 100\% \quad (14)$$

Donde:

- A_{cristal} es el área de regiones cristalinas
- A_{amorfo} es el área de regiones amorfas
- A_T es área de todas las regiones $A_T = A_{\text{cristal}} + A_{\text{amorfo}}$

4.3.4 TEM (Microscopía electrónica de transmisión)

Se realizó una TEM de las NPZnO dado que esta técnica proporciona información morfológica y estructural de los nanocompuestos. Las NPZnO sintetizadas en pasos anteriores fue analizada en el equipo se utilizó fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL®, modelo JEM-1010 (resolución de 0.25 nm), que funciona con un haz de electrones (bien definido y dirigido en una sola línea en una columna de alto vacío) producido por un filamento de tungsteno, usando un rango de alto voltaje (60-80 kV).

4.3.5 Dispersión dinámica de luz

La técnica de dispersión dinámica de luz fue utiliza por su naturaleza no invasiva a la muestra y primordialmente para medir el tamaño y distribución de tamaño de micrométrica de los NPZnO. La intensidad de la luz dispersada por las nanopartículas será proporcional al cuadrado de la masa molecular, es decir, que existirá una proporcionalidad a la sexta potencia del tamaño (diámetro) d^6 de las partículas. Para esta prueba se utilizó el equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600, **Figura 47**. Se analizaron 2 muestras de NPZnO, a las mismas condiciones y concentración. En 40 mL de agua destilada se le agregan 10 μL de la muestra, se programa a un ángulo de 173° . La muestra se coloca en una celda de cuarzo, colocándola en el equipo e iniciando la medición.

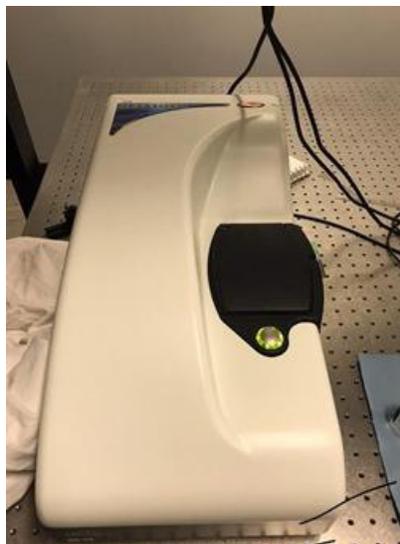


Figura 47. Equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600 para efectuar la técnica de dispersión dinámica de luz

4.4 Simulaciones computacionales

4.4.1 Simulación computacional de la inserción de NPZnO e iones de CaCO_3 en la B-C

El sistema de cómputo utilizado para las simulaciones computacionales tenía las siguientes características:

- Windows 10 Home de 64 bits.
- Procesador Intel(R) Core(TM) i7-8565U CPU @ 1.80 GHz 1.99 GHz
- RAM de 8 GB
- Tarjeta de video: Intel(R) UHD Graphics Family.

Utilizando AVOGADRO™ se dibujaron las estructuras correspondientes a la B-C, el ZnO, y los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , obteniendo las estructuras correspondientes en archivos pdb (*brookhaven Protein DataBank format*). Posteriormente, en GROMACS™ se estableció la efectiva interacción de la B-C con las NPZnO y el CaCO_3 , para ello se realizaron simulaciones de dinámica molecular considerando el manual de GROMACS™ como referencia de construcción del sistema a simular

(topología) y como base estructural de los sistemas a los archivos pbd generados con anterioridad.

En la parte teórica desarrollada, fue considerado que el trabajo de Hua ét. al. (2019), ya establece la factibilidad del sistema con interacciones con los iones del CaCO_3 (con dinámica molecular). Se empezó con una simulación con 400 moléculas de agua, 100 de óxido de zinc y 1 de B-C. Se espera que las partículas de ZnO aprovechen la cavidad hidrofóbica de la B-C como sitios atractores para las partículas de ZnO y CaCO_3 , para analizar lo anterior se procedió a realizar varias etapas. Primero se simuló (para no tener una complejidad en las simulaciones por dinámica computacional) sólo la estructura de la B-C y no todo el polímero que se espera formar. Posteriormente se simuló una molécula de B-C, con 200 moléculas de agua, 50 de Ca^{2+} , 50 de CO_3^{2-} y 100 de ZnO. Las simulaciones de las interacciones entre los componentes: agua, B-C, NPZnO y los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , se efectuaron utilizando en GROMACS™ con el modelo de interacciones de Van der Waals de largo alcance, el cual tiene correcciones de Lorentz-Berthelot, tal y como se muestra en el **Anexo 1**. Las generalidades de los métodos de cálculo y consideraciones de las simulaciones que se pueden efectuar en GROMACS™ se encuentran en el **Anexo 2**.

4.4.2 Simulación computacional de la matriz polimérica

Considerando el trabajo de Hua ét. al., (2019) las etapas para la simulación de la matriz polimérica serán:

- Etapa 1: Reacción de adición y mezclado del DISI (40 g) y del DP (15 g, de $M_w \approx 2000$ g/mol).
- Etapa 2: incorporación al prepolímero 1 la B-C, considerando que la proporción con mejores resultados en el trabajo de Hua ét. al., (2019) fue del 3% p/p.
- Etapa 3: adición de 4.5 g de ADP.
- Etapa 4: adición de 2 g de HA.
- Etapa 5: Agregar 3.4 g de TEA.
- Etapa 6: Emulsificación en agua desionizada.

El seguimiento de la reacción se hizo con la estequiometría de los reactivos correspondientes y con consideraciones que se detallaran en la sección de resultados. La formación de los prepolímeros correspondientes a cada etapa de reacción se simularon en CHEMSKETCH™

considerando para la validación estructural de los componentes propuestos en ACD LABS/3D Viewer™ con el algoritmo de mecánica molecular basado en la parametrización del campo de fuerza, CHARMM (**Anexo 3**), con modificaciones y simplificaciones para aumentar la estabilidad y la velocidad de cálculo del modelo de Brooks, B., ét. al., (1983).

Posteriormente con ACD LABS/CHEMSKETCH™ y su interfaz de cálculo de propiedades se lograron estimar; la tensión superficial, densidad y peso molecular de los prepolímeros simulados. Considerando que el programa no puede estimar propiedades del polímero final debido a que éste no presenta una estructura continua, sino que existen sitios en los que los grupos carboxílicos del ácido dimetilolpropiónico son neutralizados por la trietilamina añadida. Los sistemas que se estiman, debido a la proporción química de los reactivos, podrían formarse de manera paralela en el esquema de reacción planteado serán detallados en la sección de resultados con el seguimiento de la reacción y éstos no pudieron ser simulados en ACD LABS/3D Viewer™ debido a que el programa es usado en su versión libre, por lo que sólo permite modelar sistemas con máximo 1200 átomos, por lo anterior, se utilizó el programa Avogadro™ con una optimización de las energías de enlace de gradiente conjugado, **Anexo 4**.

Posteriormente las estructuras de los prepolímeros y del polímero final, analizadas en ACD LABS/3D Viewer™, se trasladaron a GROMACS™ con el cual se estableció la factibilidad de solvatación del sistema propuesto, de acuerdo con los parámetros del **Anexo 1**, y con ello la proporción en sólidos que se permitiría teóricamente.

4.8 Estimación de la tensión superficial, ángulos de contacto y tensiones superficiales interfaciales de los prepolímeros generados por simulaciones computacionales.

Considerando el trabajo de Good, R. J., & Girifalco, L. A., (1960) se logra calcular el ángulo de contacto entre los prepolímeros y el agua, considerando la **ecuación 15**:

$$\theta = \cos^{-1} \left[2\Phi \left(\frac{\gamma_{Prepolimero}}{\gamma_{agua}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (15)$$

Donde:

- θ es el ángulo de contacto entre el prepolímero y el agua.

$$\bullet \quad \Phi = \frac{4(V_{prepolimero}V_{agua})^{\frac{1}{3}}}{\left[(V_{prepolimero})^{\frac{1}{3}} + (V_{agua})^{\frac{1}{3}}\right]^2}$$

- V es el peso molecular (g/mol) de la especie entre su densidad (g/cm³)
- γ , tensión superficial en mN/m

Y el cálculo de la $\gamma_{Prepolimero-agua}$ (tensión superficial interfacial prepolimero-agua) se calculó mediante la **ecuación 16**:

$$\gamma_{Prepolimero-agua} = \gamma_{Prepolimero} + \gamma_{agua} - 2\Phi(\gamma_{Prepolimero}\gamma_{agua})^2 \quad (16)$$

También se efectúa un análisis de θ y γ , de la matriz polimérica con respecto a sustratos como polietileno, polipropileno, acero y vidrio, siguiendo la metodología anteriormente descrita.

5 Resultados y análisis de resultados

5.1 Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa a NPZnO

En la **Figura 48** se muestra el espectro de reflectancia difusa (DR) de las NPZnO sintetizadas y se compara con las obtenidas por Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019), las cuales son sintetizadas con el mismo método (sol-gel) pero tratadas térmicamente a 673 K. Par ambas muestras se observa la propiedad a absorción de luz de alta energía, en específico de la UV, debida a los bajos porcentajes de DR en la región de 200- 370 nm, dicha propiedad se atribuye a la absorción de banda prohibida óptica y a sus respectivas transiciones. Para la región electromagnética visible la absorción es menor. Se observa una mejor absorción de la zona UV con las NPZnO tratadas térmicamente a 673 K. La **Figura 48** permite comprender que las muestras analizadas tendrán una mejor absorción de radiación UV con respecto al tratamiento térmico, en este caso, cuanto mayor sea la temperatura de tratamiento mejor serán las propiedades de absorción de radiación de alta frecuencia UV. Para la absorción en la región visible se puede denotar que el tratamiento térmico a mayor temperatura mejorará las transmisiones de luz en la zona visible y la transparencia del material.

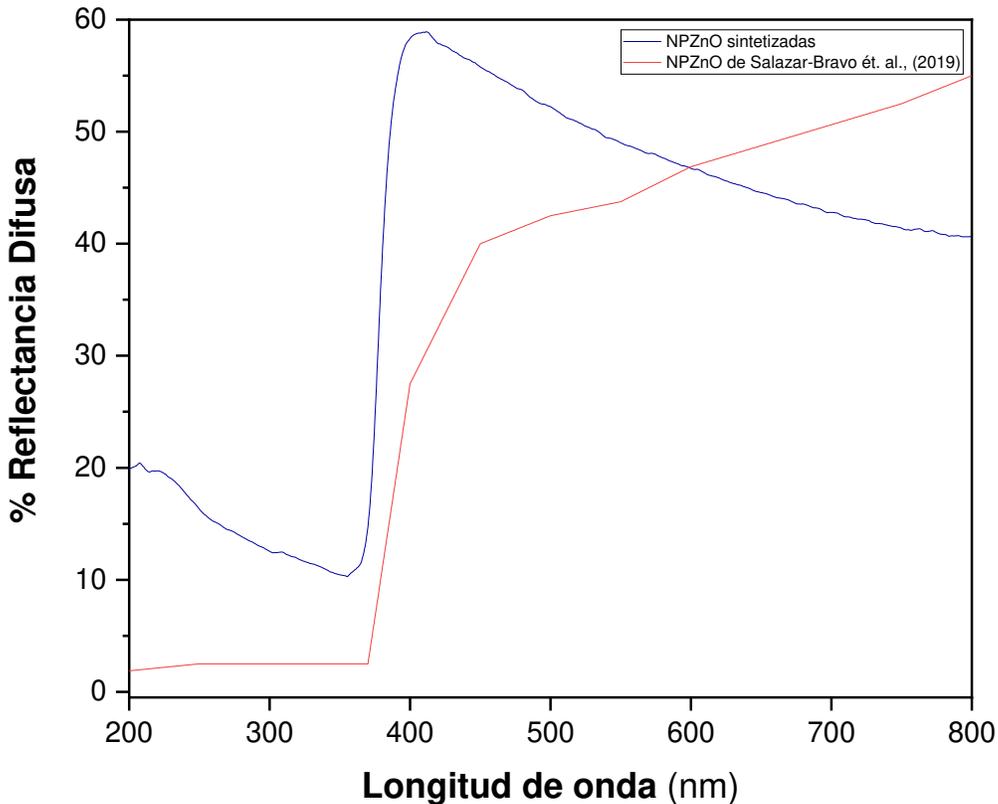


Figura 48. DR-UV-VIS de NPZnO sintetizadas mediante el método sol-gel, comparadas por las obtenidas por Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019).

Los resultados que se encontraron a partir de la **Figura 48** permiten aseverar que las NPZnO sintetizadas, son lo suficientemente efectivas en retardar el proceso de degradación de materiales poliméricos (en especial para los PU sensibles a la luz, de origen aromático especialmente) propiciado por el efecto de absorción de radiación UV, al ser materiales absorbentes en la región electromagnética UV.

El estudio de la banda prohibida es un análisis directo a las transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda conductora, como lo indica Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019) el E_g del ZnO es de 3.37 eV, con una gran energía de enlace de excitación de 60 meV.

El resultado de graficar $[F(R_\infty)hv]^2$ vs hv , como se muestra en la **Figura 49**, permite obtener E_g de manera gráfica para las NPZnO sintetizadas y el de Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019).

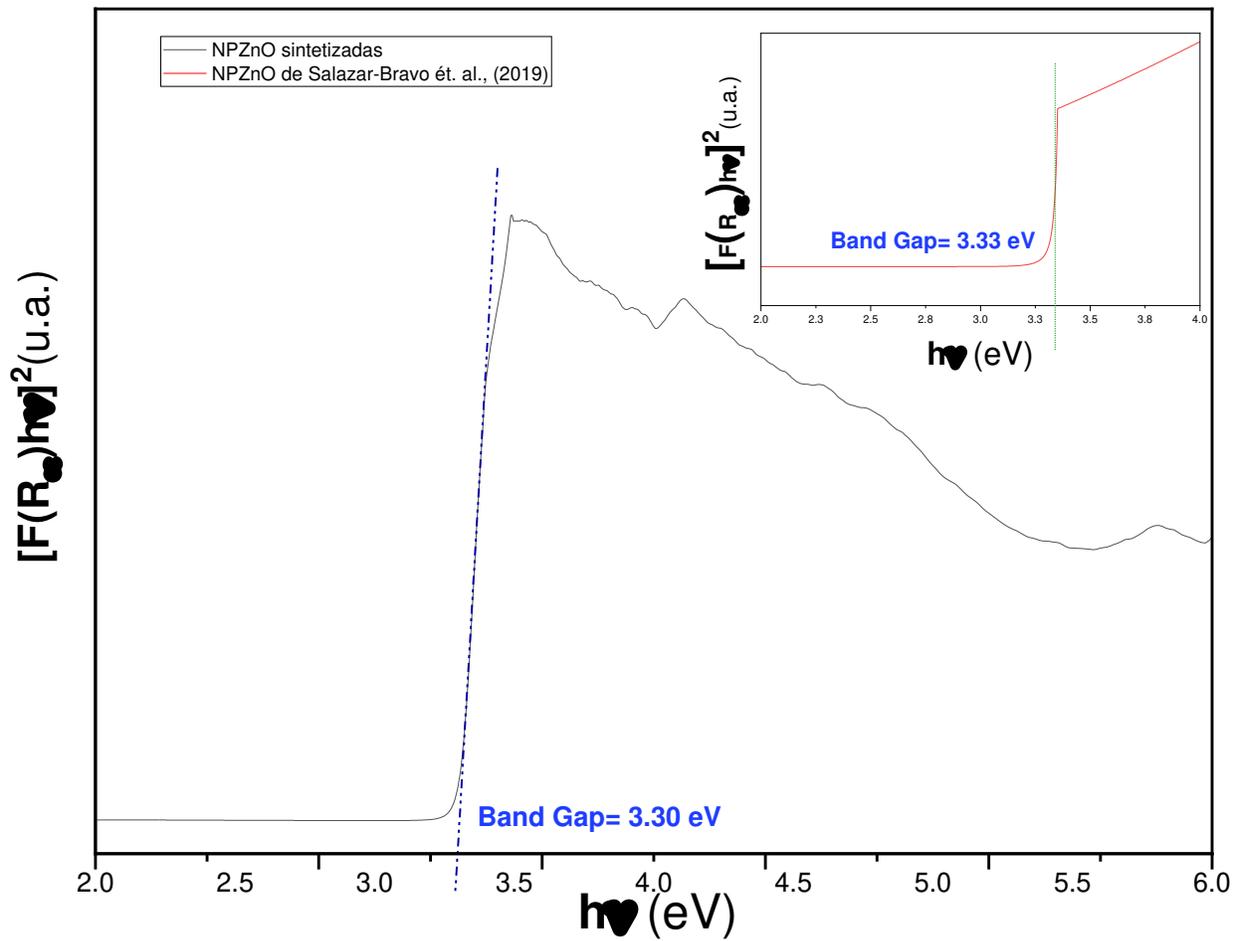


Figura 49. Análisis gráfico de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas y el de Salazar-Bravo, P., *ét. al.* (2019).

Como apoyo secundario gráfico podemos utilizar la primera derivada que nos indicará el máximo cambio de $[F(R_{\infty})hv]^2$ con lo cual podemos inferir que en ese punto se encuentra el E_g que buscamos, tal y como se observa en la **Figura 50**.

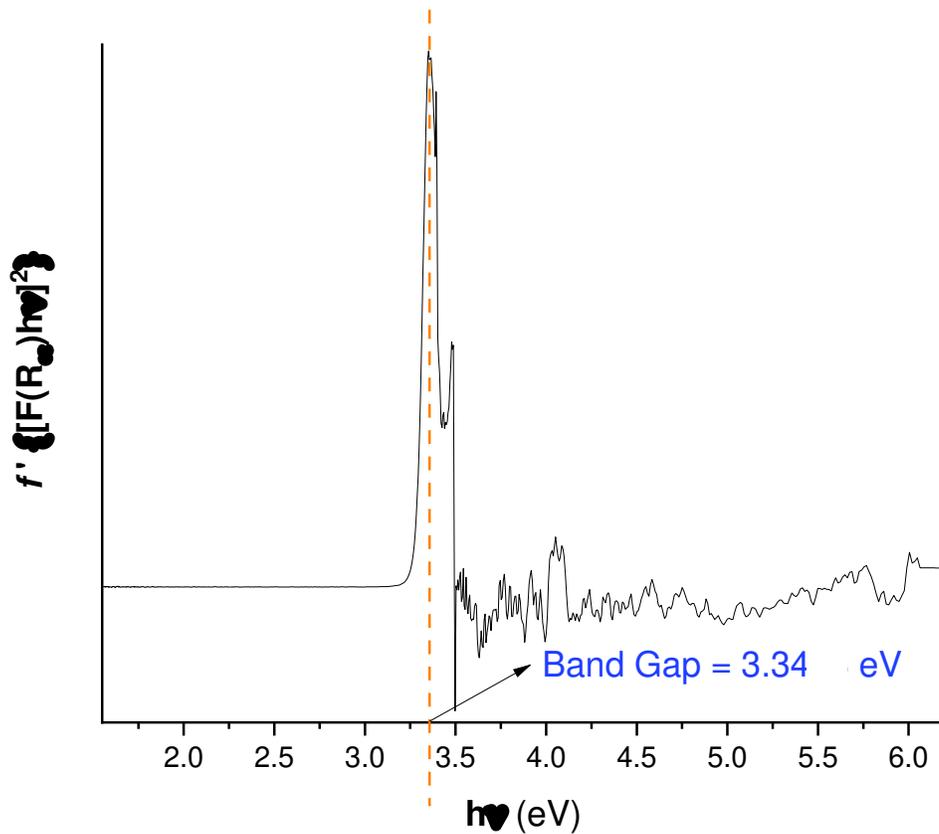


Figura 50. Análisis gráfico de la primera derivada de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas y el de Salazar-Bravo, P., *ét. al.* (2019).

