

**ELABORACIÓN DE UN PROTOCOLO PARA EL MONITOREO DE
VELOCIDADES DE REACCIÓN *IN SITU* DE POLÍMEROS POR
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER
(FTIR).**

**OMAR RICARDO AGUIRRE GUTIERREZ
NESTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**ELABORACIÓN DE UN PROTOCOLO PARA EL MONITOREO DE
VELOCIDADES DE REACCIÓN *IN SITU* DE POLÍMEROS POR
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER
(FTIR).**

**OMAR RICARDO AGUIRRE GUTIERREZ
NESTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ**

Trabajo presentado como requisito para
Optar al título de Ingeniero Químico

Director

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico PhD

Codirector

LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

A dios en primer lugar por haberme dado la vida y la oportunidad de estudiar.

A Fabio Aguirre y luz Amanda Gutiérrez, mis padres por su incansable paciencia y apoyo durante la carrera.

A Fabio Giovanni, Juan Carlos y Julieth Paola, mis hermanos.

A David, mi compañero de trabajo.

A mis amigos que de una u otra forma me dieron la mano en momentos difíciles, gracias muchachos.

Omar Ricardo.

A mis padres, por su apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años.

A Lucy, porque sin ella nada de esto hubiese sido posible.

A mi familia, que le ha dado significado a mi mundo.

A todos ellos y a mis amigos, a quienes algún día espero retribuir de una

forma u otra todo lo que han hecho por mi.

David.

AGRADECIMIENTOS

A nuestro amigo y codirector de proyecto Luis Enrique Fuentes Perea por brindarnos la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación.

INGENIERO QUIMICO. PhD. Álvaro Ramírez García, director de este proyecto de grado.

Luis Eduardo Carreño, Wilson Eduardo Carreño, Guillermo Acero, auxiliares de la Escuela de Ingeniería Química UIS.

Y a todos los que directa o indirectamente contribuyeron en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	20
1.1.1.FUNDAMENTOS.....	20
1.1.2. TIPOS DE MEDIDAS EN INFRARROJO	21
1.1.3. ABSORCIÓN/TRANSMISIÓN.....	21
1.2. TRANSFORMADA DE FOURIER	22
1.3. MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN <i>IN-SITU</i> PARA POLÍMEROS	22
1.4. CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	23
1.5. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.....	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.1 DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
2.1.1 Preliminares	27
2.1.2. Base de datos.....	27
2.1.3. Monitoreo de velocidades de reacción	28
2.1.4. Elaboración del protocolo.....	28
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	29
3.1. IDENTIFICACIÓN DE PICOS.....	29
3.1.1. Identificaciónn de picos en polimerización de poliestireno.....	29

3.1.2. Identificación de picos en polimerización de poliuretano.....	30
3.2. ELABORACIÓN DE CURVAS PATRÓN	31
3.2.1. Curva patrón estireno-poliestireno	31
3.2.2. Curva patrón poliol-diisocianato isoforona.....	33
3.3. GENERACIÓN DE BASE DE DATOS	36
3.3.1. Generación de base de datos para polimerización de poliestireno	36
3.3.1.1. Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional estireno.....	36
3.3.1.2. Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional poliestireno.....	37
3.3.2. Generación de base de datos para polimerización de poliuretano	37
3.3.2.1. Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional isocianato (NCO).....	37
3.4. MONITOREO DE LAS VELOCIDADES DE LAS REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIESTIRENO, POLIURETANO E IPN.....	38
3.4.1. Monitoreo de las reacciones para la obtención de poliestireno y poliuretano	39
3.4.2. Monitoreo de las reacciones de obtención de poliestireno y poliuretano de manera simultánea para la obtención de un ipn	41
4. CONCLUSIONES	44
5. RECOMENDACIONES.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	46

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia.....	21
Figura 2. Transmitancia y Absorción.....	22
Figura 3. Diferencia de absorbancia según concentración para el grupo funcional C=C característico del estireno	24
Figura 4. Espectro de estireno puro.....	29
Figura 5. Espectro de poliestireno puro.....	30
Figura 6. Espectro Diisocianato isoforona	30
Figura 7. Espectro de Polioli puro.....	31
Figura 8. Espectros sobrepuestos y ampliados de muestras de estireno-poliestireno para la creación de patrones. Grupo funcional (C=C).....	32
Figura 9. Espectros sobrepuestos y ampliados de muestras de estireno-poliestireno para la creación de patrones. Grupo poliestireno	32
Figura 10. Diferencia de alturas entre picos de la solución estireno-poliestireno.....	33
Figura 11. Espectros sobrepuestos y ampliados de las muestras de polioldiisocianato isoforona para la creación de curvas patrón. Grupo funcional (NCO).....	34
Figura 12. Espectros sobrepuestos y ampliados de las muestras de polioldiisocianato isoforona para la creación de curvas patrón. Grupo funcional (OH)	35

Figura 13. Espectro de muestra de polioli-diisocianato isoforona.....	35
Figura 14. Espectros de pico estireno a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliestireno.....	40
Figura 15. Espectros de pico isocianato a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliuretano	40
Figura 16. Monitoreo de pico estireno (C=C) en muestra de IPN	42
Figura 17. Monitoreo de pico isocianato (NCO) en muestra de IPN.....	43
Figura 18. Reacción de formación de poliuretano	50
Figura 19. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico.....	52
Figura 20. Estructura de isoforona diisocianato.....	52
Figura 21. Estructura general del poliestireno	53
Figura 22. Reacción de descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo	54
Figura 23. Obtención de IPNs vía secuencial (SEQ).....	54
Figura 24. Obtención de IPNs vía simultánea (SIN)	55

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Monitoreo de la concentración de estireno en la reacción para la obtención de poliestireno.	39
Tabla 2. Monitoreo de la concentración de diisocianato isoforona en la reacción para la obtención de poliuretano.....	41
Tabla 3. Composición de la muestra para la preparación de IPN.....	41
Tabla 4. Monitoreo de la concentración de estireno y diisocianato isoforona en la reacción de formación de una IPN	42
Tabla 5. Muestras de poliol-diisocianato isoforona para preparación de patrones.....	64
Tabla 6. Muestras de Estireno con Poliestireno para preparación de patrones.....	66

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo 1. Definiciones.....	50
Anexo 2. Determinación Índice De Hidróxilo: Según Norma ASTM D 1957-86.....	55
Anexo 3. Lavado de estireno.	57
Anexo 4. Preparación de poliestireno a partir de estireno.....	58
Anexo 5. Determinación de peso molecular de poliestireno mediante viscosidades relativas.....	59
Anexo 6. Preparación de muestras a diferentes concentraciones para curvas patron de aceite de higuera y diisocianato isoforona.	63
Anexo 7. Preparación de muestras para curvas patrón para la reacción estireno-poliestireno.	65
Anexo 8. Protocolo de operación y funcionamiento para el monitoreo de velocidades de reacción de polimeros por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	66

OBJETIVO GENERAL

Elaborar un protocolo de procedimientos para el seguimiento de velocidades de reacción *in situ* de polímeros por medio de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Reconocimiento e implementación del software del espectrofotómetro IR Shimadzu 8400s en la cinética de polímeros.
- Elaboración de muestras patrón para la introducción en base de datos de FTIR.
- Montaje de una celda de calentamiento con control de temperatura para el monitoreo *in situ* de velocidades de reacción de polímeros.

RESUMEN

TITULO

ELABORACIÓN DE UN PROTOCOLO PARA EL MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN *IN SITU* DE POLÍMEROS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).*

AUTORES

NESTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ
OMAR RICARDO AGUIRRE GUTIERREZ**

PALABRAS CLAVES

Espectroscopia, Polímeros, Transformada de Fourier, Polimerización, poliuretano, poliestireno, IPN.

DESCRIPCIÓN

El objetivo principal de este trabajo es la elaboración de un protocolo de operación para un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para el monitoreo y toma de datos que permitan hacer un posterior estudio cinético para una reacción de polímeros líquidos.

Este trabajo se realizó con el fin de proporcionar una herramienta para los interesados en realizar estudios cinéticos utilizando la técnica de la espectroscopia de infrarrojo, en donde se encuentran descritos paso a paso los procedimientos para el montaje de las muestras, operación de la celda de calentamiento, creación de base de datos y toma de espectros una vez iniciada la reacción, entre otros.

El protocolo se validó mediante el monitoreo de una polimerización de poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera y diisocianato isoforona, una polimerización de poliestireno obtenido a partir de estireno y peróxido de benzoilo como iniciador y el monitoreo de dos reacciones simultáneas de poliestireno y poliuretano para la formación de una red polimérica interpenetrada IPN.

En el capítulo primero, se hace una breve reseña de la técnica en general y el seguimiento de picos. En el capítulo segundo se describe el desarrollo experimental que se siguió para el monitoreo de las reacciones. En el capítulo tercero se muestran los resultados de los monitoreos. Como anexo se reporta el protocolo.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director, Ph. D. Álvaro Ramírez García. Codirector, Ingeniero Químico. Luis Enrique Fuentes.