Siendo más estrictos en cumplir los requerimientos de la **ecuación 12**, la cual describe una recta, se efectuó una regresión no lineal en POLYMATH, tal y como se muestra en la **Figura 51**. Con lo anterior se puede encontrar el valor de E_g el cual considerando la **Figura 51** es de 3.30 eV. Al graficar la ecuación obtenida con POLYMATH en contraste con los datos obtenidos en de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv , se obtiene la **Figura 52**.

POLYMATH Report

Nonlinear Regression (mrqmin)

Model: $F = c*(hv-E)$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
c	30.	1340.895	48.2054
E	3.	3.299061	0.0021765

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Tolerance = 0.0001

Figura 51. Análisis de los datos de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv de las NPZnO obtenidas mediante una minimización iterativa del descenso de gradiente de Levenberg-Marquardt de una función no lineal.

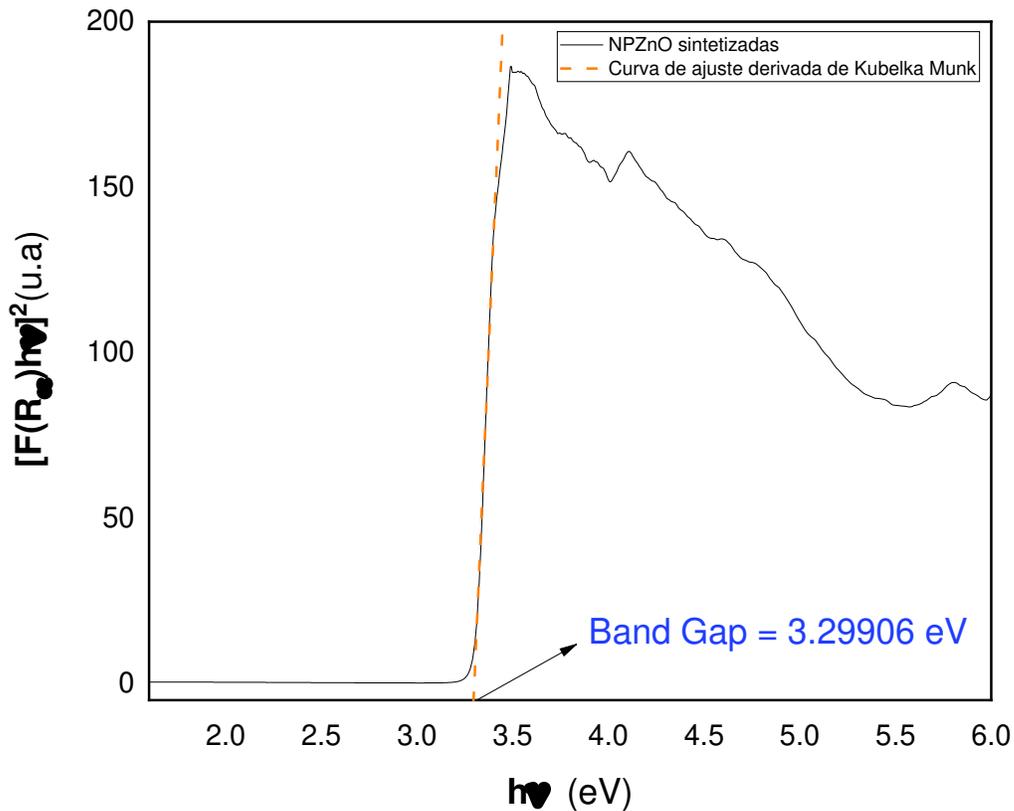


Figura 52. Análisis gráfico de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv para la obtención del E_g de las NPZnO sintetizadas con la ecuación generada por una minimización iterativa del descenso de gradiente de Levenberg-Marquardt de una función no lineal.

Con los análisis anteriores logramos determinar un E_g promedio en 3.30 eV, considerando el trabajo el obtenido del trabajo de Salazar-Bravo, P., ét. al. (2019) y el reportado en la bibliografía (3.37 eV), podemos aseverar nuestro material posee una reducción de los defectos de la red cristalina, lo que provoca una disminución de E_g .

5.2 Espectroscopía IR (infrarroja) por transformada de Fourier (FT-IR) a NPZnO

El espectro FT-IR de las NPZnO sintetizadas se muestra en la **Figura 53**, el cual es comparado con los resultados de Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), ambos sintetizados por la técnica sol-gel y tratados térmicamente a 333.15 K.

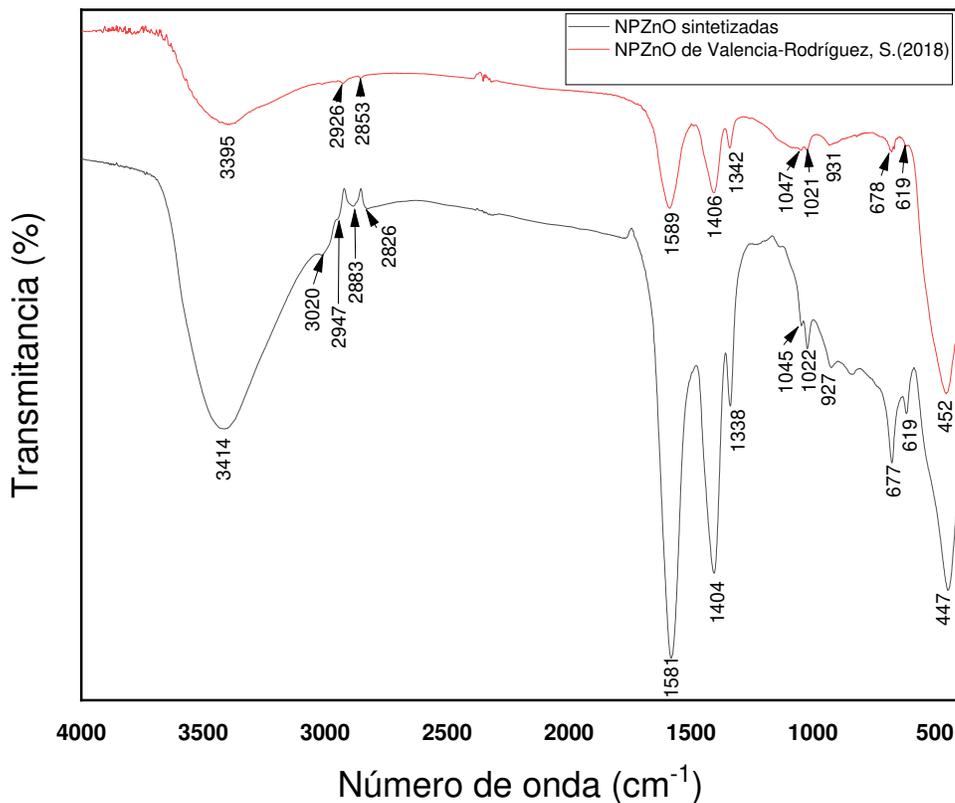


Figura 53. Espectro FT-IR para las NPZnO sintetizadas, comparadas con las NPZnO realizadas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), por el método sol-gel.

El análisis de los resultados de la **Figura 53** se puede contemplar en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Análisis de las intensidades presentadas en la **Figura 50**.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atributo de la intensidad del espectro
452	447	Modo E ₂ de la fase hexagonal del óxido de zinc.
931	619	Vibración de flexión C-H, hibridación sp ² , carbono beta.
1047	1021	Vibración por estiramiento C-O proveniente del etanol

1342	1338	Vibración de flexión C-H, hibridación sp^3 .
1589	1404	Vibración por estiramiento asimétrico y simétrico del carboxilato de zinc. las partículas hidrolizadas muestran picos fuertes.
2883	2826	Vibración por estiramiento O-H en ácido carboxílico.
2947	2926	Vibración de estiramiento C-H de grupos alcanos, hibridación sp^3 , carbono alfa.
3020		Vibración de estiramiento C-H, hibridación sp^2 , carbono beta.
3414	3395	Vibración por estiramiento -OH, del agua

5.3 Difracción de rayos X (XDR) a NPZnO

Los patrones de XDR de las NPZnO sintetizadas y las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018) los podemos observar en la **Figura 54**, ambas sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente a 333.15 K. Ambas muestras presentan los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) emparejado bien con la estructura de wurtzita para el ZnO (Número de tarjeta JCPDS 36-1451) con trazas aparentes de impurezas de acetato de zinc (precursor de síntesis), con los planos (10-10) y (11-20) considerando número de tarjeta JCPDS 72-1100.

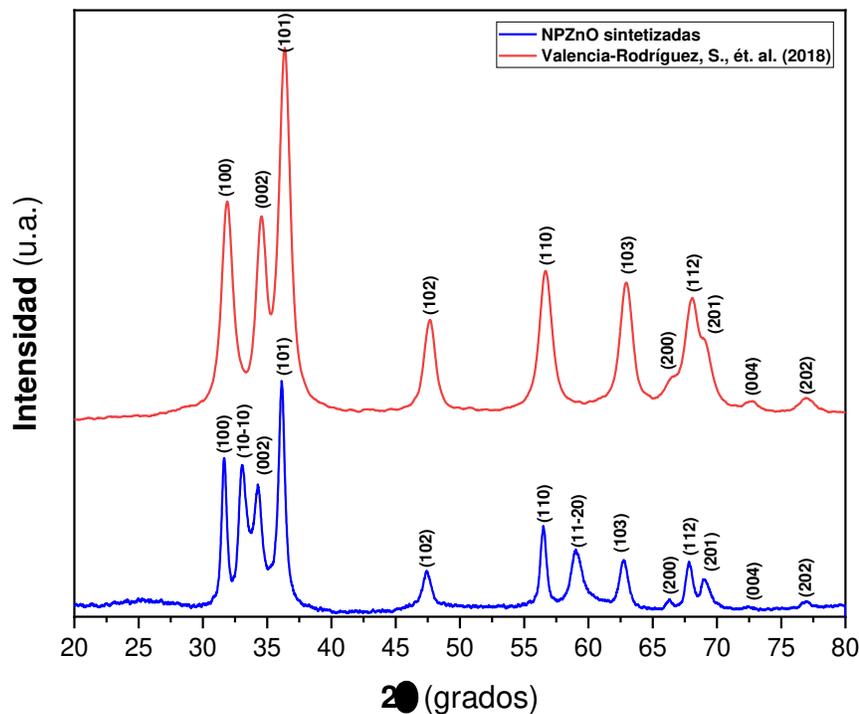


Figura 54. Patrones de XRD de NPZnO y las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018) ambas sintetizadas por la técnica sol-gel y tratadas térmicamente a 333.15 K.

El análisis de los patrones XDR en OriginPro permitió obtener el tamaño de cristal, considerando la **ecuación 14**, como se muestra en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Análisis del tamaño de cristal de las NPZnO sintetizadas y de Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), considerando la ecuación de Scherrer tradicional.

	β	θ o FWHM (Full Width at Half Maximum)	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño promedio (nm)
NPZnO de Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018)	31.92	1.26	6.54	7.84± 2.43
	34.56	1.19	6.99	
	36.38	1.15	7.29	
	47.65	1.11	7.82	
	56.68	1.30	6.94	
	62.94	1.30	7.19	
	67.60	3.96	2.42	
	68.04	0.95	10.13	

	69.11	1.04	9.31	
	72.65	0.88	11.26	
	76.97	0.98	10.38	
NPZnO sintetizadas	31.67	0.57	14.53	11.48 ± 5.15
	33.05	0.73	11.39	
	34.26	1.31	6.36	
	36.13	0.71	11.81	
	47.44	0.82	10.53	
	56.50	0.62	14.63	
	59.11	1.26	7.22	
	62.75	0.83	11.21	
	66.31	0.42	22.76	
	67.84	0.65	14.83	
	69.09	0.98	9.88	
	72.78	10.18	0.97	
	76.94	0.78	13.08	

Considerando la **Tabla 11** y la **Figura 54** podemos verificar que las NPZnO son efectivamente nanopartículas de óxido de zinc con un tamaño de cristal promedio calculado de 11.48 ± 5.15 , cuyo tamaño es mayor a las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018), lo cual podemos atribuir a que nuestras NP aún contienen precursores de síntesis y éstos podrían haber afectado el proceso de cristalización.

El análisis del grado de cristalización se resume en la **Tabla 12**, efectuado con ayuda de OriginPro.

Tabla 12. Análisis del grado de cristalinidad de las NPZnO sintetizadas y las obtenidas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018).

	$A_{cristal}$	$\sum A_{cristal}$	A_T	Grado de cristalinidad
NPZnO de Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018)	0.98	6.27	22.82	27.48%
	0.65			

	1.44			
	0.59			
	0.76			
	0.69			
	0.90			
	0.10			
	0.18			
NPZnO sintetizadas	0.31	3.11	3.39	91.74 %
	0.38			
	0.30			
	0.60			
	0.32			
	0.24			
	0.31			
	0.18			
	0.04			
	0.13			
	0.13			
	0.03			
	0.15			

Los resultados de la **Tabla 12** indican que las NPZnO sintetizadas presentan un alto grado de cristalinidad, al tener regiones cristalinas en mayor proporción, con respecto a las sintetizadas por Valencia-Rodríguez, S., ét. al. (2018).

5.4 TEM (Microscopía electrónica de transmisión) a NPZnO

Como resultados de las pruebas de TEM se obtiene las **Figuras 55, 56, 57 y 58**. La **Figura 55** nos muestra la información morfológica y estructural de los agregados de las NPZnO.

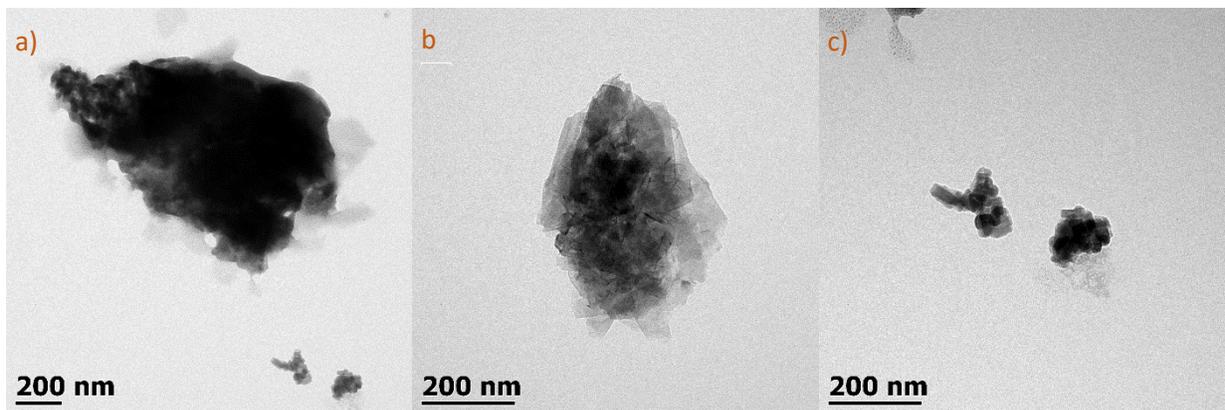


Figura 55. TEM a NPZnO sintetizadas por el método sol-gel a 333.15 K.

La **Figura 56** nos muestra un acercamiento a los agregados visualizados en la **Figura 55**. Con la **Figura 56** se logra visualizar una morfología de los agregados, los cuales representan un conjunto de moléculas de ZnO, como consecuencia de su interacción y con ello forman una estructura común.

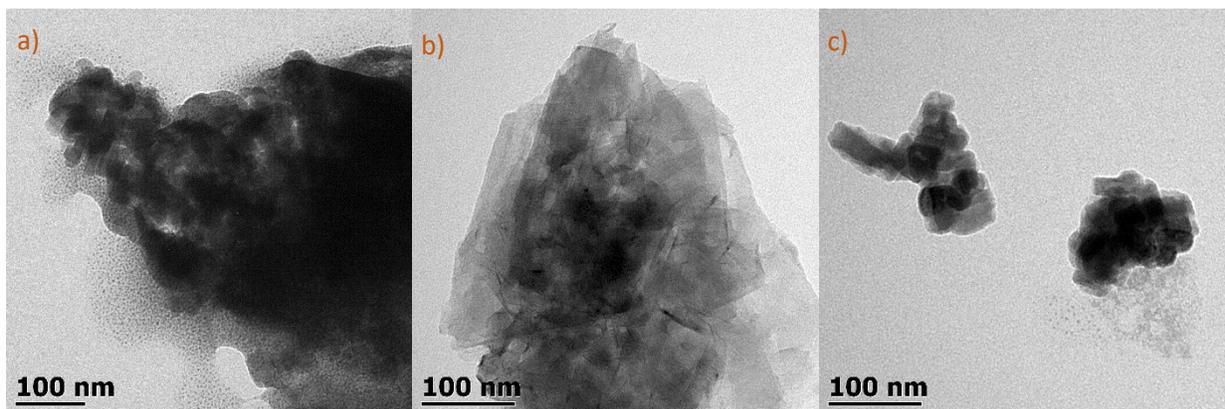


Figura 56. TEM de acercamiento a las NPZnO presentadas en la Figura 55.

En la **Figura 57** se muestran diversos círculos que circunscriben los puntos extremos de las NPZnO, con lo cual se determinan el tamaño de los agregados. En la sección “a” de la **Figura 57** el tamaño de los agregados es de 1378, 193 y 156 nm, los agregados de la parte inferior fueron aumentados y plasmados en la sección “b” de la **Figura 57**, al medir su tamaño nos da valores de 200 y 156 nm, lo cual constata los valores encontrados en la sección “a”. Cabe resaltar que ninguno de los agregados encontrados corresponde a una denominación de nano-aglomerado, dado que estos sobrepasan el tamaño de 100 nm.