ABSTRACT

TITLE

ELABORATION OF A PROTOCOL FOR THE SPEED OF REACTION MONITORING *IN SITU* OF POLYMERS FOR INFRARED SPECTROSCOPY FOR TRANSFORMED OF FOURIER (FTIR). *

AUTHORS

NESTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ
OMAR RICARDO AGUIRRE GUTIERREZ **

KEYWORDS

Spectroscopy, Polymers, Transformed of Fourier, polyurethane, polystyrene, IPN.

DESCRIPTION

The principal aim of this work is the elaboration of a protocol of operation for an infrared spectrophotometer for transformed of Fourier (FTIR) for the monitoring and capture of information that allow to do a posterior kinetic study for a reaction of liquid polymers.

This work was realize in order to provide a tool for the interested parties in realizing kinetic studies using the technology of the spectroscopy of infrared, where the procedures are described stepwise for the assembly of the samples, operation of the cell of warming, creation of database and capture of spectra once initiated the reaction, among others.

The protocol was validated by means of the monitoring of a polymerization of polyurethane obtained from oil of castor oil and diisocyanate isoforone, a polymerization of polyurethane obtained from styrene and peroxide of benzoilo as initiator and the monitoring of two simultaneous reactions of polystyrene and polyurethane for the formation of a cross linked polymeric network (IPN).

In the first chapter, a brief review of the technique is done and the follow-up of peaks. In the second chapter there is a description of the experimental development that followed for the monitoring of the reactions. In the third chapter the results of the monitoring appear. The protocol is reported as an annex .

* Project Degree

**Physicochemical Engineering's Faculty. Chemical Engineering School. Director, Ph. D. Álvaro Ramírez García. Codirector, Chemical Engineering. Luis Enrique Fuentes.

INTRODUCCIÓN

El estudio de velocidades de reacción es una rama de investigación propia de los ingenieros químicos y del cual se han realizado numerosos trabajos en la escuela de ingeniería química [1,2,3]. Dichos trabajos se han desarrollado durante años mediante técnicas gravimétricas [4,5], las cuales requieren montajes considerables en tamaño y cantidad de reactivos a utilizar. En la actualidad una serie de técnicas instrumentales se están utilizando para estos estudios [6,7], una de estas técnicas es la de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR [8,9], la cual permite realizar investigaciones detalladas en cuanto a conversión de reactivos y formación de productos, además de requerir pequeñas cantidades de reactivos.

Es por esto que el objetivo de este trabajo fue la elaboración de un protocolo para la medición de velocidades de reacción *in situ* para polímeros, haciendo uso del espectrofotómetro de infrarrojo SHIMADZU 8400 S y una celda de calentamiento para líquidos con control de temperatura como accesorio.

Este protocolo permitiría a los estudiantes y a todos los interesados en el desarrollo de trabajos basados en esta técnica, realizar ensayos y prácticas de laboratorio con base en un procedimiento estándar referente a la manipulación de muestras, manejo del equipo, montaje y manipulación de la celda de calentamiento; ya que en la actualidad no se reporta ningún estudio cinético realizado en la escuela de Ingeniería Química de la UIS desarrollado mediante esta técnica.

El trabajo incluye procedimientos para la manipulación de muestras, montaje de la celda de calentamiento y el espectrofotómetro, ajuste de parámetros necesarios

por el software para la toma de espectros, generación de bases de datos y cuantificación de muestras.

Por último se reporta el monitoreo de la velocidad de polimerización para la obtención de poliestireno a partir de monómero estireno y la polimerización de poliuretano a partir de aceite de higuera y diisocianato isofofora, junto con el seguimiento de la velocidad de formación de una Red Polimérica Interpenetrada Simultánea (SIPN) generada a partir de las dos reacciones monitoreadas por separado, esto como parte del desarrollo experimental que permitió validar la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR como una técnica apropiada para tal fin.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

1.1.1. Fundamentos.

La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda) esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares [11]. La molécula al absorber la radiación infrarroja cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [12].

1.1.2. Tipos de medidas en infrarrojo.

Cuando la radiación incide en la muestra puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión (figura 1). La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (P_T) es menor que la intensidad incidente (P_0). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (P_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia (P_A).

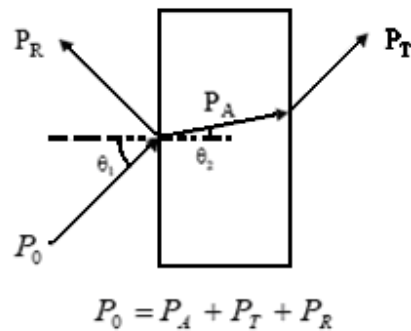


Figura 1. Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia.

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopías basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa [10].

1.1.3. Absorción/Transmisión.

La pérdida en la intensidad luminosa incidente está relacionada con la concentración de la muestra. La transmitancia (T) se calcula como la fracción de radiación (P_T/P_0) transmitida a través de la muestra. La intensidad de absorción de la luz, absorbancia (A) se calcula como:

$$A = -\log T = \log (P_T/P_0) \quad [\text{Ec 1}]$$

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como una función de la longitud de onda (λ) o del número de onda ($\bar{\nu}$) es lo que conforma el espectro de la muestra. La relación que existe entre la concentración y la absorbancia es descrita por la ley de Lambert-Beer:

$$A = abc \quad [\text{Ec 2}]$$

La absorción de la radiación por parte de la muestra es proporcional a la longitud del camino óptico (anchura de la celda) b [cm], a la concentración de la solución c [mol/L] y a una constante proporcional específica de cada muestra denominada absorptividad molar a [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Esta ley lineal se cumple únicamente para disoluciones diluidas ($c \leq a \cdot 0.1M$).

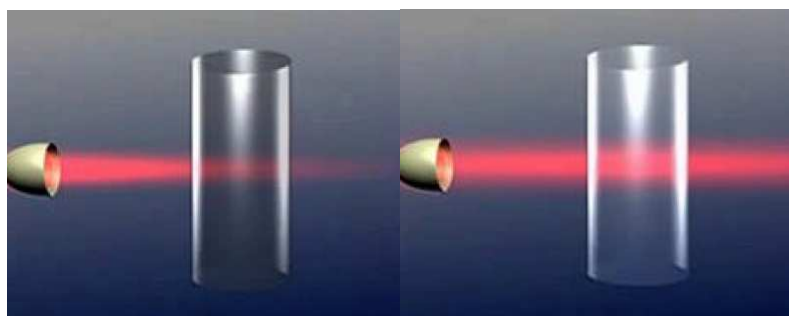


Figura 2. Absorción y Transmisión

1.2. TRANSFORMADA DE FOURIER.

La espectroscopía convencional se puede denominar espectroscopía de dominio de la frecuencia, en la que los datos de la potencia radiante se registran en función de la frecuencia o de la longitud de onda que es inversamente proporcional. En contraposición, la espectroscopía en el dominio del tiempo que se puede conseguir por medio de la transformada de Fourier relaciona las variaciones de la potencia radiante con el tiempo [13].

1.3. MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN *IN-SITU* PARA POLÍMEROS.

La espectroscopía infrarroja permite identificar grupos funcionales presentes en una determinada muestra. Bajo este concepto se pueden dar usos cualitativos y cuantitativos a esta herramienta. Combinando la aplicación cuantitativa con la

variable tiempo es posible monitorear el progreso de una reacción química [8, 9,14].

Mediante la toma de un espectro para una muestra se pueden identificar los grupos funcionales presentes, cada uno de estos se representa en el espectrograma por medio de picos. Estos picos varían su altura y área en función de la concentración en la que se encuentren, es decir, a mayor concentración de un grupo funcional, mayor será la altura y el área reportada en el espectrograma [13].

Al monitorear una reacción química se obtiene una serie de espectros a diferentes tiempos. Cuando se sobreponen dichos espectros se observa que algunos de los picos varían en altura y área. Los picos que crecen representan grupos funcionales de productos, es decir, picos o grupos funcionales que se forman a lo largo de la reacción y los picos que disminuyen en altura y área representan los grupos funcionales de los reactivos, es decir, que se consumen con el tiempo [8,9].

El monitoreo de la reacción se realizó en el espectrofotómetro infrarrojo utilizando una celda de calentamiento, accesorio que provee de calor a la muestra convirtiendo la ventana de KBr contenedora de muestra en un reactor discontinuo. La descripción detallada de la celda de calentamiento como accesorio se reporta en el anexo 8.

1.4. CURVAS DE CALIBRACIÓN.

Una curva de calibración es un compendio de espectros de una misma muestra que se ha preparado a diferentes concentraciones conocidas. Por medio de manipulación de software y agrupando estos espectros se puede generar una base de datos que permite extrapolar o interpolar las concentraciones de muestras del mismo tipo de las cuales se desconoce su concentración [10].

Estas curvas de calibración o bases de datos son la base para el seguimiento de la velocidad de reacción, ya que con la preparación de mínimo cinco muestras estándar es posible encontrar la concentración de un sinnúmero de estas.

La relación entre altura o área de picos y concentración, está dada por el valor asignado de absorbancia a cada pico. Cada punto sobre el espectro posee un valor de absorbancia específico, es decir, que éstas moléculas han absorbido energía de una longitud de onda específica y la cantidad de energía absorbida está determinada por el valor de su absorbancia: esto es, a mayor absorbancia mayor será la concentración de un grupo funcional [14].

En la figura 3 se puede observar cómo para una misma muestra a diferente concentración los picos son los mismos pero con una altura o absorbancia diferente.