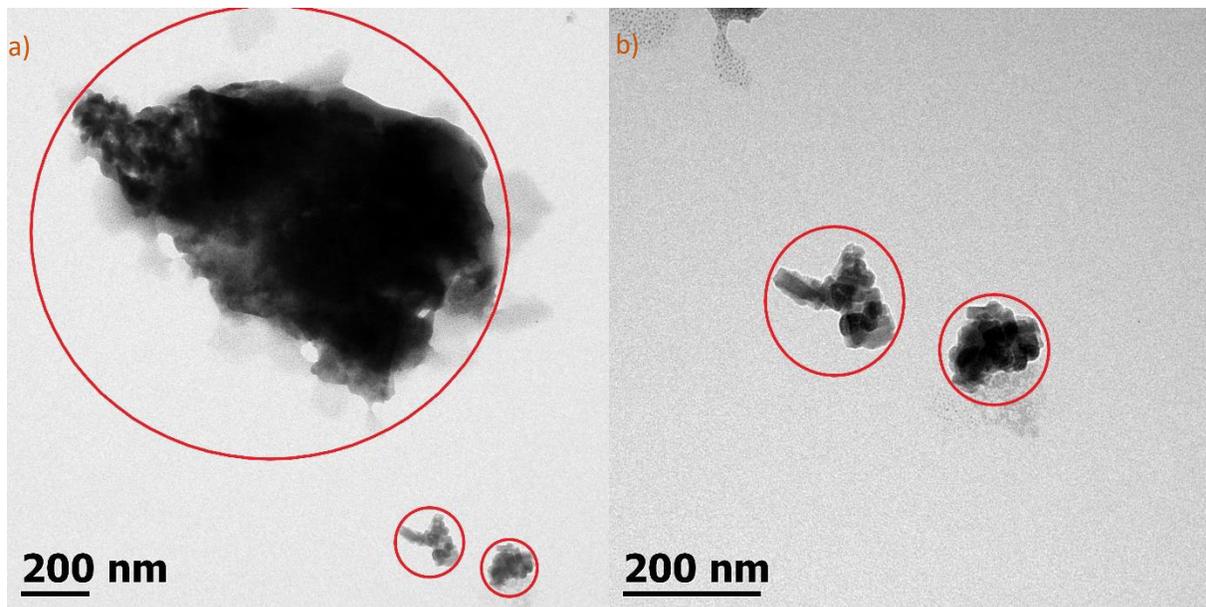


Figura 57. Análisis del tamaño estructural de los agregados de las NPZnO visualizados mediante TEM.

En la **Figura 58**, es un acercamiento a la sección “b” de la **Figura 57**, en donde podemos apreciar de mejor manera la estructura de los agregados encontrados mediante la técnica TEM. En la **Figura 58** es claro que los agregados están compuestos de partículas de tamaño nanométrico, las cuales se enfatizan con la inserción de círculos que circunscriben los puntos extremos de dichas partículas. Los tamaños encontrados para dichas partículas son de 26, 29, 31, 33, 35 y 38 nm, al efectuar un análisis estadístico encontramos un promedio de tamaño de partícula promedio de 32 ± 4 nm. Con lo cual podemos aseverar que las partículas sintetizadas son de tamaño nanométrico, pero debido al proceso de secado y al no uso de un medio dispersante adecuado durante el análisis TEM, las fuerzas intrínsecas de las partículas refuerzan la formación e los agregados y por ello no es posible la visualización individual de las NPZnO.

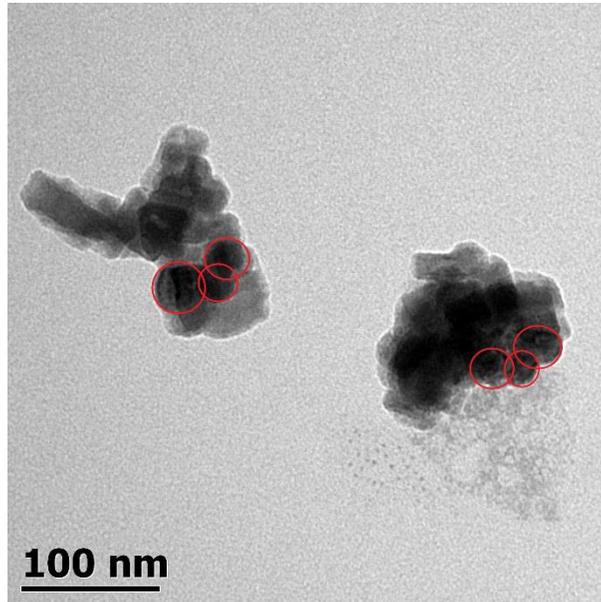


Figura 58. Análisis de tamaño de partícula que integra los agregados de la sección “b” de la Figura 57, mediante la técnica TEM.

5.5 Dispersión dinámica de luz a NPZnO

Con la técnica de dispersión dinámica de luz se logró la determinación del tamaño promedio de partícula y de la distribución de tamaños, como se muestra en la **Figura 59**. En la **Figura 59** logramos determinar que el tamaño de promedio de la partícula sometida a dispersión dinámica de luz la primera muestra de ZnO analizada (línea roja en la **Figura 59**) se obtienen un tamaño promedio de partícula, de 425 nm (16% volumen). Para la segunda muestra de ZnO (línea verde en la **Figura 59**) se obtiene una distribución de tamaños de 154 nm (1.4% volumen) y 425 nm (13% volumen). Aunque en este punto es preciso aclarar que en la determinación del tamaño promedio de partícula las partículas grandes están sobrepuestas con respecto a las de menor tamaño y pueden enmascarar la señal de éstas en las mediciones por dispersión dinámica de luz.

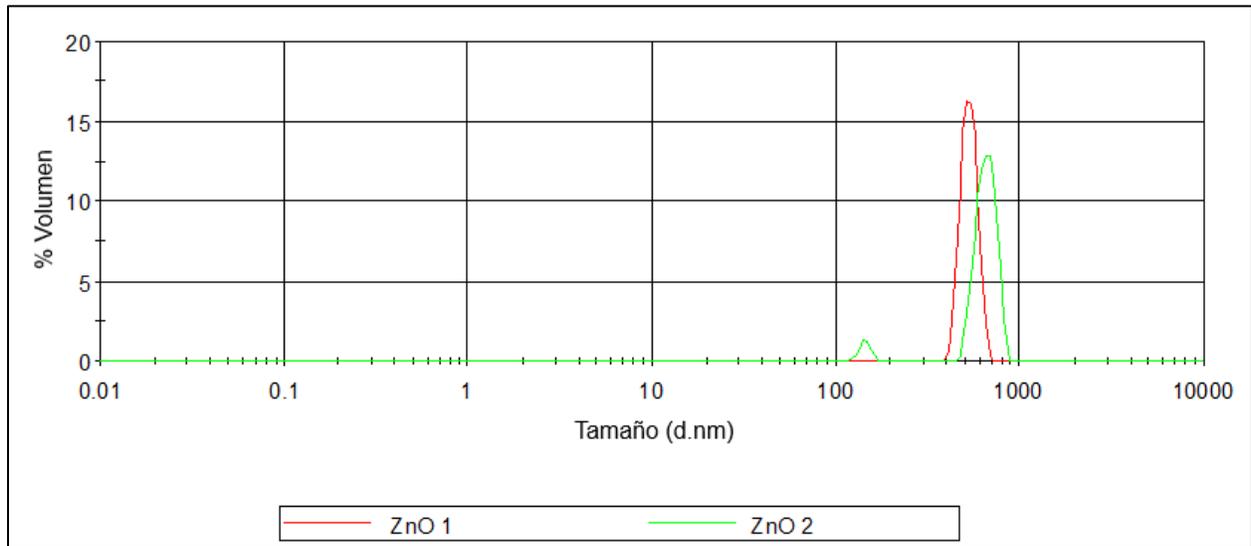


Figura 59. *Dispersión dinámica de luz de las NPZnO sintetizadas por el método sol-gel y tratadas térmicamente a 333.15 K*

Los resultados del análisis de la **Figura 57** indica un tamaño promedio de aglomerado de 177 ± 24 nm, mientras que con la **Figura 59** se estiman de 382 ± 210 nm. Lo anterior indica una morfología del ZnO sintetizado en forma de agregados, desde los 156 hasta 567 nm, conformados por nanopartículas de ZnO 32 ± 4 nm.

5.6 Simulación computacional de inserción de NPZnO e iones de CaCO₃ en la B-C

Las simulaciones computacionales, mediante dinámica molecular en GROMACS, para las interacciones efectivas entre la BC y las partículas de ZnO y los iones del carbonato de calcio fueron exitosas, tal como se muestra en las **Figuras 60 y 61**.

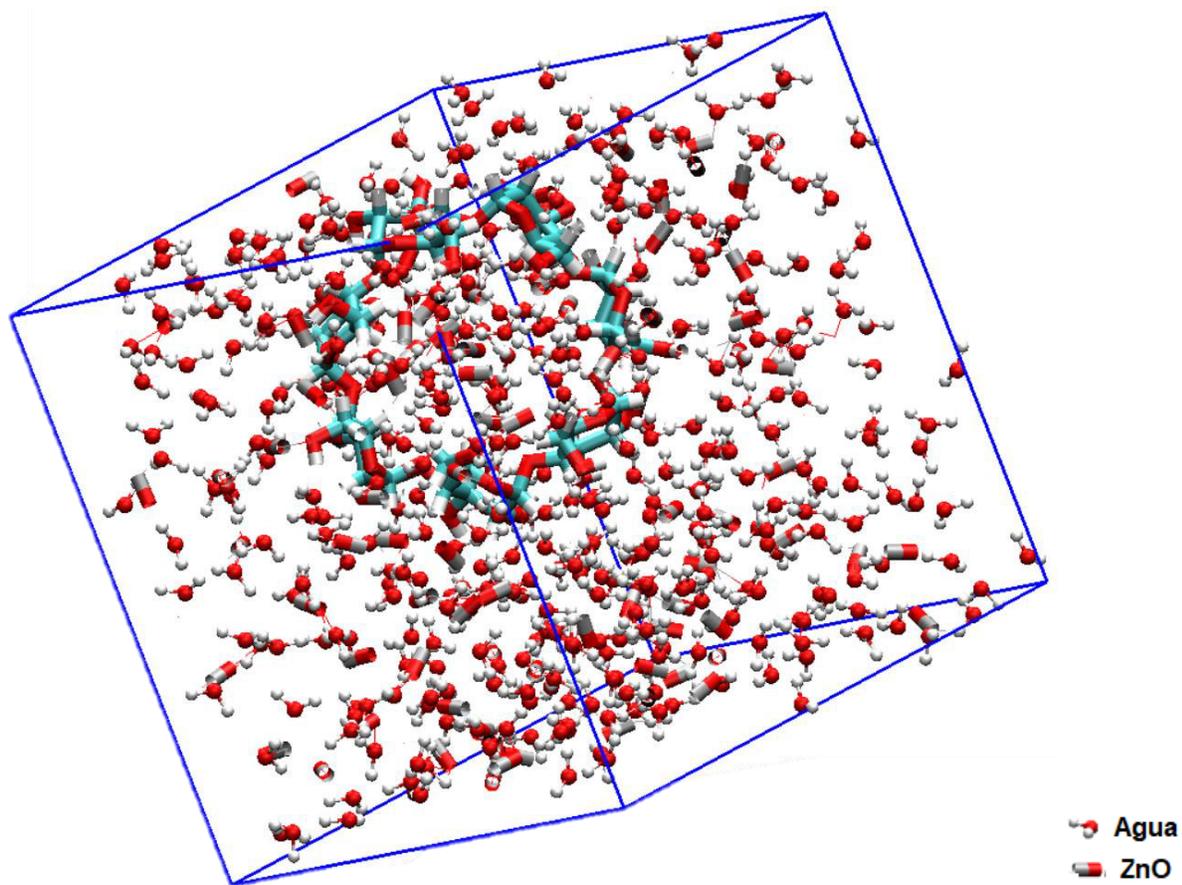


Figura 60. Configuración resultante de la simulación equilibrada de dinámica molecular de la interacción de ZnO y B-C en medio acuoso, efectuada en GROMACS™. Volumen de análisis de 14.33 nm^3 ($2.5 \times 2.5 \times 4.78$).

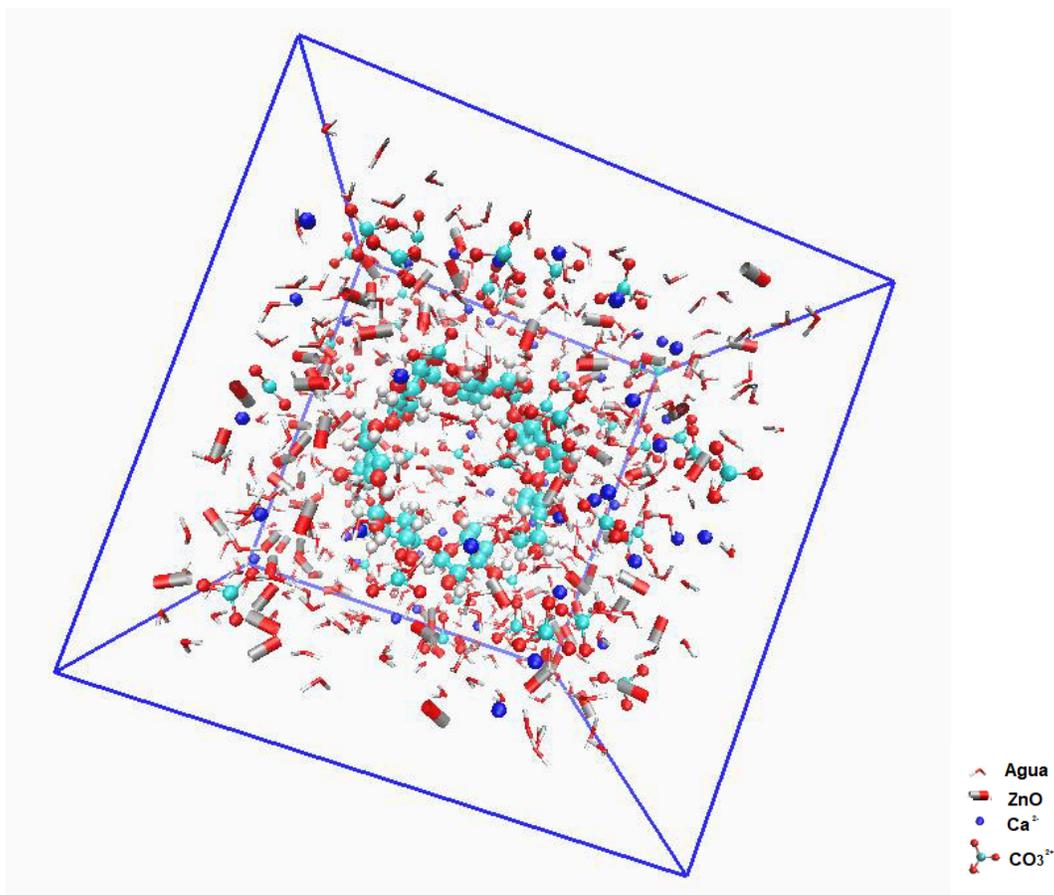


Figura 61. Configuración resultante de la simulación equilibrada de dinámica molecular de la interacción de ZnO, Ca^{2+} , CO_3^{2-} y B-C en medio acuoso, efectuada en GROMACSTM. Volumen de análisis de 14.33 nm^3 ($2.5 \times 2.5 \times 4.78$).

Considerado el sistema de la **Figura 61**, optimizado por medio de los modelos de equilibrio descritos en el **Anexo 1** mediante dinámica molecular en GROMACSTM se obtuvieron las Figuras **62-66**. En la **Figura 62** podemos observar la estabilización del volumen de celda en la que fue simulada la interacción de ZnO, Ca^{2+} , CO_3^{2-} y B-C en medio acuoso, la cual tiene un promedio reportado en la interfaz de GROMACSTM con un valor de 14.33 nm^3 . Haciendo cálculos simples de concentración y considerando la densidad promedio de los cálculos que se presentan en la **Figura 63** (1898.23 kg/m^3), implicaría la posibilidad de una interacción de la BC con 112073 ppm de Ca^{2+} , 455136 ppm de ZnO y 167807 ppm de CO_3^{2-} . La incorporación de las cantidades en ppm reportadas es posible, tal y como se muestra en la **Figura 64**, debido a que la optimización conlleva a un valor negativo de la energía total del sistema a la temperatura de simulación (300 K) lo que significa que el sistema está acotado y es estable, debido a que la energía que se

optimiza en mayor proporción es la potencial y no la cinética, obteniéndose un valor promedio de -7708.39 kJ/mol.

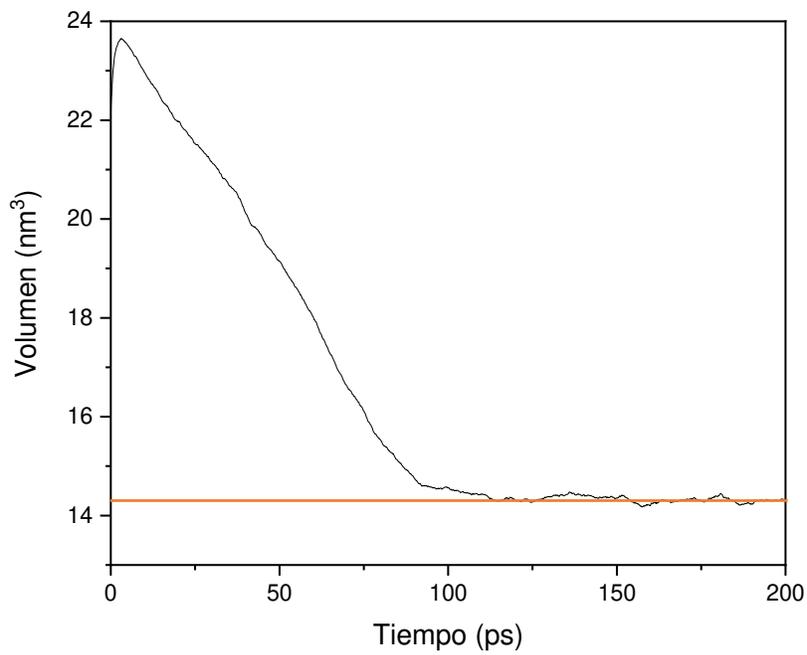


Figura 62. Volumen de celda equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca²⁺, CO₃²⁻ y B-C en medio acuoso.