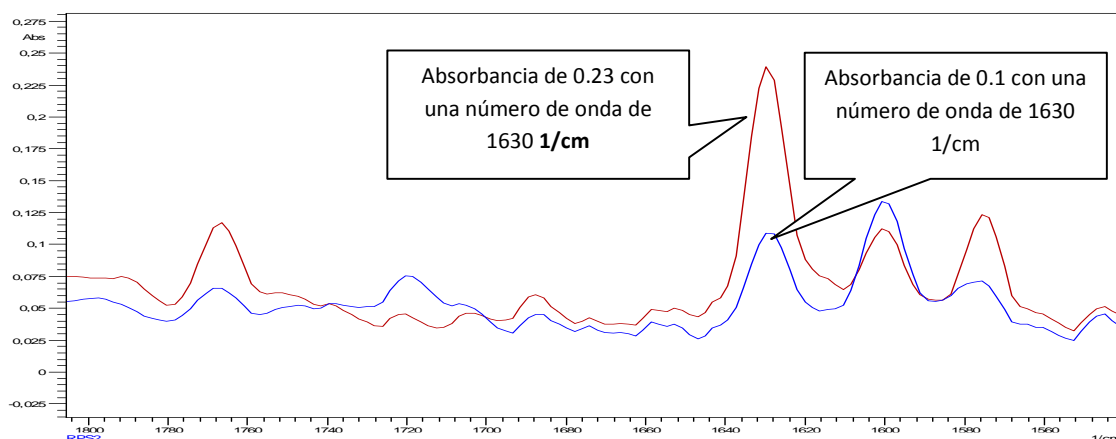


Figura 3. Diferencia de absorbancia según concentración para el grupo funcional C=C característico del estireno

1.5. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.

Es un proceso químico en el cual mediante calor, luz o un catalizador se unen varias moléculas de un compuesto llamado monómero para formar una cadena de múltiples eslabones, moléculas de elevado peso molecular y de propiedades distintas llamadas macromoléculas o polímeros [15].

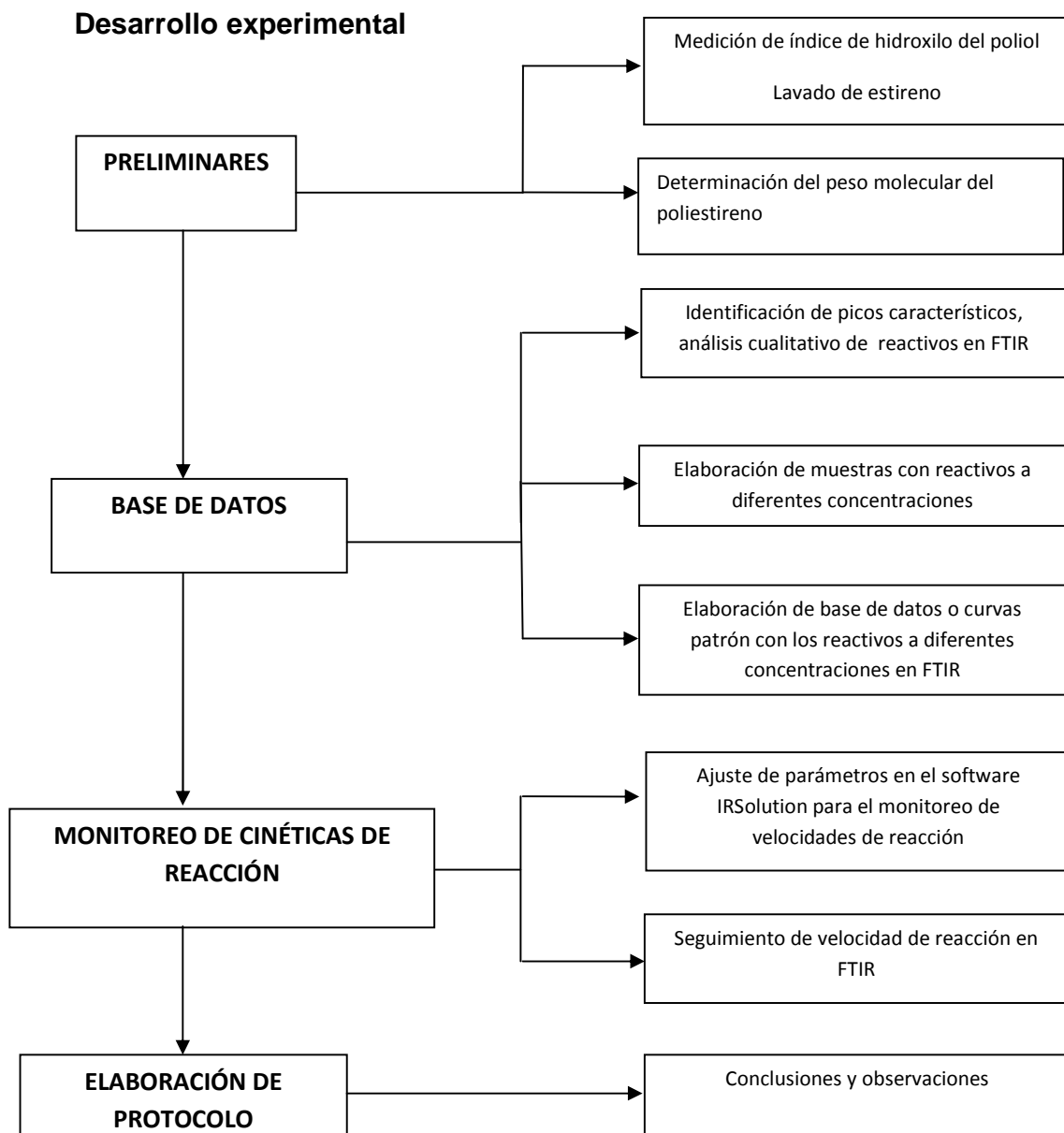
Los polímeros se pueden clasificar según su mecanismo de polimerización como polímeros de condensación y de adición. Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena del polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero del que está formado [16]. La polimerización por adición consiste en la unión de varios monómeros semejantes, estas moléculas se unen mediante enlaces covalentes dobles, que pueden romperse por medio de un agente iniciador o catalizador [16].

La espectroscopía infrarroja es una poderosa herramienta para el monitoreo de reacciones sin importar el tipo de reacción que se esté analizando.

En este trabajo se monitorea una polimerización por adición como es la reacción para la obtención de poliestireno y una reacción de condensación como es la reacción de obtención de poliuretano. Además se siguen simultáneamente estas dos reacciones para la obtención de una red polimérica interpenetrada IPN.

En el anexo 1 se hace referencia a los conceptos de polimerización para poliuretano y poliestireno, así como los reactivos necesarios para llevar a cabo estas reacciones. También se hace referencia al concepto de Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN) su clasificación y uso comercial.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL



2.1. DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1.1. Preliminares.

Con el fin de cuantificar de manera exacta los reactivos necesarios en el momento de la preparación de las muestras para la obtención de poliuretano, se determinó según la norma ASTM D 1957-86 la cantidad total de índice de hidroxilo presente en el polirol. Previo a la preparación de muestras de estireno se realizó el lavado del éste con el fin de remover el inhibidor con el que se comercializa. Con el estireno libre de inhibidor se procedió a la preparación de poliestireno, del cual se determinó su peso molecular para la cuantificación de éste en la preparación de muestras.

Los procedimientos mencionados anteriormente se reportan en los anexos 2,3,4 y 5.

2.1.2. Base de datos.

Mediante análisis cualitativo en el espectrofotómetro de infrarrojo se determinaron los grupos funcionales característicos de los reactivos y productos con el fin de identificar los picos a seguir en la evolución de la reacción. Luego se localizaron en las muestras de estireno-poliestireno y polirol - diisocianato isoforona.

Una vez identificados los picos a seguir se prepararon las muestras de estireno-poliestireno y polirol-diisocianato isoforona a diferentes concentraciones con el propósito de elaborar las curvas patrón. El procedimiento para la preparación de las muestras se reporta en el anexo 6 y 7.

El procedimiento para el montaje de muestras y la creación de la base de datos mediante la manipulación del software IRsolution 1.10 se reportan en el anexo 8.

2.1.3. Monitoreo de velocidades de reacción.

Una de las aplicaciones del FTIR Shimadzu 8400s es la de monitorear reacciones *in situ*. Para ésto se requieren curvas patrones que le permiten al software tomar espectros en tiempo real y ubicarlos dentro de estas curvas.

El monitoreo requiere de una calibración del equipo. Es así como se han buscado los parámetros requeridos (numero de scan, velocidad del espejo, rango de longitud de onda, etc.) y se han proporcionado los valores y las opciones más adecuadas para las muestras de polímeros analizados.

Una vez determinados estos parámetros se inicia el monitoreo de las velocidades de reacción de la muestra, previo montaje de ésta en la celda de calentamiento la cual proporciona una temperatura constante durante el transcurso de la reacción.

El montaje y manipulación de la celda de calentamiento, así como el procedimiento para el monitoreo de reacciones se reporta en el anexo 8.

2.1.4. Elaboración del protocolo.

Recopilada toda la información concerniente a la manipulación de las muestras, montaje de las mismas, parámetros necesarios para la manipulación del equipo, montaje de la celda de calentamiento, generación de la base de datos, puesta en marcha de la reacción para su monitoreo y obtención de datos suministrados por el equipo, se elaboró un protocolo de operación del equipo para esta aplicación y una guía para el tratamiento y montaje de muestras para este propósito.

Ver anexo 8.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1. IDENTIFICACIÓN DE PICOS.

3.1.1 Identificación de picos en polimerización de poliestireno.

Para el seguimiento de la reacción de poliestireno se localizaron los grupos funcionales estireno (C=C) con número de onda de 1630 cm^{-1} presente dentro de un intervalo de longitud de onda que va desde 1620 cm^{-1} hasta 1640 cm^{-1} y poliestireno con número de onda 2923 cm^{-1} [8] presente dentro de un intervalo de longitud de onda que va desde 2895 cm^{-1} hasta 2950 cm^{-1} . La escogencia de estos dos picos permite el seguimiento de la conversión de estireno (C=C) y el seguimiento de la producción de productos (Poliestireno). Sin embargo, la literatura [8] recomienda el seguimiento del pico de estireno debido a que posee mayor definición y pronunciamiento (menor rango de longitudes de onda) y garantizar así la poca o ninguna presencia de otros picos que estén solapados en este.

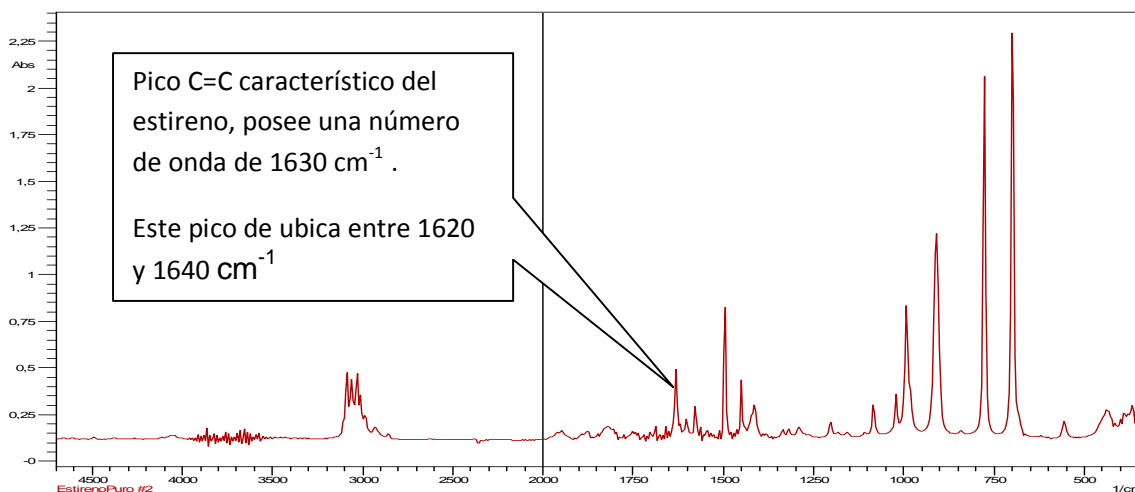


Figura 4. Espectro de estireno puro

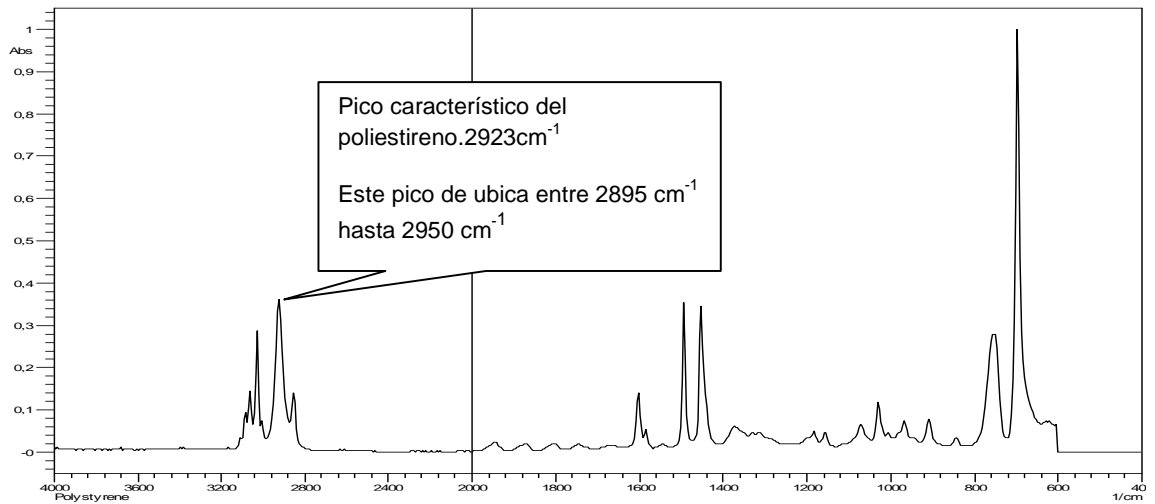


Figura 5. Espectro de estireno puro

3.1.2. Identificación de picos en polimerización de poliuretano.

En la muestra de diisocianato isoforona se identificó el pico (NCO) o pico isocianato. Este grupo funcional interviene en la reacción de formación de poliuretano como un reactivo con número de onda de 2270 cm^{-1} [9]. La literatura sugiere hacer seguimiento a este pico para esta reacción por presentar una alta definición dentro del espectro total de la muestra (menor rango de longitud de onda), lo que además garantiza un menor efecto de solapamiento de picos.

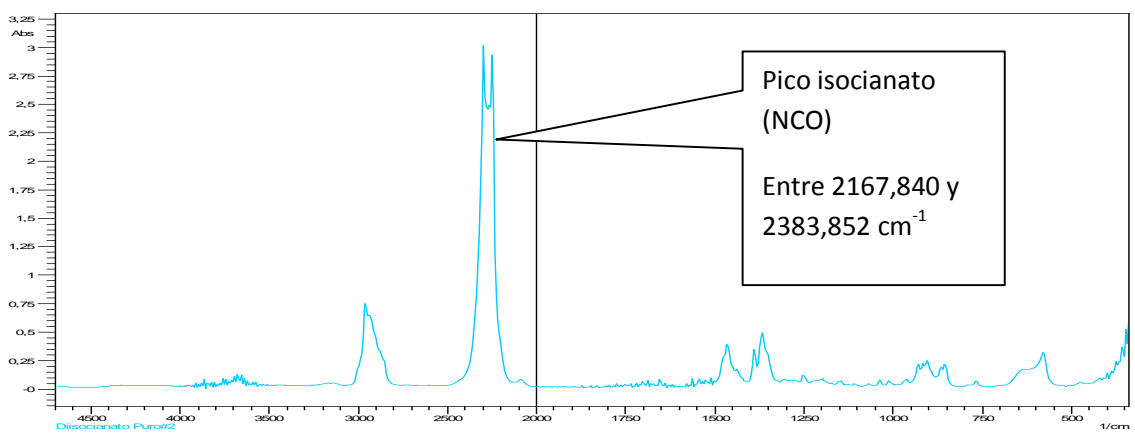


Figura 6. Espectro Diisocianato isoforona

En la muestra de polioli puro se identificó el pico representativo del grupo hidroxilo (OH), este grupo aunque interviene en la reacción no es sugerido por la literatura [9] para ser monitoreado en la reacción de formación de poliuretano, debido a su gran amplitud del rango de número de onda, lo cual es un factor negativo por permitir el solapamiento de otros grupos funcionales con longitudes de onda próximas a este rango, lo que no garantiza que la absorbancia mostrada por este pico represente de manera exclusiva al grupo funcional (OH) característico del polioli.

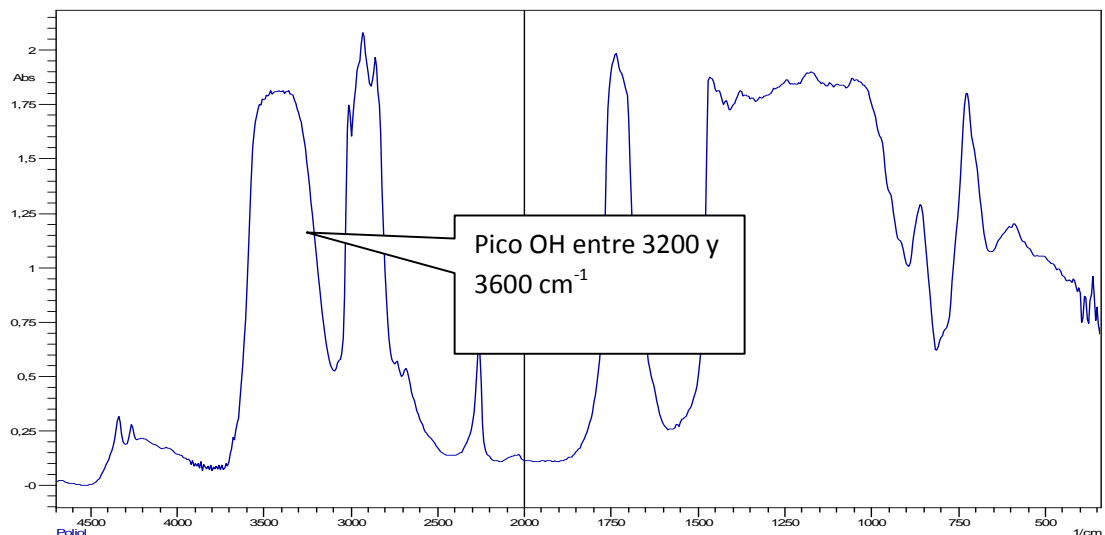


Figura 7. Espectro de Polioli puro

3.2. ELABORACIÓN DE CURVAS PATRÓN.

3.2.1 Curva patrón estireno-poliestireno.

Se muestra en la figura 8, cómo disminuye la altura del pico (C=C) junto con su concentración. También se aprecia la simetría y buena definición que guardan los picos a diferentes concentraciones de este grupo funcional. Estos aspectos indican que la escogencia de este pico es acertada.