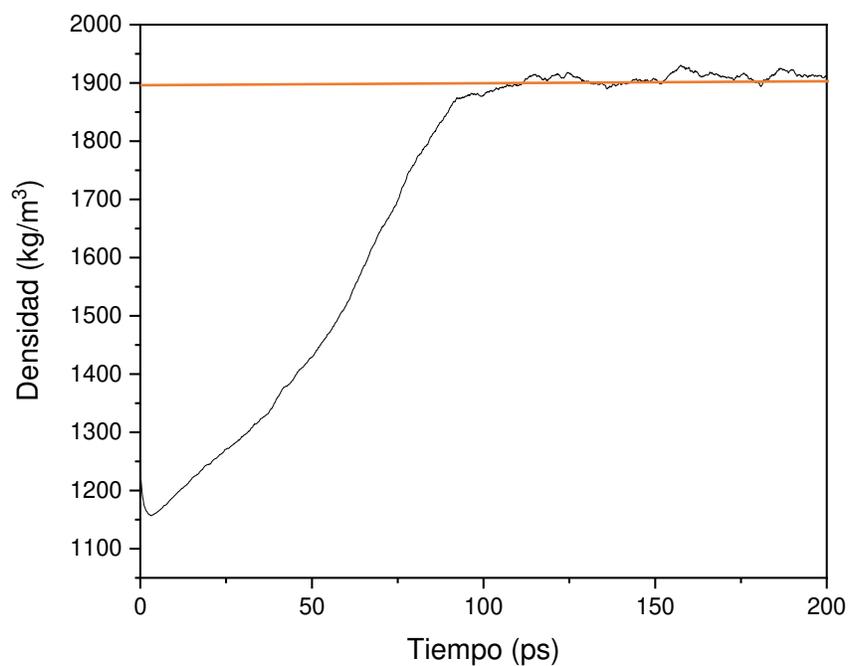


Figura 63. Densidad del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca²⁺, CO₃²⁻ y B-C en medio acuoso.

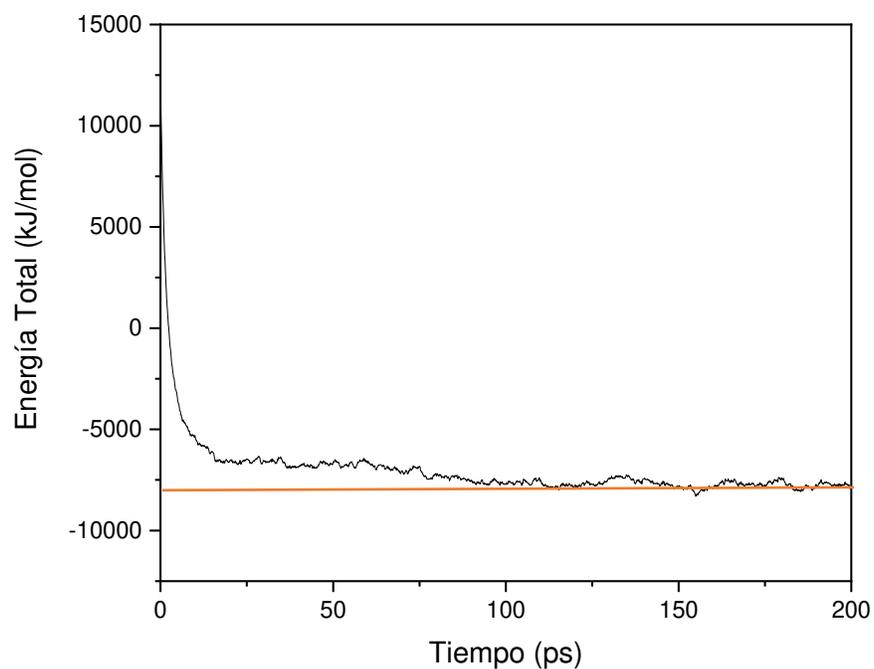


Figura 64. Energía total del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca²⁺, CO₃²⁻ y B-C en medio acuoso.

La estabilización de la entalpía del sistema con valores negativos, tal y como se muestra en la **Figura 65**, reitera la aseveración que la optimización de la dinámica molecular libera la mayor cantidad de calor posible para llevar al sistema a un estado de reposo que permite estimar de manera adecuada las energías de enlace y de interacción de los componentes, la cual tiene un valor promedio de 7727.27 kJ/mol.

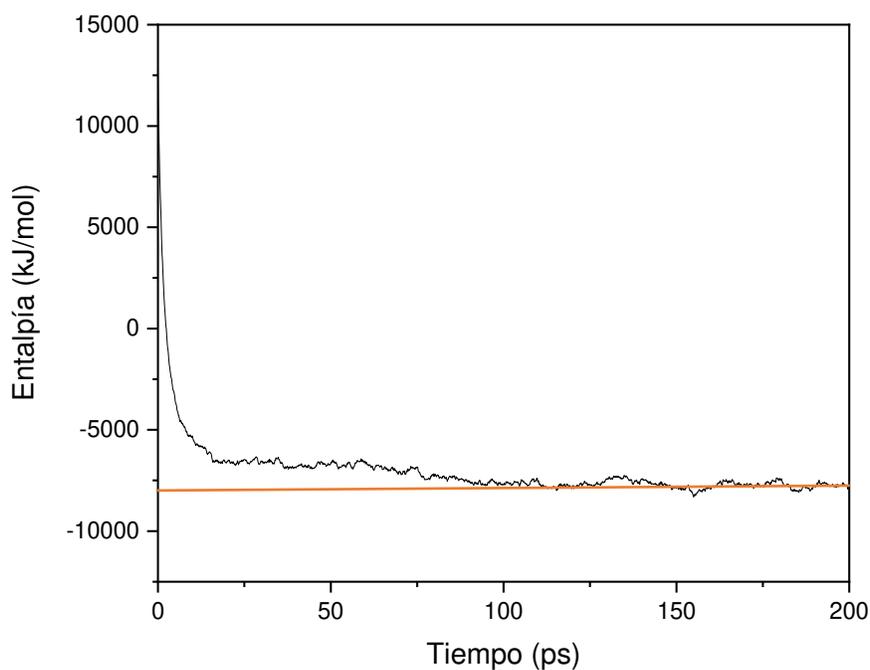


Figura 65. Entalpía del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca²⁺, CO₃²⁻ y B-C en medio acuoso.

Las simulaciones de dinámica molecular, **Figura 66**, estimaron para el sistema una tensión superficial de 625 bar nm, lo cual equivale a 62.5 mN/m.

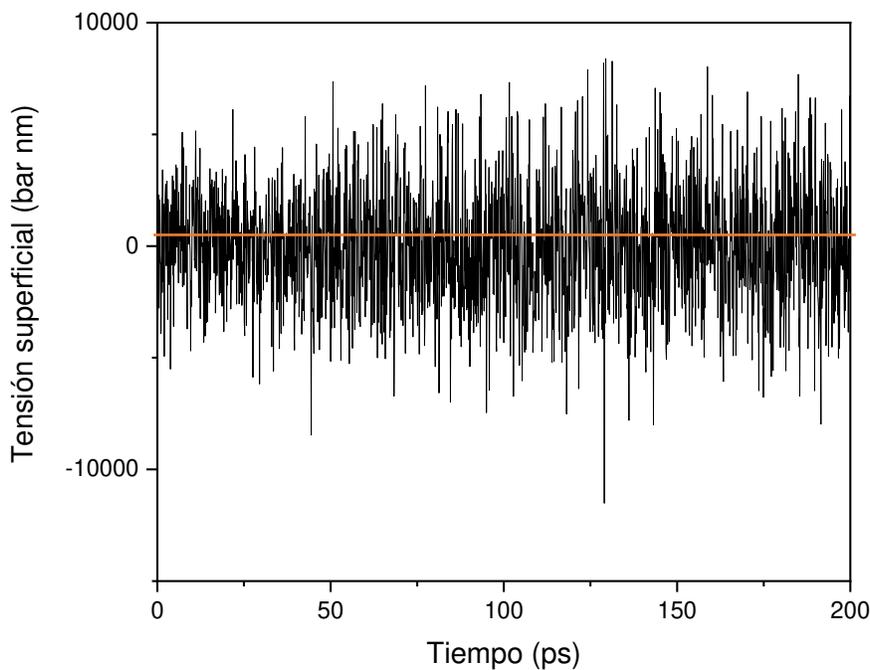


Figura 66. Tensión superficial del sistema equilibrado mediante dinámica molecular, en GROMACS™, para la interacción de ZnO, Ca²⁺, CO₃²⁻ y B-C en medio acuoso.

5.7 Simulación computacional e inserción de NPZnO

Considerando la metodología descrita en la **sección 4.4.2**, la primera reacción de adición (reacción de adición descrita en la **Figura 3**) entre el DISI (diisocianato de isoforona) y la DP (policaprolactona diol), puede generar prepolímeros de cadena corta (la reacción de los dioles terminales de la DP con los grupos isocianato del DISI) **Figura 67** o de cadena larga, **Figura 68**.

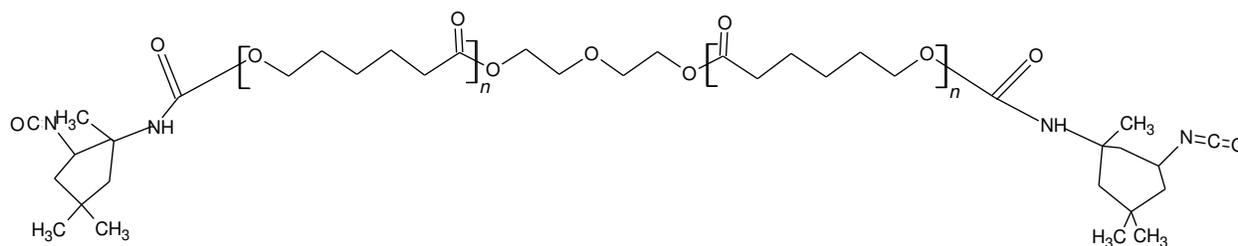


Figura 67. Polímeros de cadena corta, producidos por la reacción de adición entre el DP y el DISI, $n=3$ y $M_w=1245.55$ g/mol.

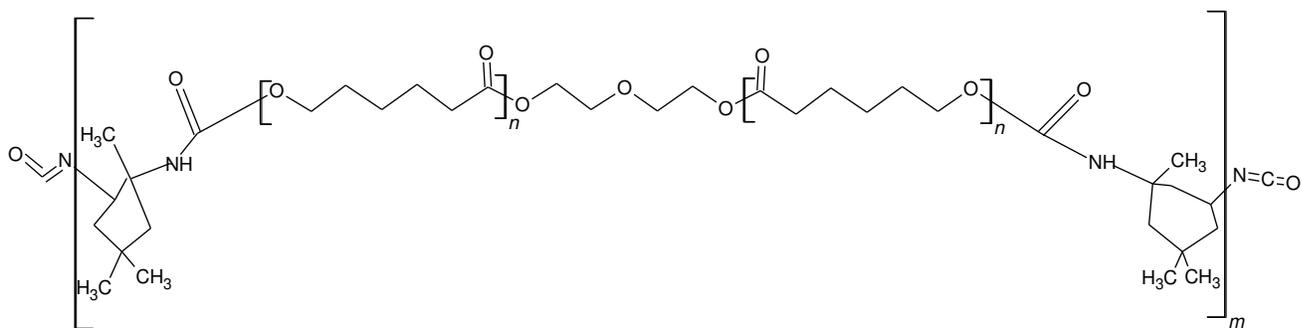


Figura 68. Polímeros de cadena larga, producidos por la reacción de adición entre el DP y el DISI, $n=3$ y m es desconocida.

El esquema de la **Figura 68** fue analizado con AVOGADRO™ (debido a que es el programa que permite simular más de 1200 átomos y éste se utilizará para las próximas simulaciones de alternativas de reacción) y sus respectivos mecanismos de minimización de energía (con algoritmos de gradiente conjugado), donde m fue de 3, lo cual resulta en la **Figura 69**. Dicho sistema se obtiene con una energía final de optimización de 7817.56 kJ/mol y un peso molecular de 7028.76 g/mol.

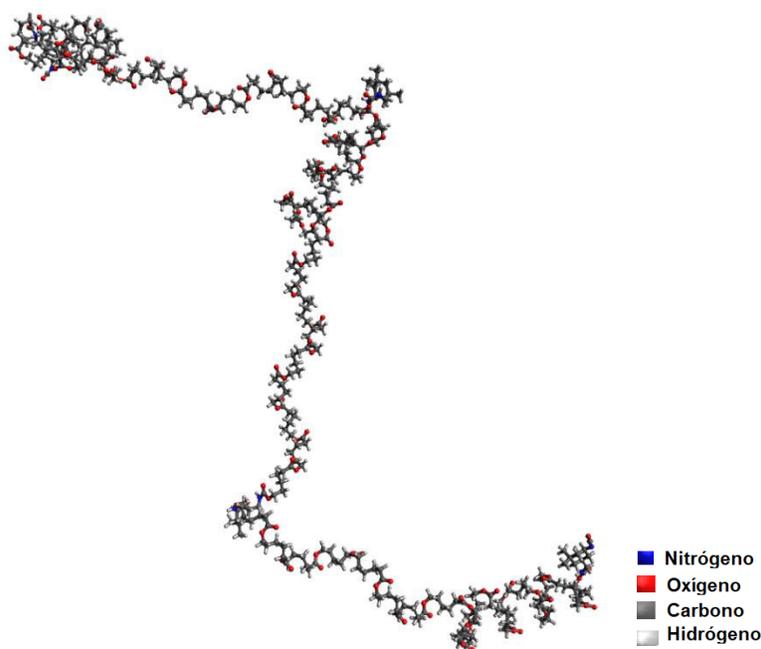


Figura 69. Polímero producido por la reacción de adición entre el DP y el DISI, considerando de la **Figura 68** que $n=3$ y $m=3$.

Se consideró que experimentalmente el sistema de reacción entre el DISI y el DP se dejaría reaccionando durante 3 horas a reflujo total, por tanto, los grupos hidroxilos del DP habrán reaccionado en su totalidad. Para simplificar el sistema y permitir su análisis en ACD LABS/3D Viewer™, para el cálculo de propiedades, se consideró el esquema de la **Figura 67** donde $n=3$, resultando el prepolímero 1 que se ejemplifica en la **Figura 71**. Haciendo los cálculos estequiométricos correspondientes sabemos que por los 10 gramos de DP habrá 0.04 eq-g y por los 15 gramos de DISI 0.14 eq-g, y considerando que todos los eq-g del DP reaccionaron, quedando 0.10 eq-g de DISI.

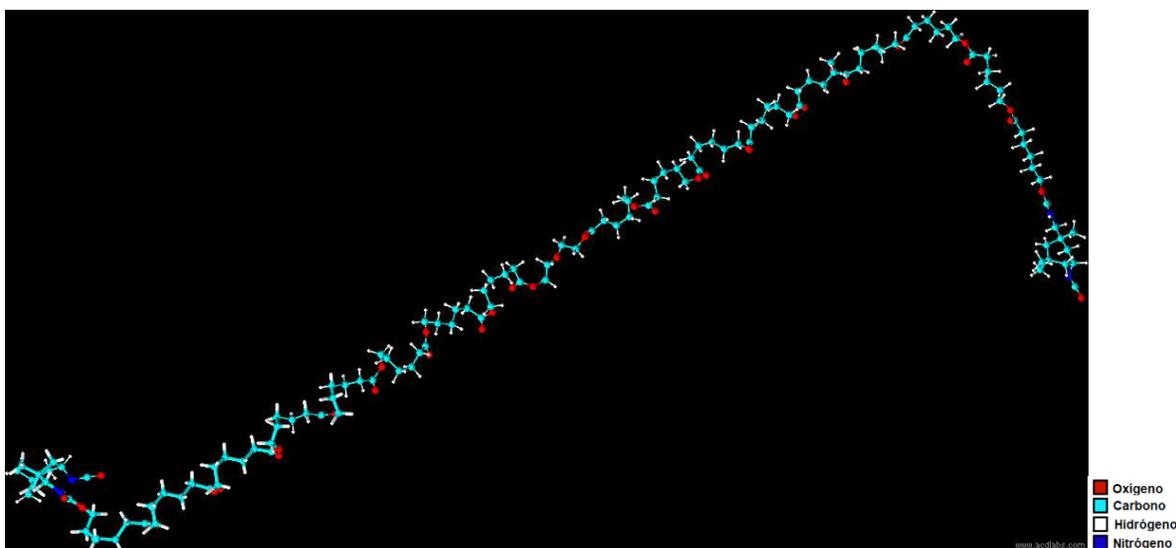


Figura 70. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 1 (entre el DISI y DP) en ACD LABS.

El prepolímero 1 obtenido con ACD LABS™ fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, el cual al ser analizado y debido a cuestiones de tiempo, capacidad de cómputo y complejidad de la simulación (al igual para los demás prepolímeros generados), sólo se estableció la factibilidad de solvatación (con el modelo de solvatación presentado en el **Anexo 5**) de dicho prepolímero en agua lo cual se traslada a su emulsificación en agua, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 71**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 35.67 nm³, con una densidad de 993.40 g/L y una solvatación óptima con 1046 moléculas de agua. Mediante un cálculo sencillo se determina el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 11.68 %, lo cual considerando la experiencia que tiene el autor en la industria en el diseño de recubrimientos base agua, este es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersion con una presión de 2.5 kg/cm².

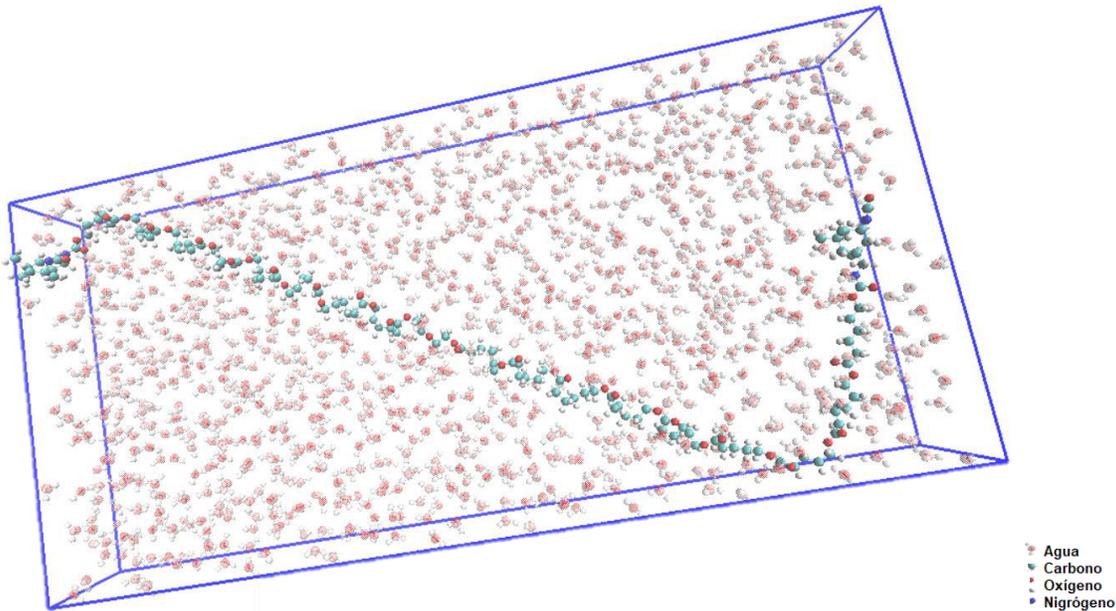


Figura 71. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 1, efectuada en GROMACS™.

Ahora, el prepolímero 1 tendrá dos grupos isocianato activos, por lo cual tendrá 0.04 eq-g. Como se menciona en la **sección 4.4.2** se utilizó el 3% p/p de B-C, considerando como referencia la masa del prepolímero 1, por lo cual habrá 0.01 eq-g. Debido a que se tendría en exceso eq-g de DISI estos podrían fácilmente reaccionar con todos los eq-g de la B-C, por lo que, podrían presentarse esquemas como los mostrados en la **Figura 72**. Dicho sistema se obtiene con una energía final de optimización de 6695.65 kJ/mol y un peso molecular de 2691.98 g/mol.

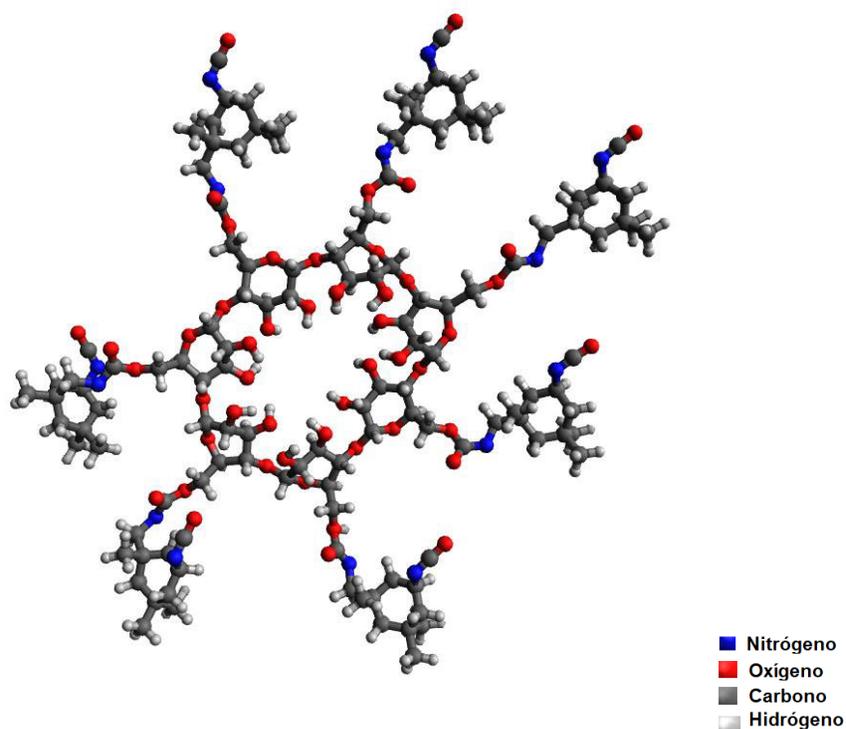


Figura 72. Polímero propuesto para la interacción de la B-C con el exceso de DISI en el sistema de reacción.

Haciendo una simplificación, el segundo prepolímero, **Figura 73**, se formará entre el prepolímero 1 y la B-C (β -Ciclodextrina), la simulación computacional de dicho prepolímero se logró por la formación de grupos uretanos por una reacción de adición entre los grupos isocianatos libres del prepolímero 1 y uno de los hidroxilos primarios (más reactivos y disponibles estéricamente) de la B-C. Con lo cual aún quedarían 0.03 eq-g del prepolímero 1, por lo cual podrían presentarse esquemas como los mostrados en la **Figura 74**, en donde reaccionan los hidroxilos sobrantes de la B-C con los remanentes del DISI, el cual tendrá una energía final de optimización de 12938.24 kJ/mol y un peso molecular de 6539.35 g/mol.

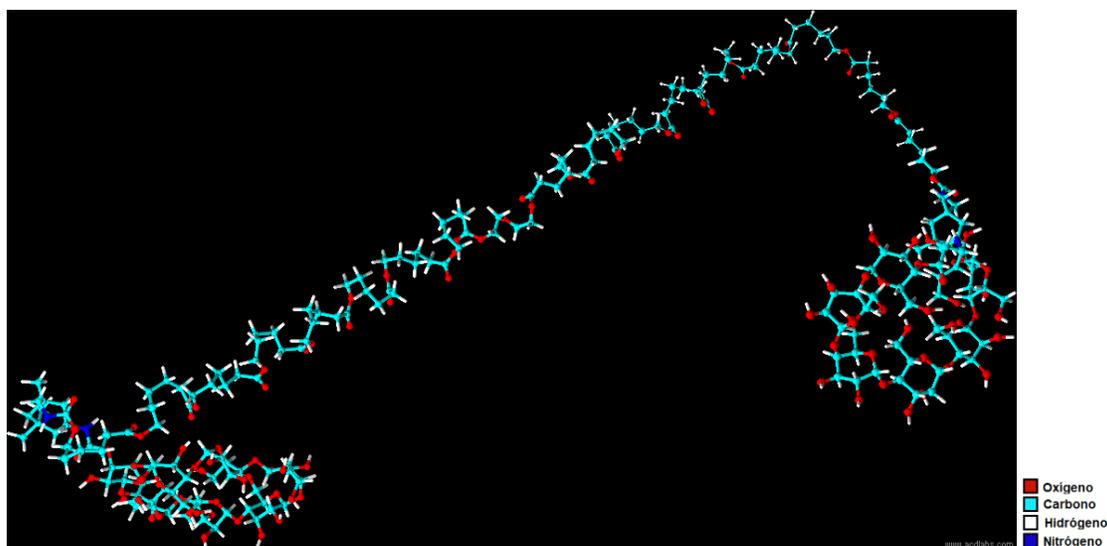


Figura 73. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 2 (entre el prepolímero 1 y la B-C) en ACD LABS.

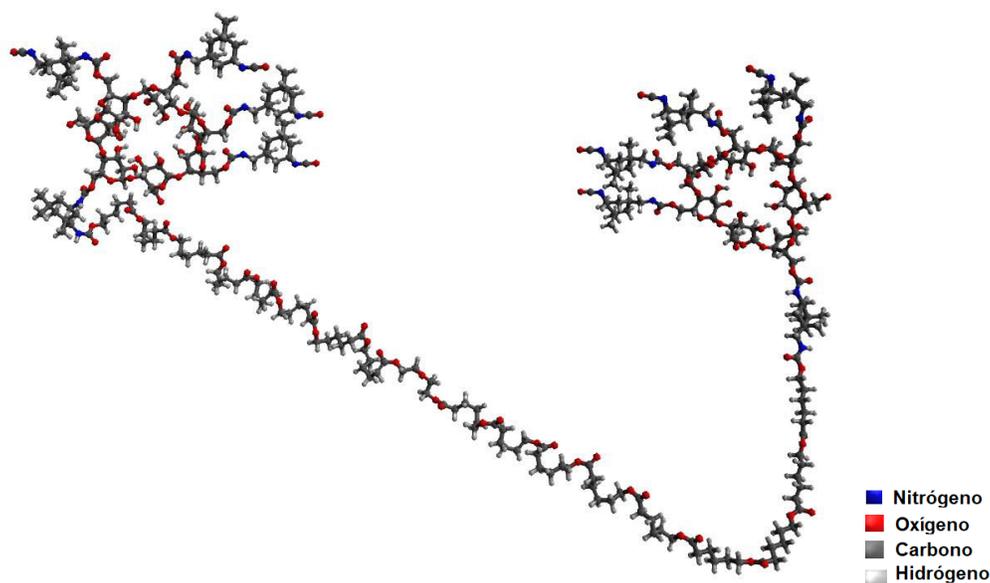


Figura 74. Polímero propuesto para la interacción del prepolímero entre el prepolímero 1 y la B-C, con el exceso de DISI en el sistema de reacción.

El prepolímero 2 de la **Figura 73** fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, resultando en una emulsificación en agua efectiva, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 75**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 150.29 nm³, con una densidad de 995.37 g/L y una solvatación óptima con 4736 moléculas de agua. Mediante un

cálculo sencillo se determina el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 5.29 %, lo cual aún es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersion con una presión de 2.5 kg/cm², aunque la capa que se depositaría en la superficie del sustrato sería muy pequeña por lo cual se surgiría aplicar varias capas.

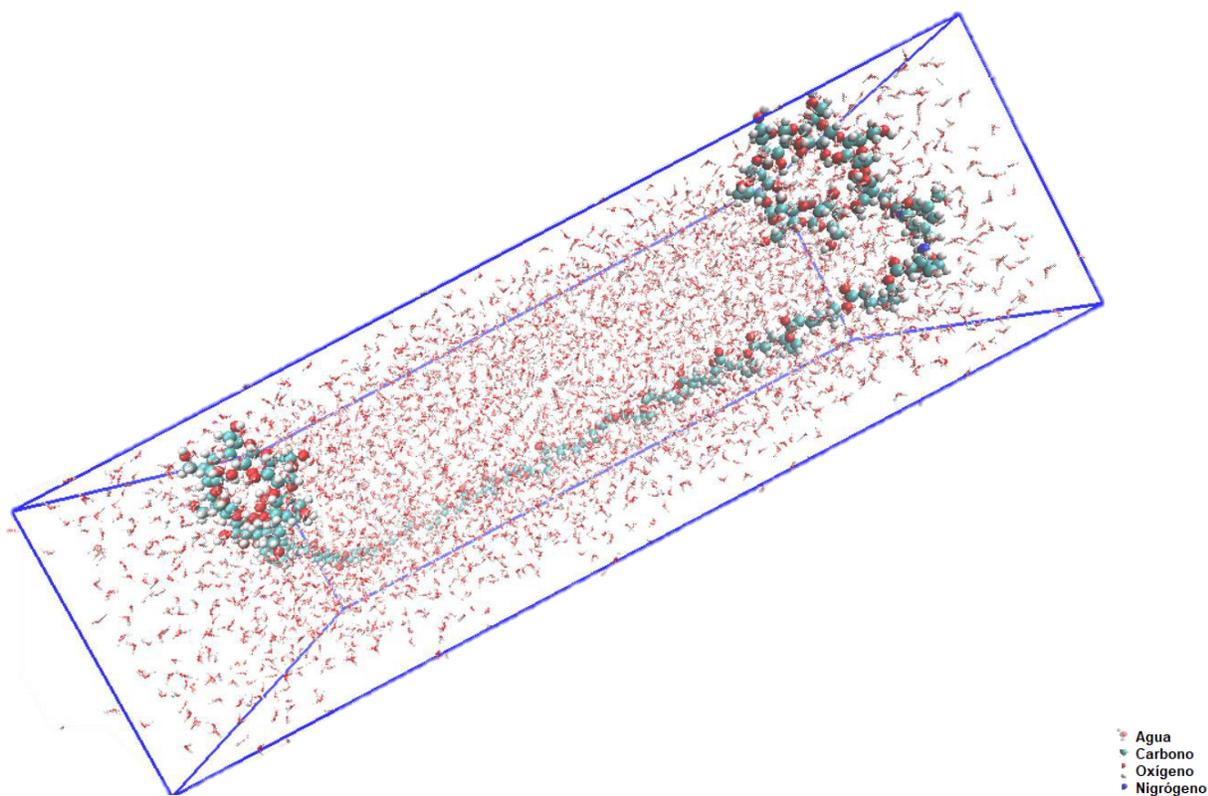


Figura 75. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 2, efectuada en GROMACS™.

El tercer prepolímero, **Figura 76**, fue formado primeramente por la reacción de adición y formación de grupos uretanos correspondientes, entre el prepolímero 2 y el DISI considerando una reacción 1:1 (en exceso, aún existía un remanente de 0.1 eq-g quedando, en una reacción 1:1, 0.08 eq-g).

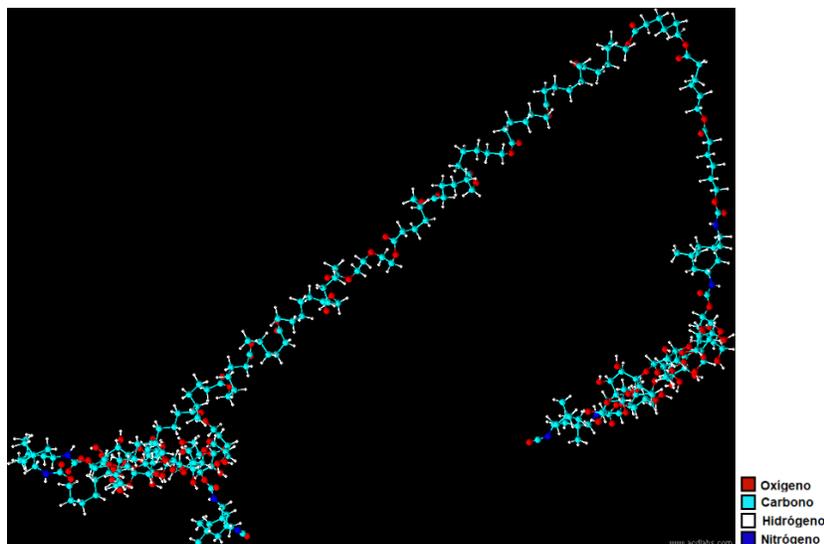


Figura 76. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 3 (entre el prepolímero 2, el DISI y el ADP) en ACD LABS.

El prepolímero 3 de la **Figura 76** fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, resultando en una emulsificación en agua efectiva, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 77**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 166.65 nm³, con una densidad de 997.61 g/L y una solvatación óptima con 5268 moléculas de agua. Mediante un cálculo sencillo se determina el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 5.20 %, lo cual es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersión con una presión de 2.5 kg/cm², aunque la capa que se depositaría en la superficie del sustrato sería muy pequeña por lo cual se surgiría aplicar varias capas.

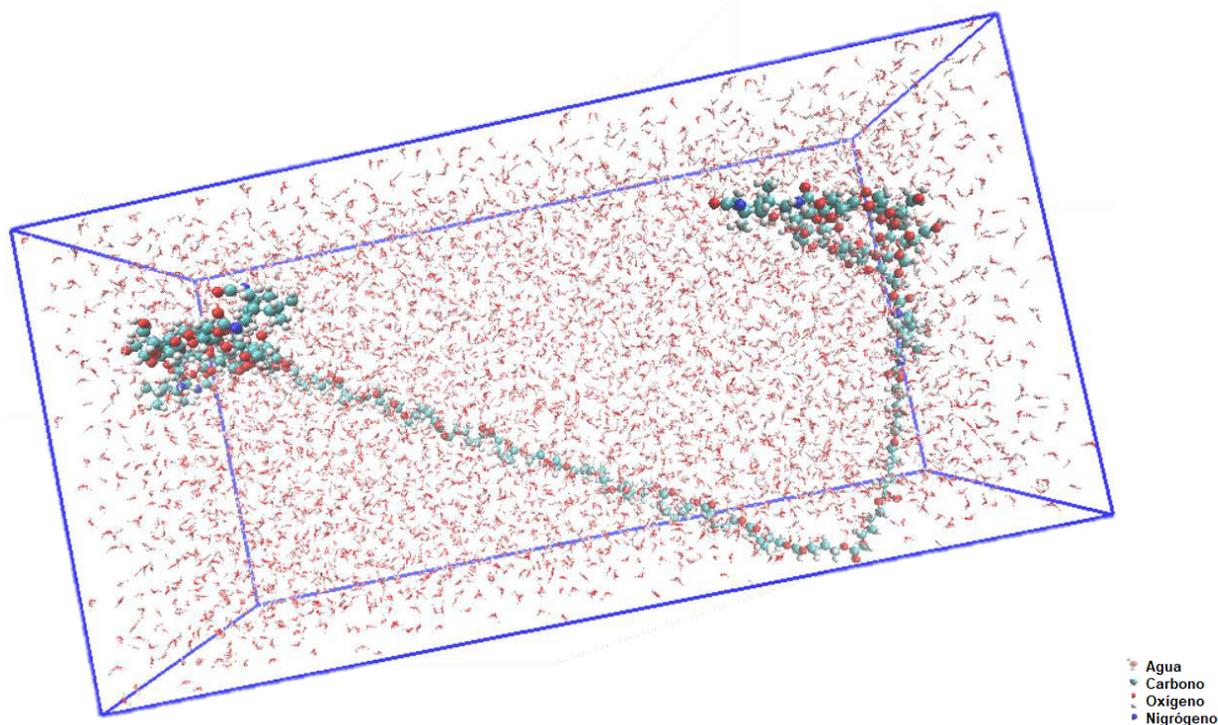


Figura 77. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 3, efectuada en GROMACS™.

El cuarto prepolímero, **Figura 78**, es producto de la reacción por adición con el ADP (Ácido dimetilolpropiónico, 4.5 g que tienen 0.0335 eq-g considerando una reacción 1:1) con el prepolímero 3. Los eq-g del prepolímero 3 son 0.02, por lo cual quedan 0.01 eq-g del ADP, por lo cual podrían darse estructuras como la que se muestra en las **Figuras 79 y 80**, debido al aún exceso de DISI presente y al remanente de 0.03 eq-g del prepolímero 1. El polímero de la **Figura 79** tiene una energía final de optimización de 877.89 kJ/mol y un peso molecular de 578.70 g/mol, mientras que el de la **Figura 80**, 2759.37 g/mol y una energía de 1054.22 kJ/mol. Con el remanente del DISI (0.1 eq-g) reacciona con los 0.02 eq-g por reaccionar del prepolímero 3, en una reacción de adición con un alcohol primario sobrante del ADP, generándose el sistema de la **Figura 77**.

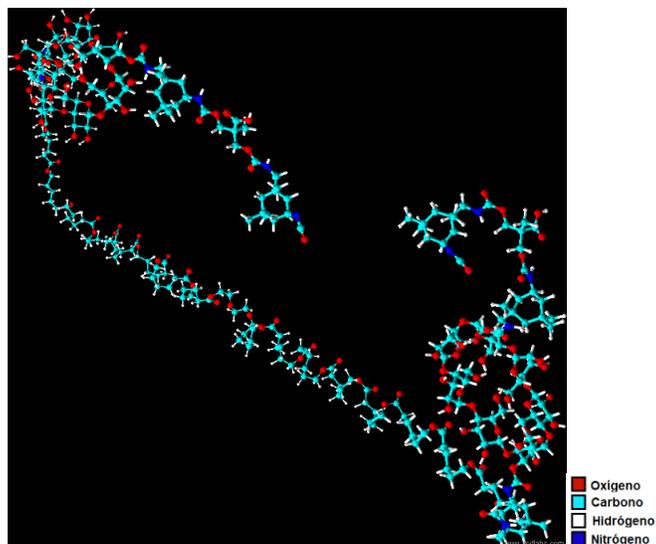


Figura 78. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 4 (entre el prepolímero 3 y el ADP) en ACD LABS.