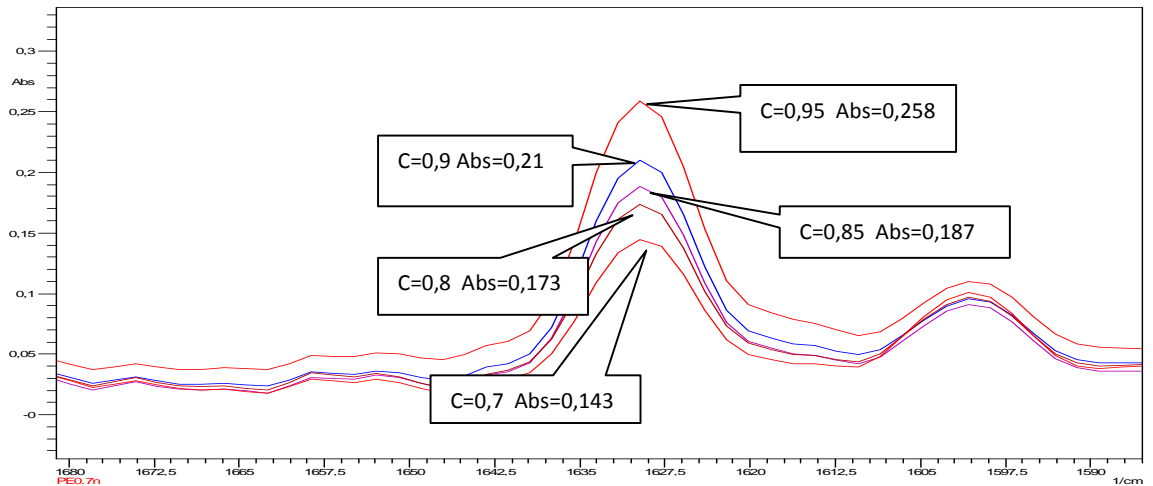


Figura 8. Espectros sobrepuestos y ampliados de muestras de estireno-poliestireno para la creación de patrones. Grupo funcional (C=C)

La figura 9 muestra el pico representativo del grupo funcional poliestireno, tomado de las mismas muestras de las cuales se tomaron los espectros del grupo funcional (C=C). Se observa que las concentraciones disminuyen con la absorbancia o la altura de cada pico. Además, que el pico es bien definido y que guarda una relación directa entre su altura y concentración.

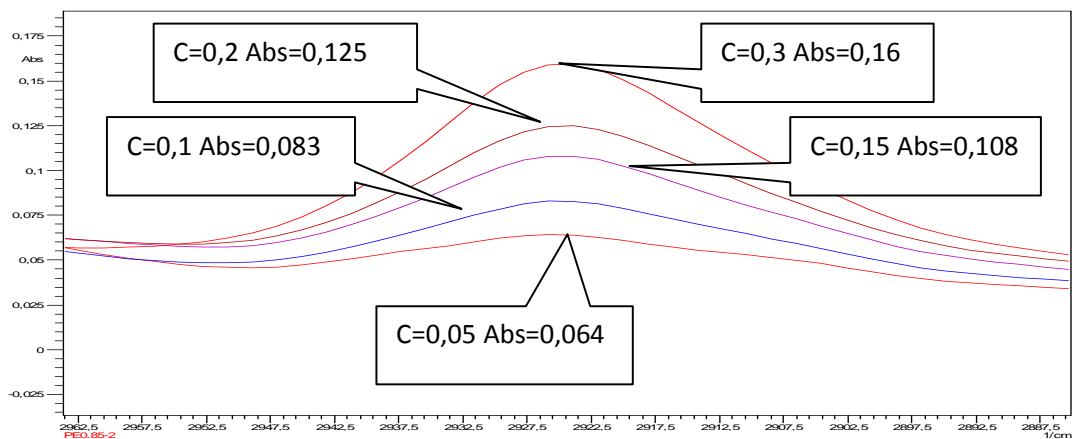


Figura 9. Espectros sobrepuestos y ampliados de muestras de estireno-poliestireno para la creación de patrones. Grupo poliestireno.

Este pico a pesar de estar bien definido es de baja altura y tiene un intervalo de longitud de onda mucho mayor al del estireno y está presente en una zona donde se presentan varios picos vecinos lo que podría llevar a un eventual solapamiento, una vez inicie la reacción. Por esta razón no es recomendable utilizarlo en el monitoreo de la reacción. La posición y altura respecto al pico estireno y picos cercanos al pico poliestireno se aprecian en la figura 10.

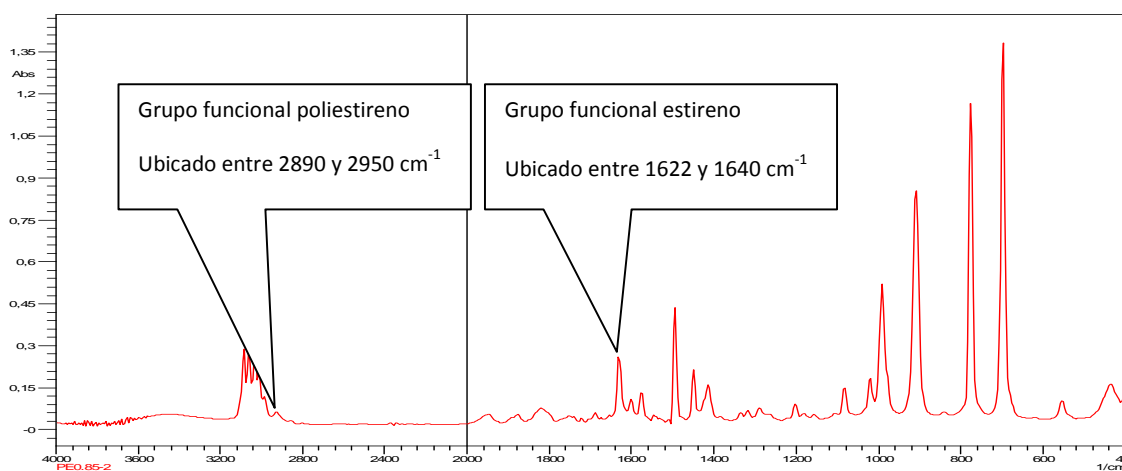


Figura 10. Diferencia de alturas entre picos de la solución estireno-poliestireno

3.2.2. Curva patrón poliisocianato isoforona.

Para esta muestra se identificaron dos picos característicos. En la figura 11 se aprecia que el pico característico del grupo funcional (NCO) no es tan definido en su parte superior como el de estireno. El pico correspondiente a los grupos NCO es un pico con una altura o absorbancia sobresaliente relacionado con el resto del espectrograma. Se puede apreciar que su altura disminuye con la concentración del grupo funcional. Estos indicadores son suficientes para hacer seguimiento de este pico.

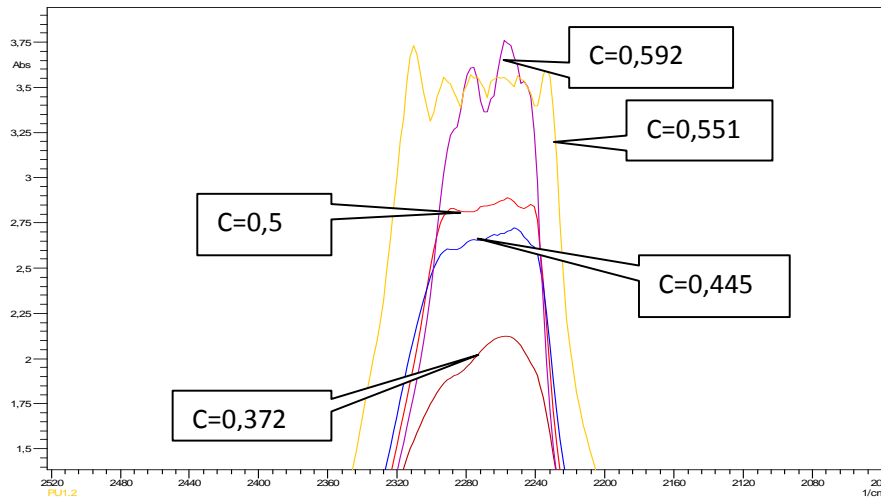


Figura 11. Espectros sobrepuestos y ampliados de las muestras de poliisocianato isoforona para la creación de curvas patrón. Grupo funcional (NCO)

En las muestras también se hace presente el grupo funcional hidroxilo (OH) característico del polio; este pico de altura considerable posee un amplio rango de longitud onda (3265 hasta 3554 cm^{-1}), lo que puede repercutir en el fenómeno de solapamiento de picos. Es por esta razón que la literatura no recomienda el monitoreo de este pico para monitorear las velocidades de reacción de producción de poliuretano [9].

Se puede apreciar en la figura 12 que este pico no presenta relación directa entre altura y concentración, esto puede ser debido al fenómeno de solapamiento mencionado en secciones anteriores y a que pueden estar presentes grupos hidroxilos no pertenecientes directamente al poliisocianato, si no, a otras fuentes como la presencia de agua. Debido a esto el grupo funcional (OH) no se considera como posible pico a monitorear y se descarta su seguimiento en el transcurso de la reacción.

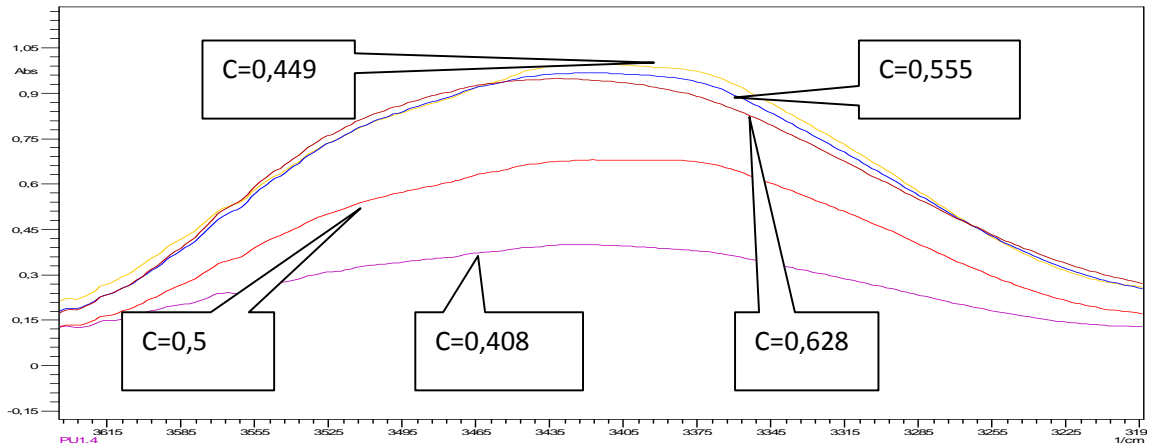


Figura 12. Espectros sobrepuestos y ampliados de las muestras de polioli-diisocianato isoforona para la creación de curvas patrón. Grupo funcional (OH)

En el espectrograma de la figura 13 se puede apreciar la presencia de los grupos funcionales hidroxilo e isocianato representados por sus picos característicos (OH) y (NCO). También se observa la notoria diferencia de rangos de longitud de onda.

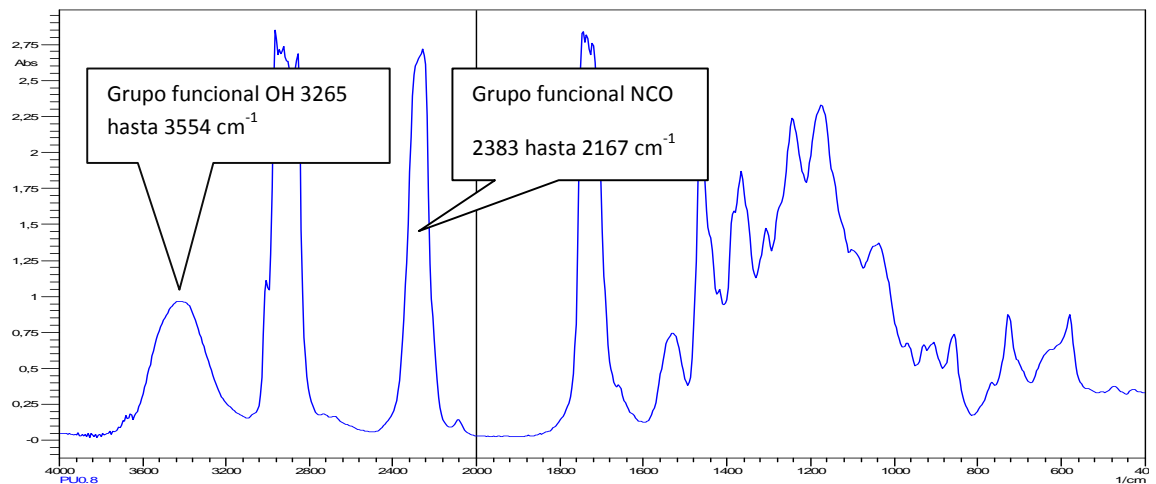


Figura 13. Espectro de muestra de polioli-diisocianato isoforona

3.3. GENERACIÓN DE BASE DE DATOS.

3.3.1 Generación de base de datos para polimerización de poliestireno.

Como se mencionó en la sección anterior, el seguimiento de la velocidad para esta reacción se puede efectuar haciendo monitoreo al pico representativo del estireno o el pico del grupo funcional de poliestireno.

El programa IRsolution permite generar bases de datos independientes con el fin de realizar el monitoreo a tantos picos como sea necesario o se considere conveniente.

3.3.1.1 Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional estireno.

Mediante manipulación de software se generó la base de datos para el pico estireno, esta base de datos se creó teniendo en cuenta tanto la altura como el área bajo cada pico. El programa arroja una ecuación que describe esta correlación y el valor del coeficiente de correlación:

$$\text{Corr. Height} = -5,031E-3 + 1,603E-1 * c^1, r = 0,980257 \quad \text{[Ec 3]}$$

Si se considera el área de los picos en vez de su altura se obtiene la siguiente correlación.

$$\text{Corr. Area} = -4,663E-2 + 1,527 * c^1, r = 0,981339 \quad \text{[Ec 4]}$$

Se observa que las ecuaciones son muy parecidas en ambos casos, lo que no afectará de manera significativa si se usa una u otra correlación.

3.3.1.2. Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional poliestireno.

Basándonos en las mismas curvas patrón para las cuales se generó la correlación de grupo funcional estireno, se puede generar de igual modo, una base de datos para otro grupo funcional: el poliestireno.

La correlación obtenida cuando se genera en base a las alturas de cada pico es:

$$\text{Corr. Height} = +4,009E-3 + 3,130E-1 * c^1, r = 0,997133 \quad \text{[Ec 5]}$$

Del mismo modo se generó una correlación para el grupo funcional poliestireno teniendo en cuenta el área bajo la curva que describe a cada pico. La correlación obtenida se muestra a continuación:

$$\text{Corr. Area} = +1,303E-1 + 8,389 * c^1, r = 0,996031 \quad \text{[Ec 6]}$$

Se puede apreciar que ambas correlaciones son prácticamente iguales y su factor de correlación (r) es muy cercano a 1 lo que garantiza que ambas bases de datos arrojaran resultados basados en una correlación lineal y directa.

3.3.2. Generación base de datos para polimerización de poliuretano.

3.3.2.1. Base de datos generada a partir de curvas patrón para el grupo funcional isocianato (NCO).

Mediante manipulación de software y basándose en las cinco muestras patrón tomadas previamente, se construyó una base de datos generada a partir del grupo funcional isocianato. Esta base de datos arroja una correlación y una gráfica para este grupo funcional basándose en la altura máxima de los picos, lo cual se puede apreciar en la ecuación 7.

$$\text{Corr. Height} = -1,033E-1 + 5,991 * c^1, r = 0,991029 \quad [\text{Ec 7}]$$

El software arroja para el pico isocianato, basándose en alturas máximas, una alta correlación. Esta se ve reflejada en el coeficiente de correlación que es cercano a 1.

De igual forma se obtuvo una correlación al relacionar los picos mediante áreas delimitadas por estos. Esta correlación se aprecia en la ecuación 8.

$$\text{Corr. Area} = -1,833 + 5,995E2 * c^1, r = 0,949971 \quad [\text{Ec 8}]$$

Al analizar el valor del coeficiente de correlación (r) se concluye que este valor es menor al (r) obtenido mediante la correlación por alturas máximas de cada pico. Este resultado es concluyente y descarta para este caso la correlación obtenida mediante áreas para la creación de una base de datos para el grupo funcional (NCO).

3.4. MONITOREO DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIESTIRENO, POLIURETANO E IPN.

Luego de la creación de las respectivas bases de datos se procedió a monitorear las reacciones de poliestireno, poliuretano e IPN. Para esto se hizo uso de la celda de calentamiento, a una temperatura de 80 °C para los tres monitoreos.

Los espectros se tomaron siguiendo la serie de Fibonacci para cada una de las reacciones.

3.4.1. Monitoreo de la reacción para la obtención de poliestireno y poliuretano.

Para la reacción de poliestireno y poliuretano se tomaron un total de doce y once espectros respectivamente según la serie de Fibonacci. Para cada espectro en cada reacción, se determinó la concentración del grupo funcional monitoreado mediante la manipulación de software basado en la base de datos que se generó previamente. Estos resultados son reportados en las tablas 1 y 2. El seguimiento de los picos a diferentes tiempos se muestran en las figuras 14 y 15.