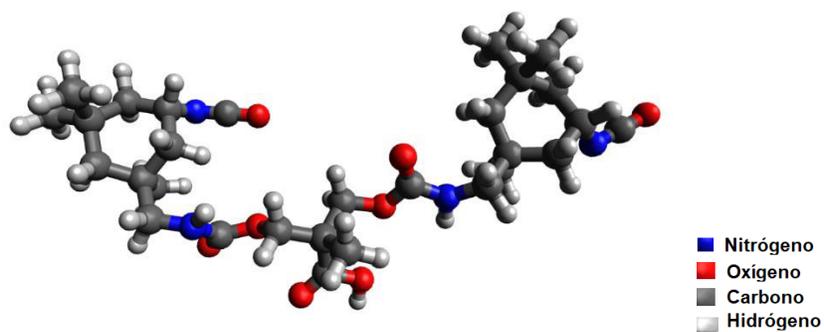


Figura 79. Polímero propuesto para la interacción del ADP y el exceso de DISI en el sistema de reacción.

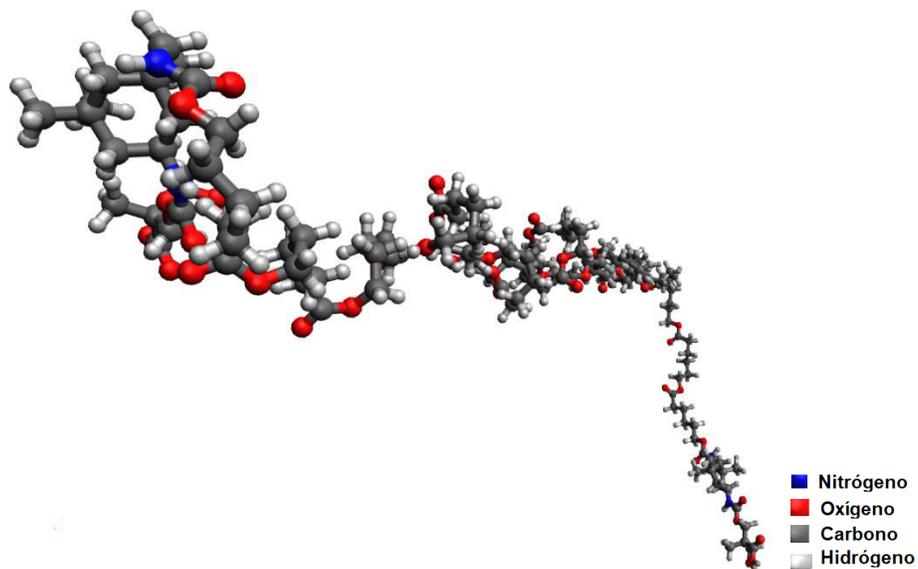


Figura 80. Polímero propuesto para la interacción del ADP y el exceso del prepolímero 1 en el sistema de reacción.

El prepolímero 4 de la **Figura 78** fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, resultando en una emulsificación en agua efectiva, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 81**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 187.27 nm³, con una densidad de 988.04 g/L y una solvatación óptima con 5856 moléculas de agua. Se estima el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 5.31 %, lo cual es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersión con una presión de 2.5 kg/cm², aunque la capa que se depositaría en la superficie del sustrato sería muy pequeña por lo cual se surgiría aplicar varias capas.

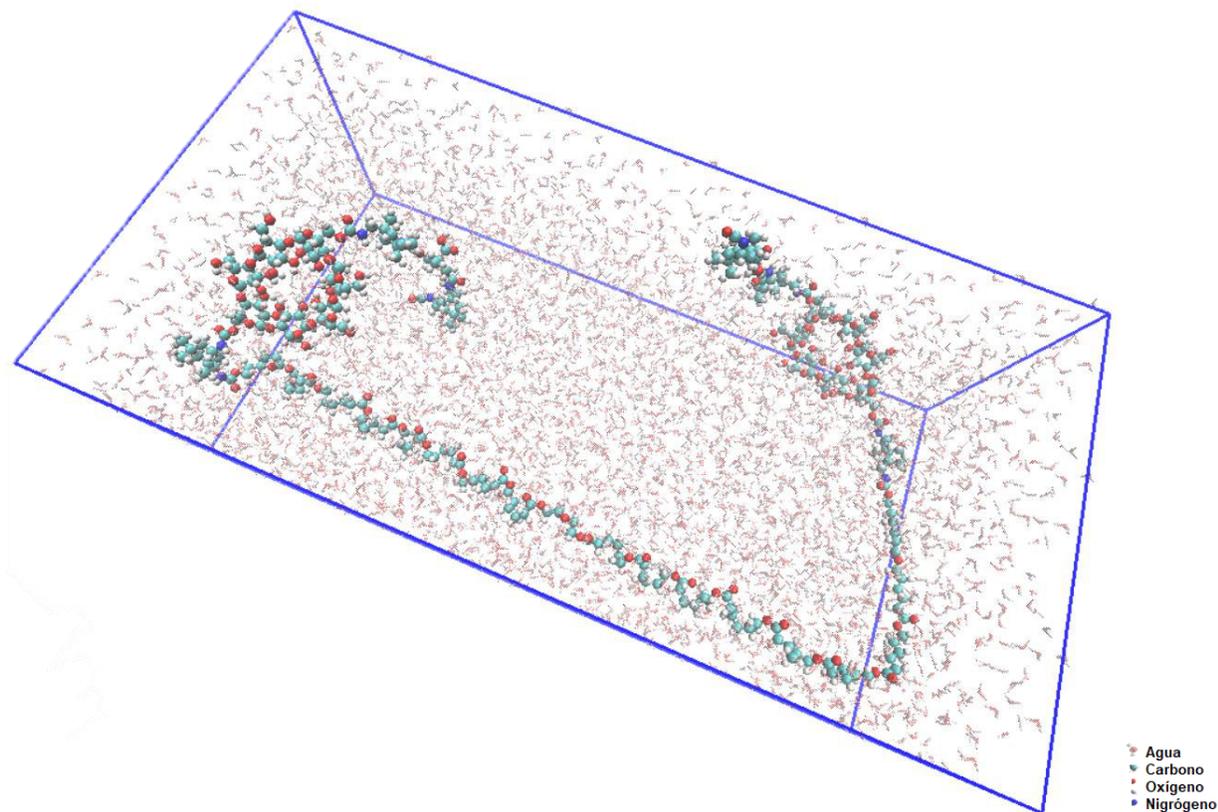


Figura 81. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 4, efectuada en GROMACS™.

El quinto prepolímero, **Figura 82**, fue formado primeramente por la reacción de adición y formación de grupos uretanos correspondientes, entre el prepolímero 4 (con 0.02 eq-g) y el HA (2-hidroxietil acrilato, 2 g con 0.02 eq-g). Aunque es claro, debido a los eq-g presentes, el HA puede reaccionar con el DISI remanente (0.06eq-g).

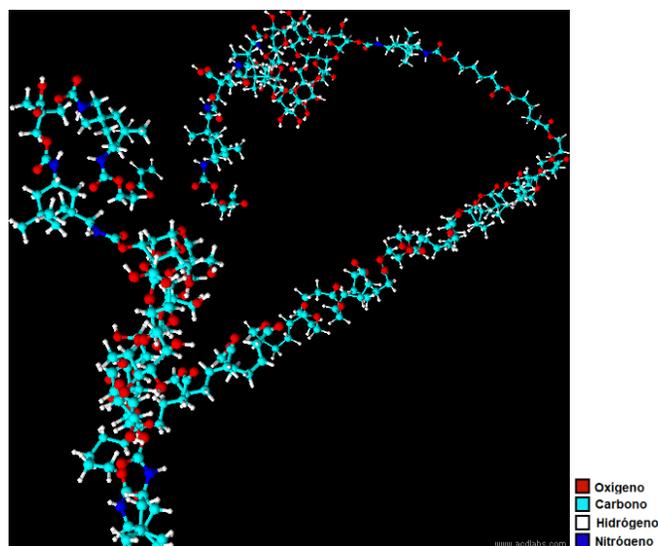


Figura 82. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del prepolímero 5 (entre el prepolímero 4, el DISI y el HA) en ACD LABS.

El prepolímero 5 de la **Figura 82** fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, resultando en una emulsificación en agua efectiva, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 83**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 202.88 nm³, con una densidad de 952.72 g/L y una solvatación óptima con 6119 moléculas de agua. Se estima el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 5.29 %, lo cual es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersión con una presión de 2.5 kg/cm², aunque la capa que se depositaría en la superficie del sustrato sería muy pequeña por lo cual se surgiría aplicar varias capas.

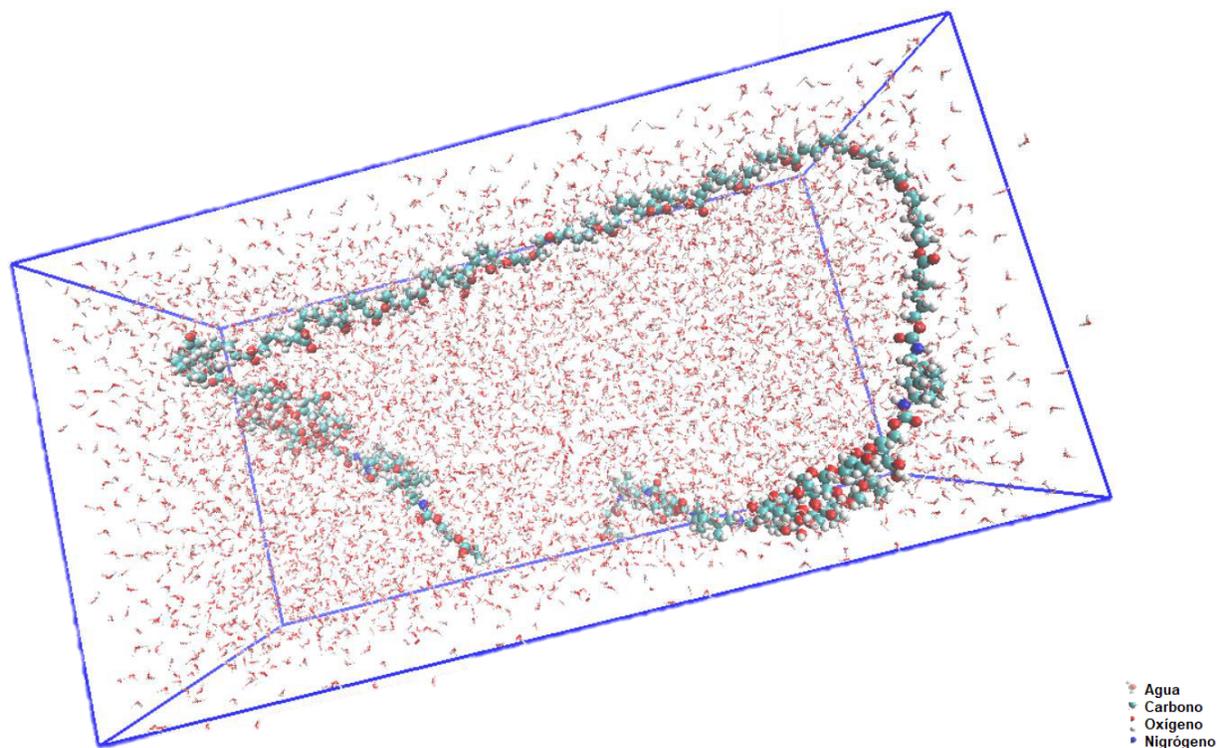


Figura 83. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el prepolímero 5, efectuada en GROMACS™.

Por último, el polímero final, **Figura 84**, es formado por una reacción de neutralización de los sitios carboxílicos, del segmento correspondiente al ADP del prepolímero 5 (con 0.02 eq-g), con TEA (triethylamina, 3.4 g con 0.03 eq-g).

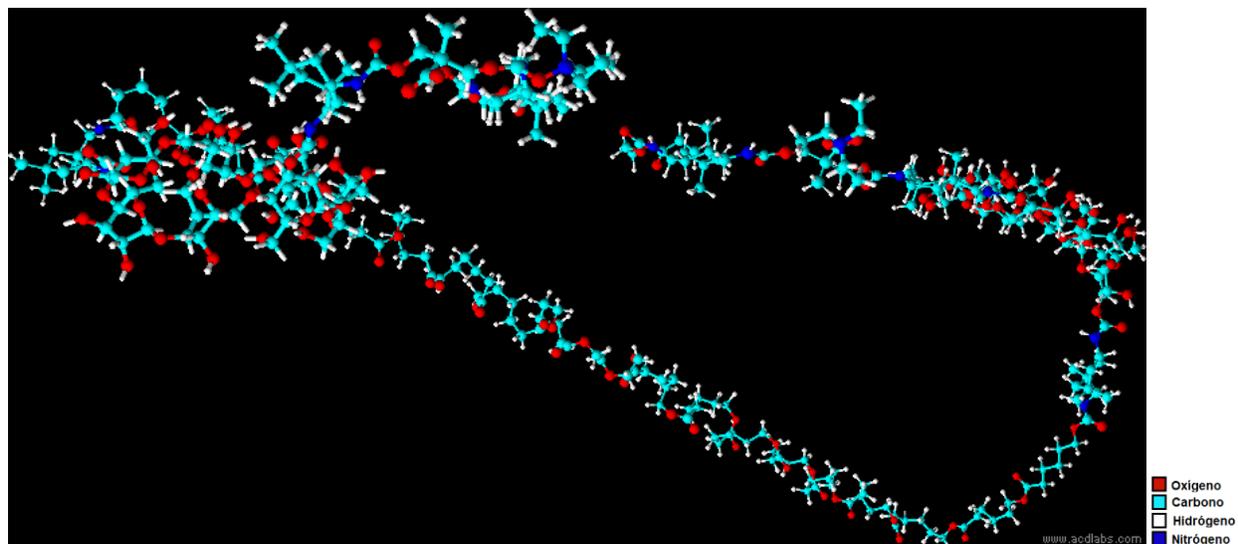


Figura 84. Configuración resultante de la simulación computacional y optimización 3-D CHARMM-type of force field del polímero final (entre el prepolímero 5 y la TEA) en ACD LABS.

El polímero final, **Figura 84**, fue trasladado a GROMACS™ mediante un archivo *pdb*, resultando en una emulsificación en agua efectiva, logrando generar el sistema presentado en la **Figura 85**, con lo que GROMACS™ reporta un volumen de celda de 169.22 nm³, con una densidad de 1005.25 g/L y una solvatación óptima con 5323 moléculas de agua. Se estima el porcentaje en sólidos que tendría nuestro recubrimiento base agua, el cual es de 6.21 %, lo cual es un buen porcentaje para un recubrimiento que se aplicará por aspersión con una presión de 2.5 kg/cm², aunque la capa que se depositaría en la superficie del sustrato sería muy pequeña por lo cual se surgiría aplicar varias capas.

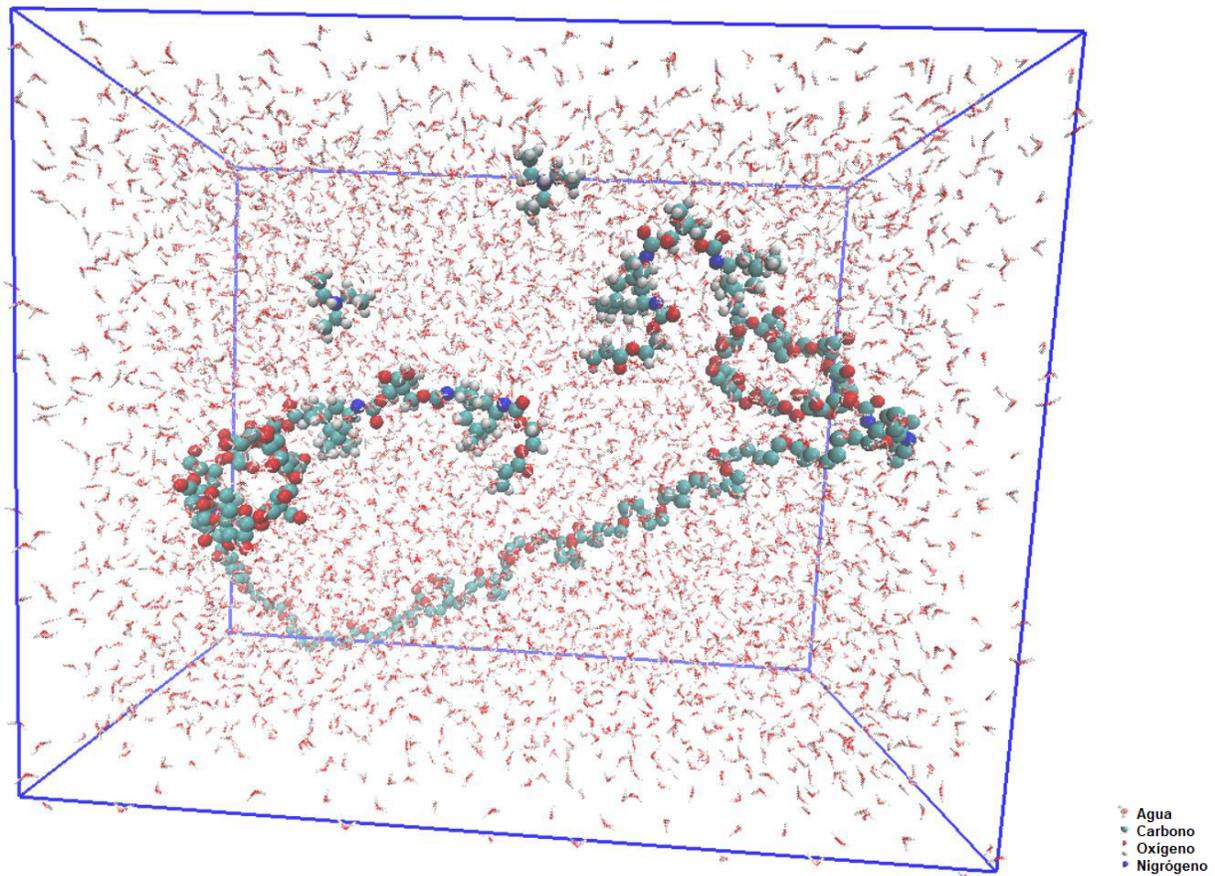


Figura 85. Configuración resultante de la simulación de dinámica molecular de solvatación para el polímero final, efectuada en GROMACS™.

Podemos observar que en las **Figuras 74 y 85** ya se denota una estructura con mayor plegamiento de sus terminaciones, lo cual indica un grado de empaquetamiento de la estructura polimérica en menor volumen.

De manera simplificada se presenta la **Figura 86** que resume, de las simulaciones de dinámica molecular, los datos obtenidos del proceso de solvatación de los sistemas poliméricos analizados.