Se puede apreciar que durante el monitoreo de las reacciones, el decrecimiento de la altura de los picos fue constante, mostrando así que la técnica permitió monitorear en el transcurso del tiempo la conversión de las reacciones.

Tabla 1. Monitoreo de la concentración de estireno en la reacción para la obtención de poliestireno

Tiempo toma de espectro min	0	1	2	3	5	8	13	21	34	55	89	144
Concentración g. estireno/g. solución	0.966	0.938	0.874	0.774	0.703	0.683	0.666	0.654	0.607	0.566	0.481	0.373

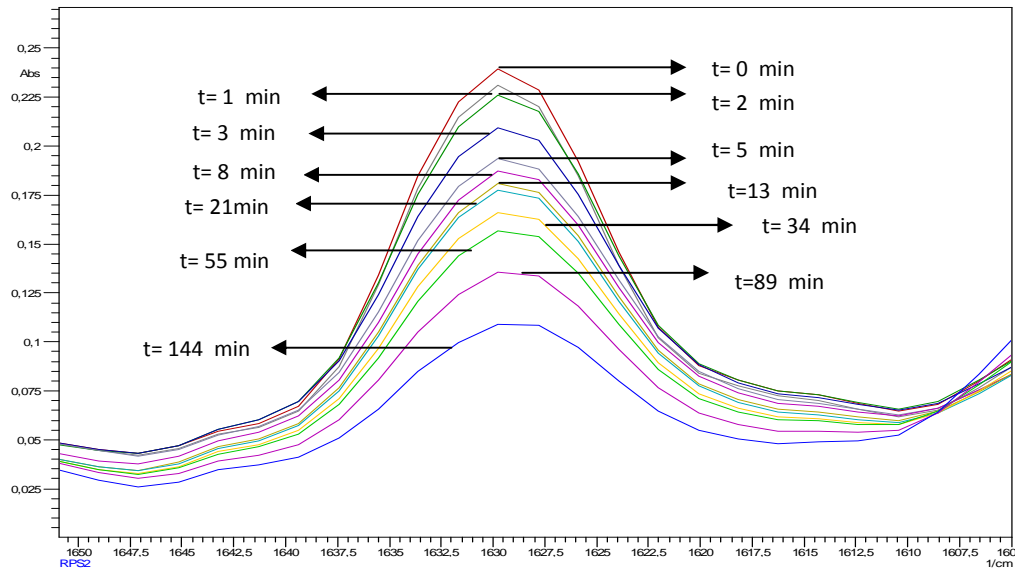


Figura 14. Espectros de pico estireno a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliestireno

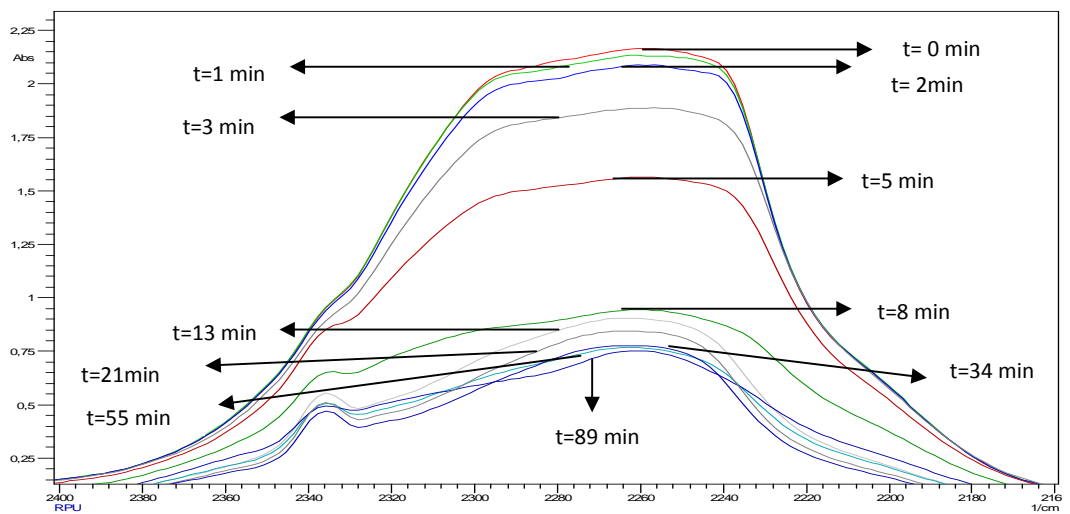


Figura 15. Espectros de pico isocianato a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliuretano.

Tabla 2. Monitoreo de la concentración de diisocianato isoforona en la reacción para la obtención de poliuretano.

Tiempo toma de espectro min	0	1	2	3	5	8	13	21	34	55	89
Concentración g. NCO/g. solución	0.350	0.345	0.337	0.304	0.251	0.155	0.153	0.147	0.136	0.132	0.127

3.4.2. Monitoreo de las reacciones de obtención de poliestireno y poliuretano de manera simultánea para la obtención de un IPN.

Se preparó una muestra con reactivos para la obtención de poliestireno y poliuretano con el fin de obtener un IPN. La técnica de FTIR permitió monitorear la conversión de ambas reacciones de forma independiente aunque ocurran simultáneamente y en el mismo “reactor” que para este caso, es la ventana de KBr. Esto se pudo realizar por medio de la base de datos previamente generada y de la manipulación de software IRsolutions.

Tabla 3. Composición de la muestra para la preparación de IPN

Reactivos	Estireno	Peroxido de benzoilo	Poliol	Diisocianato Isoforona
Cantidad (g.)	1.0308	0.02	1.0085	0.4672

El seguimiento de la reacción se realizó de la misma manera como se hizo con las reacciones independientes: se siguió la serie de Fibonacci para la toma de los espectros. Una vez obtenidos éstos se analizaron, mediante el software IRsolutions, utilizando para este fin las bases de datos del pico de estireno (C=C)

e isocianato (NCO) y se determinó la concentración de estireno e isocianato a lo largo del tiempo de reacción, tabla 4.

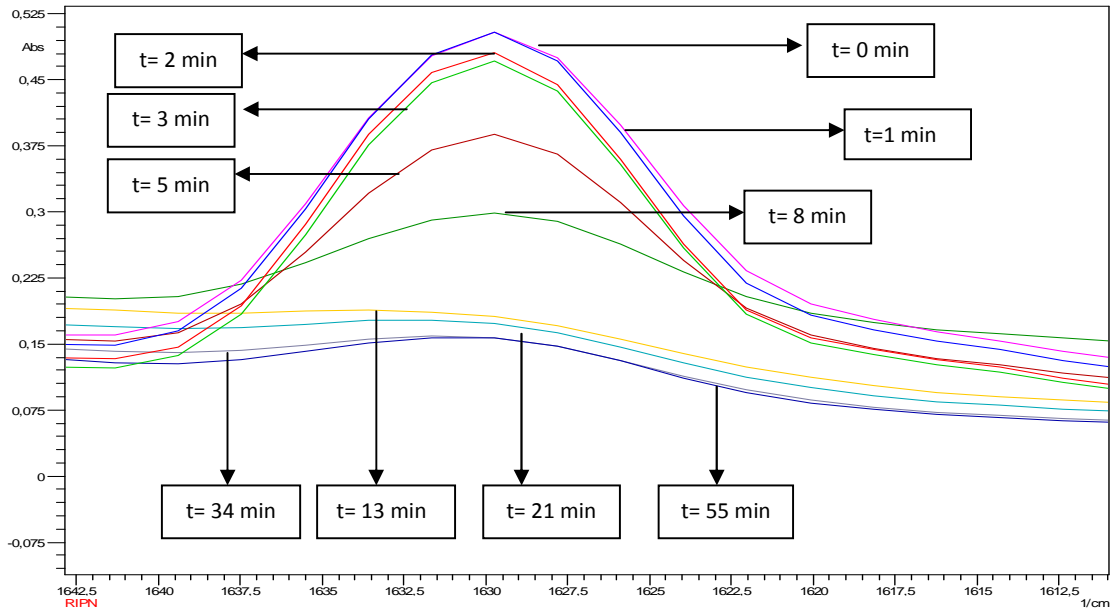


Figura 16. Monitoreo de Pico de estireno (C=C) en muestra de IPN

Tabla 4. Monitoreo de la concentración de estireno y diisocianato isofoforona en la reacción de formación de una IPN

Tiempo toma de espectro min	0	1	2	3	5	8	13	21	34	55
Concentración g. estireno/g. solución	0.384	0.380	0.349	0.340	0.214	0.153	0.045	0.040	0.022	0.023
Concentración g. NCO/g. solución	0.175	0.171	0.166	0.152	0.125	0.076	0.074	0.070	0.066	0.065