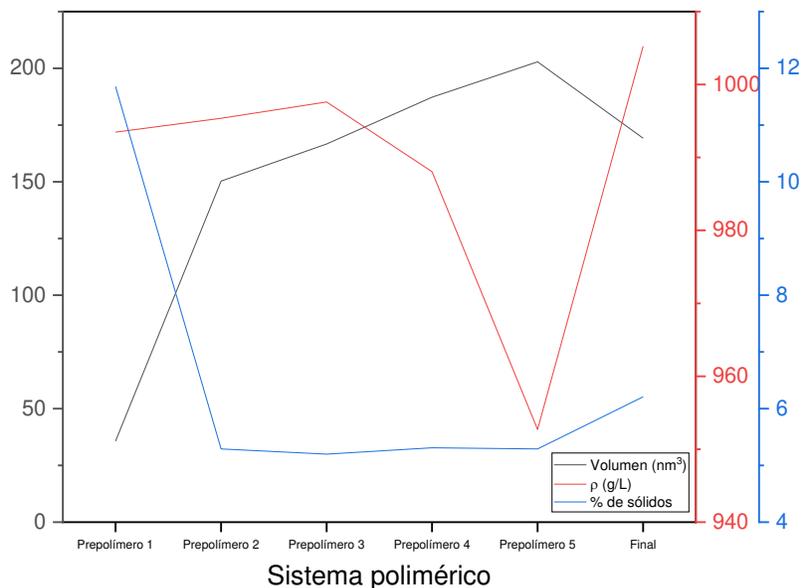


Figura 86. Volumen de celda, densidad y % de sólidos estimados por simulación computacional en GROMACS™.

Analizando la **Figura 86** logramos observar que conforme se crece el sistema polimérico, con los respectivos extensores de cadena, las simulaciones necesitan de un menor volumen de celda de simulación y esto es debido a que como podemos observar en las **Figuras 81, 83 y 85**, el sistema empieza un plegamiento de las cadenas terminales, posiblemente por los puentes de hidrogeno presentes entre los hidroxilos primarios de la B-C con los sitios carboxílicos de la sección correspondiente a la policaprolactona y la atracción propia de las terminaciones de los extremos de las cadenas debido a la afinidad química presentada. Lo anterior, se ve reflejado en el comportamiento de la densidad la cual decrece considerablemente hasta llegar al prepolímero 5 y esto debido a que el polímero final ahora contempla la interacción con TEA. El comportamiento de los sólidos es acorde a que el sistema tendrá que necesitar mayor proporción de agua para solvatare (atendiendo a la definición de la IUPAC, la solvatación es una interacción de un soluto con el disolvente, lo que conduce a la estabilización de las especies de soluto en la solución) y de esa manera es necesario una mayor proporción de agua en el sistema simulado, por lo cual será evidente la reducción de la proporción de sólidos conforme se crezca la matriz polimérica.

Debido a la complejidad del sistema, que no se tiene el equipo necesario de cómputo y al tiempo disponible, no se contempla la formación del compósito entre la matriz polimérica planteada y las inserciones de NPZnO y los iones correspondientes al CaCO₃, es por ello por lo que se estudió

de manera aislada la interacción de dichas partículas con la sección de la B-C que se espera sea un sistema atractor de éstas.

5.7 Estimación de la tensión superficial, ángulos de contacto y tensiones superficiales interfaciales de los prepolímeros generados por simulaciones computacionales.

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos en las simulaciones con ACD LABS/ChemSketch™ y considerando las **ecuaciones 15 y 16** del trabajo de Good, R. J., & Girifalco, L. A., (1960) se logran obtener las **Figuras 87 y 88**. Como se observa en la **Figura 87** se grafica la ρ (densidad en g/cm^3) de los prepolímeros generados en la sección 5.6 y sus desviaciones estándar, la ρ tiene un incremento hasta el prepolímero 3, después empieza un decaimiento esto debido al plegamiento de las estructuras de los prepolímeros 4 y 5. M (peso molecular en g/mol) muestra un aumento considerablemente debido a la adición de extensores de cadena con la formación del consecutivo prepolímero.

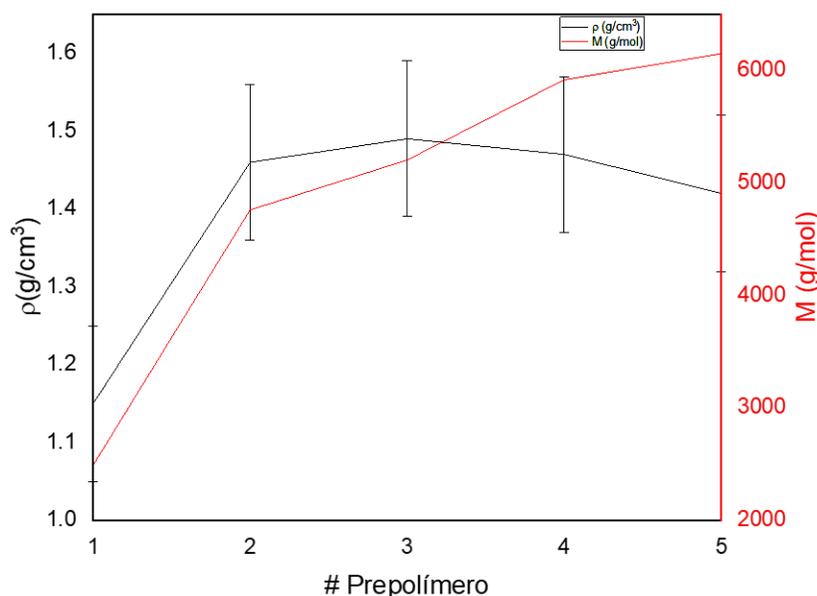


Figura 87. Variación de la ρ y M de los prepolímeros generados mediante simulaciones computacionales y optimización 3-D CHARMM-type of force field en ACD LABS/ChemSketch.

Con las **ecuaciones 15 y 16** del trabajo de Good, R. J., & Girifalco, L. A., (1960) se hace un tratamiento matemático de las γ (tensiones superficiales, en mN/m) obtenidas con ACD LABS/ChemSketch™ para cada uno de los prepolímeros generados, como se muestra en la **Figura 88**. En la **Figura 88** podemos observar que las variaciones de γ , θ (ángulo de contacto con agua, en grados) y γ_{P-A} (tensión superficial interfacial entre el prepolímero y agua, en mN/m), las cuales presentan el mismo comportamiento variacional.

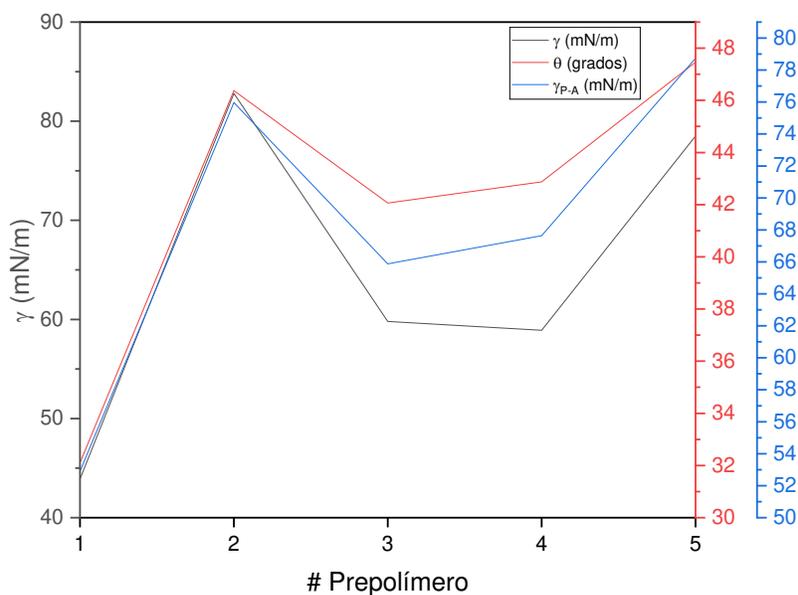


Figura 88. Variación de γ , θ y γ_{P-A} de los prepolímeros generados mediante simulaciones computacionales y optimización 3-D CHARMM-type of force field en ACD LABS/ChemSketch.

El θ encontrado, para cada prepolímero analizado, nos indica que existe una interfaz entre un el agua y la matriz polimérica, y nos sugiere una medida de la humectabilidad del polímero por el agua. Considerando la **Figura 88** los valores de θ se encuentran entre 0° y 90° , indicando un polímero humectante, sugiriendo una interfaz estable entre el agua y el polímero, lo cual se reflejaría en una emulsión con tamaños de partícula regulares y conforme aumenta el θ de la fase polimérica no puede permanecer en la superficie del agua debido a la alta energía de la superficie, por lo tanto, la polaridad de la superficie disminuye y el ángulo de contacto aumenta. El efectuar el análisis de la variabilidad de γ_{P-A} encontramos valores entre 52 y 79 mN/m, lo cual indica sistemas dispersos con un tamaño de partícula mayor y una reducción de la tensión interfacial favorece la formación de un sistema disperso desde el punto de vista energético.

La evaluación del θ y γ con sustratos de diferente origen químico se sintetiza en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Evaluación de γ_{sustrato} , $\gamma_{\text{sustrato-Prepolímero 5}}$ y θ para el prepolímero 5 generado y sustratos propuestos.

Sustrato	$\gamma_{\text{sustrato}} \left[\frac{mN}{m} \right]^*$	$\theta_{\text{sustrato-Prepolímero 5}} [^\circ]$	$\gamma_{\text{sustrato-Prepolímero 5}} \left[\frac{mN}{m} \right]$
Polietileno	30-32	57.13	63.25
Polipropileno	30-35	56.60	63.43
Acero	40-55	58.87	84.03
Vidrio	70-73	48.30	80.54

*Datos extraídos de Pye, A., (2016)

Para todos los θ que se muestran en la **Tabla 13**, podemos inferir que se tiene un polímero con un grado medio de humectabilidad, lo cual favorece el mecanismo de transferencia de masa dentro de las rugosidades de los sustratos propuestos, beneficiando una adhesión interfacial entre dos sistemas inmiscibles. Aunque en base a los resultados de $\gamma_{\text{sustrato-Prepolímero 5}}$ podemos considerar que el sistema polimérico tendrá una mayor resistencia interfacial para sustratos como acero y vidrio.

6 Conclusiones

Se logró la síntesis de NPZnO por medio del método sol-gel y un tratamiento térmico a 333.15 K, con un tamaño de cristalito de 32 ± 4 nm, mostrando aglomeración en las imágenes de TEM. Para dicho material se determinó un E_g promedio de 3.30 eV en la región UV-Vis, lo cual indica que nuestro material cumple con el propósito de absorbente de radiación UV.

Dada la aglomeración que presenta el material, el material de ZnO nanométrico que se insertará en la matriz polimérica deberá tratarse antes de su inserción, debido que presenta una morfología en forma de aglomerado (constatado mediante las técnicas de TEM y dispersión dinámica de luz).

Se estudió el proceso de polimerización entre el DISI y el DP, y como extensores de cadena la B-C, ADP y HA, mediante simulaciones computacionales con la de minimización de energías de los sistemas propuestos con *CHARMM-type of force field* de ACD/3D Viewer™, y de los polímeros formados de manera lateral con la minimización de energías por gradiente conjugado en el software AVOGADRO™.

Se establece la factibilidad teórica de la formación de la matriz polimérica y de la inserción de NPZnO, iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} , con la formación de una emulsión de la matriz polimérica y la adhesión a sustratos orgánicos e inorgánicos (polietileno, polipropileno, acero y vidrio), por medio del sistema de optimización *3-D CHARMM-type of force field* de ACD/3D Viewer™ y un modelo de equilibrio con interacciones de Van der Waals de largo alcance, empleando dinámica molecular con el software GROMACS™.

Las simulaciones efectuadas de la matriz polimérica con las respectivas inserciones de NPZnO, iones Ca^{+2} y CO_3^{-2} , en GROMACS™, su viabilidad como un recubrimiento que puede ser aplicado por medio de aspersion, en condiciones estándar de operabilidad industrial, por la factibilidad de crear un sistema con un porcentaje de sólidos totales en un 5%.

Se demostró la practicidad de utilizar simulaciones computacionales, con dinámica molecular, como una herramienta en el análisis de la factibilidad de crear nuevos polímeros con diferentes segmentos de cadena de manera teórica, como un estudio previo al que se podría llevar experimentalmente, facilitando costos de inversión en los sistemas que han de desarrollarse y sobre todo en condiciones en los que no sea posible hacerlo de manera experimental.

7 Recomendaciones

De acuerdo con los resultados observados en este trabajo es posible llevar de manera experimental la conformación de la matriz polimérica propuesta con el DISI y el DP, y como extensores de cadena la B-C, ADP y HA, lo cual sería un paso de validación de los resultados que se encontraron mediante técnicas computacionales. Cabe señalar que habrá ciertas limitaciones, como la cinética de reacción, la cual habrá que controlarse atendiendo a instrucciones que se pueden encontrar en el trabajo de Hua, H., ét. al. (2019).

También es recomendable el uso de sistemas computacionales más robustos que permitan hacer la simulación completa de los sistemas propuestos en este trabajo y sobre todo de la consideración de al menos 1 año de preparación de las topologías de las estructuras propuestas para su simulación por dinámica molecular.

8 Trabajo futuro

Establecer las simulaciones con dinámica molecular de las interacciones de la matriz polimérica propuesta en este trabajo con las inserciones de NPZnO y los iones correspondientes al CaCO_3 .

Complementar el trabajo con datos experimentales que determinen las propiedades del compósito final y matriz polimérica de manera experimental, ángulos de contacto, aplicaciones a sustratos orgánicos e inorgánicos con la medición del grado de adhesión, pruebas de exposición a luz UV y medición de degradación del recubrimiento e inclusive establecer pruebas de posible propiedad antimicrobiana, por el uso de NPZnO en el sistema.

9 Anexos

9.1 Anexo 1

Modelo de interacciones de Van der Waals de largo alcance, el cual tiene correcciones de Lorentz-Berthelot cumple con las siguientes características (las cuales se encuentra programadas de manera predeterminada en el sistema de GROMACS):

- Parámetros de control:
 1. Un algoritmo de *leap-frog* para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, de acuerdo con el trabajo de Van Gunsteren, W. F., & Berendsen, H. J. C. (1988)
 2. Como el sistema es un integrador basado en el tiempo, se utiliza 0.002 [ps] como paso de tiempo para la integración.
 3. Con 100000 pasos para integrar/minimizar.
- Alcance:
 1. Con una frecuencia de 10 para actualizar la lista de vecinos (y las fuerzas de largo alcance, cuando se utilizan cortes de rango doble).
 2. Con 1.2 nm de distancia de corte para la lista de vecinos de corto alcance.
 3. Electrostática *Fast smooth Particle-Mesh Ewald (SPME)*. El espacio directo es similar a la suma de Ewald, mientras que la parte recíproca se realiza con FFT. Las dimensiones de la cuadrícula se controlan con espacio de cuatro y el orden de interpolación con el orden PME (*Particle-Mesh Ewald*). Con un espaciado de cuadrícula de 0.1 nm e interpolación cúbica, las fuerzas electrostáticas tienen una precisión de $2\cdot 3\cdot 10^{-4}$.
 4. 1.2 nm de distancia para el corte de Coulomb.
 5. 0 nm para comenzar a cambiar el potencial de Coulomb sólo es relevante cuando se usa la fuerza o el potencial de conmutación.
 6. Orden PME de 4.
 7. $1e-6$ de precisión relativa del espacio directo/recíproco para la electrostática de suma clásica de Ewald.
 8. Uso de *Verlet* para generar una lista de pares con almacenamiento en búfer de la electrostática de campo de reacción normal con esquema de corte.
 9. 0 nm para comenzar a cambiar la fuerza Lennard-Jones (L-J) y posiblemente el potencial, no es relevante cuando porque no se usa la fuerza potencial de conmutación.
 10. 1.2 nm de distancia para el límite de L-J o Buckingham.
 11. Uso de xyz como condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones.

12. Uso del modelo geométrico de Lorentz-Berthelot para las reglas de combinación utilizadas para combinar los parámetros VdW en la parte recíproca de LJ-PME. Las reglas geométricas son mucho más rápidas que Lorentz-Berthelot.
- Temperatura:
 1. Se utilizó un acoplamiento de temperatura mediante un conjunto extendido Nose-Hoover y un acoplamiento de temperatura mediante el cambio de escala de la velocidad con un término estocástico (JCP 126, 014101).
 2. El sistema fue usado como un grupo para acoplar baños de temperatura separados.
 3. 1 ps como constante de tiempo para el acoplamiento de temperatura.
 4. 300 K como temperatura de referencia para el acoplamiento térmico.
 - Presión:
 1. Se utilizó un acoplamiento de presión de relajación exponencial con constante de tiempo de 1 ps, escalando la caja en cada paso de tiempo y se añade un acoplamiento de presión de conjunto extendido donde los vectores de caja están sujetos a una ecuación de movimiento.
 2. Acoplamiento de presión isotrópica con constante de tiempo de 1ps.
 3. Compresibilidad con un valor de $1e-5 \text{ bar}^{-1}$. Considerando que, para el agua a 1 atm y 300 K, la compresibilidad es $4.5e-5 \text{ bar}^{-1}$.
 4. Tomando como referencia 1 bar para el acoplamiento.
 - Restricciones:
 1. Efectuada para todos los enlaces.
 2. Se utiliza el sistema de *LINear Restraint Solver*, de Hess, B., Bekker, ét. al. (1997).
 3. Con un orden de 4 como el orden más alto en la expansión de la matriz de acoplamiento de restricciones.
 4. Con 1 iteración para corregir el alargamiento rotacional en LINCS.
 5. Con 30° como ángulo máximo que puede girar un enlace antes de que LINCS emita una advertencia.
 - Salidas:
 1. 50 pasos para escribir energías en el archivo de energía.
 2. 50 pasos que transcurren entre la escritura de coordenadas en el archivo de trayectoria de salida.

9.2 Anexo 2

La función de energía potencial de un sistema (macro) molecular es un paisaje (o hipersuperficie) muy complejo en un gran número de dimensiones. Tiene un punto más profundo, el mínimo global y un gran número de mínimos locales, donde todas las derivadas de la función de energía potencial con respecto a las coordenadas son cero y todas las segundas derivadas no son negativas. La matriz de segundas derivadas, que se llama matriz de Hesse, tiene valores propios no negativos; solo las coordenadas colectivas que corresponden a traslación y rotación (para una molécula aislada) tienen valores propios cero. Entre los mínimos locales hay puntos silla, donde la matriz de Hesse tiene solo un valor propio negativo. Estos puntos son los pasos de montaña por los que el sistema puede migrar de un mínimo local a otro.

El conocimiento de todos los mínimos locales, incluido el global, y de todos los puntos de silla nos permitiría describir las estructuras y conformaciones relevantes y sus energías libres, así como la dinámica de las transiciones estructurales. Desafortunadamente, la dimensionalidad del espacio configuracional y el número de mínimos locales es tan alto que es imposible muestrear el espacio en un número suficiente de puntos para obtener una encuesta completa. En particular, no existe ningún método de minimización que garantice la determinación del mínimo global en cualquier período de tiempo práctico. Existen métodos poco prácticos, algunos mucho más rápidos que otros. Sin embargo, dada una configuración inicial, es posible encontrar el mínimo local más cercano. "Más cercano" en este contexto no siempre implica "más cercano" en un sentido geométrico (es decir, la mínima suma de diferencias de coordenadas cuadradas), pero significa el mínimo que se puede alcanzar moviendo sistemáticamente hacia abajo el gradiente local más empinado.

Si se requiere el mínimo global en el proceso, el mejor consejo es experimentar con dinámica molecular acoplado por temperatura. Si existe algo como una temperatura de fusión o de transición vítrea, es aconsejable permanecer un tiempo ligeramente por debajo de esa temperatura y enfriar lentamente de acuerdo con algún esquema inteligente, un proceso llamado recocido simulado.

Se puede modificar también la función de energía potencial durante el procedimiento de búsqueda, por ejemplo, eliminando barreras (elimine las funciones de ángulo diedro o reemplace los potenciales repulsivos por potenciales de núcleo blando). El mejor método de búsqueda que permite cambios estructurales bastante drásticos es permitir excursiones en el espacio de cuatro

dimensiones, pero esto requiere algo de programación adicional más allá de las capacidades estándar de GROMACS.

Tres posibles métodos de minimización de energía son:

- Aquellos que requieren únicamente evaluaciones de funciones. Algunos ejemplos son el método simplex y sus variantes. Se da un paso sobre la base de los resultados de evaluaciones anteriores. Si se dispone de información derivada, dichos métodos son inferiores a los que utilizan esta información.
- Aquellos que utilizan información derivada. Dado que las derivadas parciales de la energía potencial con respecto a todas las coordenadas se conocen en los programas dinámica molecular (son iguales a menos las fuerzas), esta clase de métodos es muy adecuada como modificación de programas dinámica molecular.
- Aquellos que usan información de segunda derivada también. Estos métodos son superiores en sus propiedades de convergencia cerca del mínimo. El problema es que para N partículas se debe calcular, almacenar, calcular una matriz $3N \times 3N$ e invertida. Aparte de la programación adicional para obtener segundas derivadas, para la mayoría de los sistemas de interés esto supera la capacidad disponible. Existen métodos intermedios que construyen la matriz de Hesse sobre la marcha, pero también sufren de requisitos de almacenamiento excesivos. Por tanto, GROMACS™ evitará esta clase de métodos.

El método de descenso más rápido (*steepest descent*), en GROMACS™, es de segunda clase. Simplemente da un paso en la dirección del gradiente negativo (por lo tanto, en la dirección de la fuerza), sin tener en cuenta la historia acumulada en los pasos anteriores. El tamaño del paso se ajusta de modo que la búsqueda sea rápida, pero el movimiento siempre es cuesta abajo. Este es un método simple y robusto con una convergencia bastante lenta.

El método de gradiente conjugado de convergencia más rápida y se usa información de gradiente de pasos anteriores. En general, los descensos más pronunciados lo acercarán al mínimo local más cercano muy rápidamente, mientras que los gradientes conjugados lo acercarán mucho al mínimo local, pero el rendimiento será peor lejos del mínimo. GROMACS™ también admite el minimizador L-BFGS, que en su mayoría es comparable al método de gradiente conjugado, pero en algunos casos converge más rápido.

9.3 Anexo 3

Los campos de fuerza de CHARMM se basan en términos de interacción separables de coordenadas internas y de pares no vinculados. La energía total se expresa en la forma:

$$E = E_b + E_0 + E_\phi + E_w + E_{vdW} + E_{el} + E_{hb} + E_{c_r} + E_{c_\phi} \quad (17)$$

Donde;

- E_b es la energía de potencial de enlace.
- E_0 es la energía del ángulo potencial de enlace.
- E_ϕ es la energía del potencial de ángulo diedro (torsión).
- E_w son las energías de las torsiones inadecuadas.
- E_{vdW} son las energías de las interacciones de Van der Waals.
- E_{el} es energía de la constante dieléctrica.
- E_{hb} son las energías de los enlaces de hidrógeno
- E_{c_r} es la energía de los átomos armónicos.
- E_{c_ϕ} es la energía de las restricciones diédricas.

Los términos anteriores, así como la expansión de éstos se encuentran de manera detallada en el trabajo de Brooks, B.R., ét. al. (1983).

9.4 Anexo 4

El método de gradiente conjugado es un método iterativo para minimizar funciones cuadráticas convexas que también es conocido como descenso por la máxima pendiente. En este algoritmo se considera un punto de inicio P_0 , después se hacen movimientos desde un P_i hasta un P_{i+1} , al mismo tiempo que se va minimizando la función desde P_i considerando el descenso del gradiente local $-\nabla f(P_i)$. El desarrollo de la metodología de cálculo del gradiente conjugado está originado en el trabajo de Hestenes, M.R. & Stiefel, E. (1952), y ésta básicamente busca la minimización de la siguiente forma cuadrática:

$$F(x) = \frac{1}{2}(A \cdot x - b) \cdot A^{-1} \cdot (A \cdot x - b) \quad (18)$$

9.5 Anexo 5

Para el procedimiento de solvatación en el programa de GROMACS™ es necesario generar un archivo con extensión *gro*, el cual contienen la estructura molecular en formato Gromos87. Dicho archivo contendrá el número de residuo, el nombre del residuo, nombre del átomo, número de átomo, posición (en nm, x y z en 3 columnas, cada 8 posiciones con 3 decimales), velocidad (en nm / ps (o km / s), x y z en 3 columnas, cada 8 posiciones con 4 lugares decimales).

Una vez que se tenga el archivo *gro* se llama a la lectura de la estructura del sistema que se va a estudiar con la indicación *-cp*, seguida del nombre del archivo *gro*. Posteriormente, con el comando *-cs* (indicando un solvente) se llama al archivo estructural del agua denominada en GROMACS™ como *tip4p* (como se muestra en la **Figura 89**)

```
[ moleculetype ]
; molname      nrexcl
SOL             1

[ atoms ]
; nr   at type res nr   ren nm   at nm   cg nr   charge
1     OW    1     SOL   OW1     1     -0.82
2     HW    1     SOL   HW2     1     0.41
3     HW    1     SOL   HW3     1     0.41

[ settles ]
; OW   funct   doh   dhh
1     1     0.1   0.16333

[ exclusions ]
1     2     3
2     1     3
3     1     2
```

Figura 89. Archivo estructural del agua, utilizado en el cálculo de solvatación en GROMACS™.

Consecuentemente, se genera una caja de solvente especificando el comando *-box*. Las moléculas del solvente se eliminan de la caja donde la distancia entre cualquier átomo de la (s) molécula (s) de soluto y cualquier átomo de la molécula de disolvente es menor que la suma de los radios de van der Waals escalados de ambos átomos. El programa lee una base de datos (*vdwradii.dat*) de radios de van der Waals (el cual se estableció con el comando *-radius* en 0.105 como lo recomienda el manual del software), y los radios resultantes se escalan por una escala predeterminada. Si no se encuentran radios en la base de datos, a esos átomos se les asigna el radio de distancia (preescalado). La caja de soluto se construye apilando las coordenadas leídas del archivo de coordenadas. Esto significa que estas coordenadas deben equilibrarse en condiciones de contorno periódicas para asegurar una buena alineación de moléculas en las interfaces de apilamiento, y es aquí donde entraría el sistema de equilibrio planteado en el **Anexo 1**. Finalmente, *gmx solvate* eliminará opcionalmente las líneas de su archivo de topología en las

que ya se han agregado varias moléculas de solvente, y agrega una línea con la cantidad total de moléculas de solvente en su archivo de coordenadas.

10 Productos

Presentación en Congreso:

- Segundo Congreso Internacional Multidisciplinario de Ingenierías CONIMI 2020. Presentación oral “Development of a coating with UV protection for leather finishing in the automobile industry” (Guanajuato, Gto., México, Marzo, 2020)

UPJR

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
JUVENTINO ROSAS

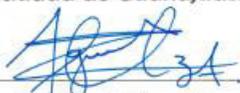
Otorga la presente
CONSTANCIA
a:

Saúl Alejandro Aguilar Maruri

Por haber presentado la ponencia:

“Development of a coating with UV protection for leather finishing in the automobile industry.”

Dentro del CONIMI 2020, realizado del 12 al 13 de marzo
en la ciudad de Guanajuato. México.



Mtro. José Gabriel Aguilera González
Secretario Académico

Publicación de artículo:

- AGUILAR-MARURI, S., VALENCIA-RODRÍGUEZ, S., GALINDO-GONZÁLEZ, R., & FUENTES-RAMÍREZ, R. (2020). **Development of a coating with UV protection for leather finishing in the automobile industry**. Journal of Scientific and Technical Applications, 18–25. <https://doi.org/10.35429/jsta.2020.17.6.18.25>

18

Article

Journal of Scientific and Technical Applications

June 2020, Vol. 6 No.17 18-25

Development of a coating with UV protection for leather finishing in the automobile industry**Desarrollo del recubrimiento para protección a los rayos UV del acabado del cuero para la industria automotriz**

AGUILAR-MARURI, Saul†', VALENCIA-RODRÍGUEZ, Samantha', GALINDO-GONZÁLEZ, Rosario'' and FUENTES-RAMÍREZ, Rosalba*'

*†'Universidad de Guanajuato, Division of Natural and Exact Sciences, Department of Chemical Engineering, Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, Mexico.**''CONACYT Chair at the Universidad de Guanajuato, Division of Natural and Exact Sciences.*

11 Referencias

- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review. RSC Advances, 6(115), 114453-114482. doi:10.1039/C6RA14525F
- Alcántar, V. (2019, abril). CRECE EN MÉXICO EL MERCADO DE POLIURETANO. Recuperado 26 de agosto de 2020, de <http://www.plastico.com/temas/Crece-en-Mexico-el-mercado-de-poliuretano+130139?pagina=2>
- Awad, S., Al-Rashdi, A., Abdel-Hady, E., Jean, Y., & Van Horn, J. D. (2019). Free volume properties of the zinc oxide nanoparticles/waterborne polyurethane coating system studied by a slow positron beam. 53(13), 1765-1775. doi:10.1177/0021998318809526
- Awad, S., Chen, H., Chen, G., Gu, X., Lee, J. L., Abdel-Hady, E. E., & Jean, Y. C. (2011). Free Volumes, Glass Transitions, and Cross-Links in Zinc Oxide/Waterborne Polyurethane Nanocomposites. Macromolecules, 44(1), 29-38. doi:10.1021/ma102366d
- Brooks, B.R., Bruccoleri, R.E., Olafson, B.D., States, D.J., Swaminathan, S. and Karplus, M. (1983), CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. J. Comput. Chem., 4: 187-217. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040211>
- Chawla, K. K. (2012). Composite Materials. In: Springer New York.

- Christopher, G., Anbu Kulandainathan, M., & Harichandran, G. (2015). Comparative study of effect of corrosion on mild steel with waterborne polyurethane dispersion containing graphene oxide versus carbon black nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, 89, 199-211. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.022>
- Christopher, G., Kulandainathan, M. A., & Harichandran, G. (2016). Biopolymers nanocomposite for material protection: Enhancement of corrosion protection using waterborne polyurethane nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 99, 91-102. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.05.012>
- Cui, J., Xu, J., Li, J., Qiu, H., Zheng, S., & Yang, J. (2020). A crosslinkable graphene oxide in waterborne polyurethane anticorrosive coatings: Experiments and simulation. *Composites Part B: Engineering*, 188, 107889. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107889>
- Good, R. J., & Girifalco, L. A. (1960). A THEORY FOR ESTIMATION OF SURFACE AND INTERFACIAL ENERGIES. III. ESTIMATION OF SURFACE ENERGIES OF SOLIDS FROM CONTACT ANGLE DATA. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(5), 561–565. <https://doi.org/10.1021/j100834a012>
- Grand View Research. (2019, July). Polyurethane Market Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings), By Application (Furniture & Interiors, Construction, Automotive), And Segment Forecasts, 2019 - 2025. Polyurethane Market Size, Share, Global PU Industry Report 2019-2025. 1st. Retrieved from <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market/request/rs2>
- GROMACS. (s. f.). GROMACS documentation. Recuperado 3 de diciembre de 2020, de <http://manual.gromacs.org/documentation/5.1/index.html#>
- Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H. J. C., & Fraaije, J. G. E. M. (1997). LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 18(12), 1463–1472. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(199709\)18:12<1463::aid-jcc4>3.0.co;2-h](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(199709)18:12<1463::aid-jcc4>3.0.co;2-h)
- Hestenes, M.R. and Stiefel, E. (1952) Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 49, 409-435. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.049.044>
- Hua, Y., Li, X., Ma, L., Wang, Y., Fang, H., Wei, H., & Ding, Y. (2019). Self-healing mineralization and enhanced anti-corrosive performance of polyurethane CaCO₃

- composite film via B-CD induction. *Materials & Design*, 177, 107856. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107856>
- Kang, S.-Y., Ji, Z., Tseng, L.-F., Turner, S. A., Villanueva, D. A., Johnson, R., . . . Langer, R. (2018). Design and Synthesis of Waterborne Polyurethanes. 30(18), 1706237. doi:10.1002/adma.201706237
 - Lee, D. S., Hur, P., & Kim, B. K. (2017). Chemical hybridization of waterborne polyurethane with B-Cyclodextrin by sol-gel reaction. *Progress in Organic Coatings*, 111, 107-111. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.039>
 - Lee, S. Y., Lee, J. S., & Kim, B. K. (1997). Preparation and Properties of Water-borne Polyurethanes. 42(1), 67-76. doi:10.1002/(sici)1097-0126(199701)42:1<67::Aid-pi660>3.0.Co;2-a
 - Leudjo Taka, A., Doyle, B. P., Carleschi, E., Youmbi Fonkui, T., Erasmus, R., Fosso-Kankeu, E., Mbianda, X. Y. (2020). Spectroscopic characterization and antimicrobial activity of nanoparticle doped cyclodextrin polyurethane bionanosponge. *Materials Science and Engineering: C*, 115, 111092. doi:<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111092>
 - Liang, Q., Chai, K., Lu, K., Xu, Z., Li, G., Tong, Z., & Ji, H. (2017). Theoretical and experimental studies on the separation of cinnamyl acetate and cinnamaldehyde by adsorption onto a B-Cyclodextrin polyurethane polymer. *RSC Advances*, 7(69), 43502-43511. doi:10.1039/C7RA07813G
 - Marrink, S. J., Risselada, H. J., Yefimov, S., Tieleman, D. P., & de Vries, A. H. (2007). The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(27), 7812–7824. <https://doi.org/10.1021/jp071097f>
 - Mohamed, M., Wilson, L., & Headley, J. (2015). Tuning the Physicochemical Properties of B-Cyclodextrin Based Polyurethanes via Cross-linking Conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 23-31. doi:10.1016/j.micromeso.2015.04.029
 - Nasiri, S., & Alizadeh, N. (2019). Synthesis and adsorption behavior of hydroxypropyl-B-Cyclodextrin–polyurethane magnetic nanoconjugates for crystal and methyl violet dyes removal from aqueous solutions. *RSC Advances*, 9(42), 24603-24616. doi:10.1039/C9RA03335A
 - Noble, K.-L. (1997). Waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 32(1), 131-136. doi:[https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00071-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00071-4)

- Pye, Andy. (30 de diciembre de 2016). Plasma Processing of Plastic Surfaces. PROSPECTOR. Kansas City, EE. UU. [<https://knowledge.ulprospector.com/5708/pe-plastic-surface-plasma-processing/>]
- Rashvand, M., & Ranjbar, Z. (2013). Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique. *Progress in Organic Coatings*, 76(10), 1413-1417. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.04.013>
- Reghunadhan, A., & Thomas, S. (2017). Chapter 1 - Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications. In S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk, & A. Reghunadhan (Eds.), *Polyurethane Polymers* (pp. 1-16). Amsterdam: Elsevier.
- Salazar-Bravo, P., Del Angel-López, D., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., Palma-Ramírez, D., Brachetti-Sibaja, S. B., & Ferrel-Álvarez, A. C. (2019). Investigation of ZnO/Waterborne Polyurethane Hybrid Coatings for Corrosion Protection of AISI 1018 Carbon Steel Substrates. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(10), 4798-4813. doi:[10.1007/s11661-019-05375-x](https://doi.org/10.1007/s11661-019-05375-x)
- Salipira, K., Mamba, B., Krause, R., Malefetse, T., & Durbach, S. (2008). Cyclodextrin polyurethanes polymerised with carbon nanotubes for the removal of organic pollutants in water %J *Water SA*. 34, 113-118.
- Tornero, A. C. F., Blasco, M. G., Azqueta, M. C., Acevedo, C. F., Castro, C. S., & López, S. J. R. (2018). Antimicrobial ecological waterborne paint based on novel hybrid nanoparticles of zinc oxide partially coated with silver. *Progress in Organic Coatings*, 121, 130-141. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.018>
- Vakili, H., Mohseni, M., Makki, H., Yahyaei, H., Ghanbari, H., González, A., & Irusta, L. (2020). Self-assembly of a patterned hydrophobic-hydrophilic surface by soft segment microphase separation in a segmented polyurethane: Combined experimental study and molecular dynamics simulation. *Polymer*, 195, 122424. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122424>
- Valencia-Rodríguez, S. (2018). Desarrollo del recubrimiento para protección a los rayos UV del acabo del cuero para la industria automotriz. (Maestría), Universidad de Guanajuato.
- Van Gunsteren, W. F., & Berendsen, H. J. C. (1988). A Leap-frog Algorithm for Stochastic Dynamics. *Molecular Simulation*, 1(3), 173-185. <https://doi.org/10.1080/08927028808080941>

- Vector. (2019, 6 abril). Presentan la 2a edición de UTECH las Américas, el único evento internacional dedicado exclusivamente al poliuretano y a las industrias asociadas. Recuperado 26 de agosto de 2020, de <http://www.revistavector.com.mx/2019/04/06/presentan-la-2a-edicion-de-utech-las-americas-el-unico-evento-internacional-dedicado-exclusivamente-al-poliuretano-y-a-las-industrias-asociadas/>
- Wan, T., Chen, D., & Bai, X. (2016). Preparation and relative properties of dope-dyed polyurethane modified by B-Cyclodextrin. *Dyes and Pigments*, 129, 18-23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.011>
- Zhang, X., Wang, W., & Yu, D. (2018). Synthesis of waterborne polyurethane–silver nanoparticle antibacterial coating for synthetic leather. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(2), 415-423. doi:10.1007/s11998-017-9997-3