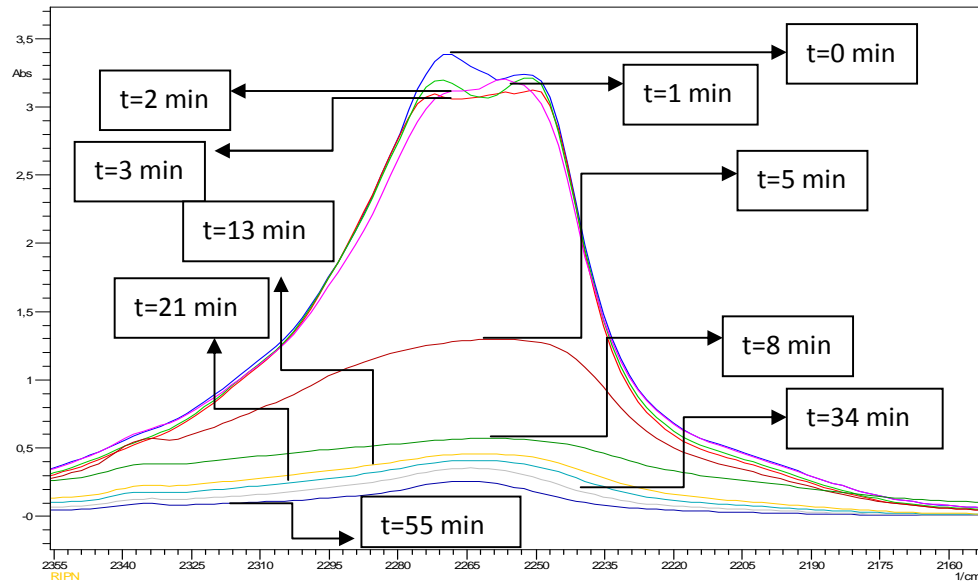


Figura 17. Monitoreo de pico isocianato (NCO) en muestra de IPN

De igual manera se obtuvo la concentración del grupo (NCO) a lo largo del proceso de formación del IPN.

Se observa en la figura 17 el descenso de la concentración del grupo funcional (NCO) durante la reacción.

4. CONCLUSIONES

- La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR es una técnica eficaz para el monitoreo de velocidades de formación de polímeros de diferentes mecanismos de reacción (condensación y adición) y para el monitoreo de velocidades de formación de Redes Poliméricas Interpenetradas (IPN), permitiendo calcular los parámetros cinéticos básicos C_A y dC_A/dt .
- Una calibración incorrecta del equipo puede afectar el número de espectros necesarios para monitorear una reacción, es decir, esta calibración debe hacerse con el conocimiento previo del tiempo total de reacción.
- Las bases de datos son uno de los pilares en la técnica de monitoreo de velocidades de reacción mediante FTIR, ya que a partir de éstas se generan los datos de concentración de grupos funcionales. Es por eso que una base de datos creada de forma incorrecta afecta por completo el estudio, aunque los parámetros de toma de espectros y las muestras cumplan con todas las condiciones necesarias para un correcto monitoreo.

5. RECOMENDACIONES

- La revisión bibliográfica para encontrar picos representativos a seguir en el transcurso de la reacción debe ser lo más profunda posible, ya que muchos picos que se han identificado con los reactivos puros tienden a desaparecer o a solaparse en otros picos cercanos, como es el caso del pico representativo (OH) presente en el aceite de higuera.
- Se debe tener un conocimiento previo de la duración de la reacción para no hacer monitoreos en exceso luego de finalizada la reacción ni para afectar las ventanas de KBr, que generalmente y dependiendo de los reactivos pueden verse afectadas.
- El grupo hidroxilo (OH) no es un pico fácil de monitorear por presentar un amplio intervalo de longitud de onda, además de presentar grupos (OH) presentes por humedad en la muestra.
- Para la generación de curvas patrón se debe considerar el valor arrojado por la correlación hecha por el software que deberá presentar un índice de correlación cercano a uno. El valor de este coeficiente puede variar dependiendo del método de obtención, ya sea por alturas o áreas de cada pico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] MARIN, Ángelo. y RAMIREZ, José. Monitoreo DSC de las Curvas Cinéticas de un Poliuretano Basado en Aceite de Castor Modificado con Pentaeritritol. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [2] MANTILLA, Julie. Determinación de la Cinética de Formación de un Poliuretano Obtenido a Partir de Aceite de Higuierilla Modificado con Pentaeritritol. Bucaramanga, 2008, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [3] HERNANDEZ, Roberto. y PEREZ, Yuranni. Determinación de la Cinética de Reacción de Poliuretano Obtenido a Partir de Aceite de Higuierilla Modificado con Pentaeritritol Mas Almidón de Yuca Glocoxilado, Mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [4] PEDROZA, Alcides y VANEGAS, Emilce, Estudio de la Cinética, Diseño y Montaje de un Reactor para la Polimerización en Emulsiones del Estireno. Bucaramanga, 1980, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [5] Salcedo, Myriam y PRADILLA, Elvira, Estudio Cinético de la Reacción para la Obtención de Poliuretanos a Partir de Aceite de Higuierilla. Bucaramanga, 1975, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [6] GARRIDO, Mariano. Seguimiento Cuantitativo de Reacciones de Resinas Epoxi Mediante Espectroscopia de Infrarrojo Cercano y Métodos de

Resolución de Curvas. Tarragona, 2006, Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica.

[7] MACHO, Santiago. Metodologías Analíticas Basadas en Espectroscopia de Infrarrojo y Calibración Multivariante. Aplicación a la Industria Petroquímica. Tarragona, 2002, Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica.

[8] RAMIS, CADENATO, MORANCHO, SALLA. Polyurethane-Unsaturated Polyester Interpenetrating Polymer Networks: Thermal and Dynamic Mechanical Thermal Behaviour. Barcelona , 2001, Article, Universitat Politècnica de Catalunya, Laboratori de Termodinàmica de la ETSEIB.

[9] FICHET, VIDAL, LASKAR, TEYSSIÉ. Polydimethylsiloxane-Cellulose Acetate Butyrate Interpenetrating Polymer networks Synthesis and Kinetic Study. Cergy-Pontoise Cedex, 2004, Article, Université de Cergy-Pontoise, Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces.

[10] CACUA, Karen y SÁNCHEZ, Ronald. Protocolo de Operación y Funcionamiento de un Equipo de Infrarrojo y Estudio de Mercado del Servicio de Extensión. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

[11] SCHWEDDT, G. The Essential guide to Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 1997. Uno de cacua

[12] OSBORNE, B.G., FEARN, T. and HINDLE, P. Practical NIR spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis, Longman Scientific & Technical, 2nd ed. Harlow, England, 1993.

[13] SKOOG, Douglas, HOLLER, James. Principios de Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. 5^a ed. Madrid España. 2001.

- [14] CESTEROS, Luis Carlos. Aplicaciones de la FTIR al Estudio de las Interacciones Polímero-Polímero. Vizcaya, 2004, Revista Iberoamericana de Polímeros. Universidad del País Vasco, Departamento de Química Física, Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular.
- [15] STILLE, John. Introduction to Polymer Chemistry. Jhon Wiley & Sons, Inc. Iowa City, 1962.
- [16] BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros. Revertè. Madrid 1975.
- [17] WILEY, Op. Cit., Vol 11, p. 506-563
- [18] URBANZKI, Jerzy. Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. Sussex: Ellis Horwood, 1977. P. 48-55.
- [19] VALERO, M.F., PULIDO, J.E., y otros. Relación Estructura-Propiedades de Poliuretanos Obtenidos a partir de Recursos Renovables. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 8(3), Julio de 2007.
- [20] Achaya, K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American oil chemists' society, Nov. 1971. Vol. 48, 758-763.
- [21] Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. Polymer, 1997. Vol. 38, #10, 2467.
- [22] Saunders, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. Rubber chemistry and technology. 1259-1322.
- [23] MARTINEZ, J.M., Riesgos por exposición a Isocianatos. Publicación Institucional Ibermutuamur. Septiembre 2001, 57-59.
- [24] Trabajando con MDI y MDI-polimérico: Lo que usted debe saber. Alianza para al industria de los Pliuretanos, 2001.

- [25] Devia, N., Manson, J.A., Sperling, H., Conde, A. Simultaneous Interpenetrating Networks Based on Castor Oil Elastomers and Polystyrene. V. Behavioral trends and analysis. Journal of applied polymer science, 1979. Vol.24, 559-582.
- [26] Kumar, V.G., Rama Rao, M., Guruprasad, Rao. Correlation of Mechanical Property Crosslink Density and Thermogravimetric Behavior of Castor Oil Polyurethane – Polystyrene Divinyl Benzene Simultaneous IPN Networks. Journal of applied polymer science, 1987. Vol.34, 1803-1815.
- [27] SPERLING, L. y MISHRA, V., The Current Status of Interpenetrating Polymer Networks in Polymers for Advance Technologies, Volume 7, pp 197-208, 1998.
- [28] PEDROZA, Alcides y VANEGAS, Emilce, Estudio de la Cinética, Diseño y Montaje de un Reactor para la Polimerización en Emulsiones del Estireno. Bucaramanga, 1980, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [29] Salcedo, Myriam y PRADILLA, Elvira, Estudio Cinético de la Reacción para la Obtención de Poliuretanos a Partir de Aceite de Higuierilla. Bucaramanga, 1975, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

ANEXOS

Anexo 1

DEFINICIONES

1. Polimerización de poliuretano

1.1. Poliuretanos [17,18]

Los poliuretanos son polímeros formados por reacciones de condensación, entre *poliisocianatos* y compuestos polihidroxílicos (*Poliols*) tales como poliéteres, poliésteres, glicoles. Su nombre proviene del grupo uretano, característico de los ésteres del ácido carbámico. La reacción de formación de poliuretanos procede de la siguiente manera:

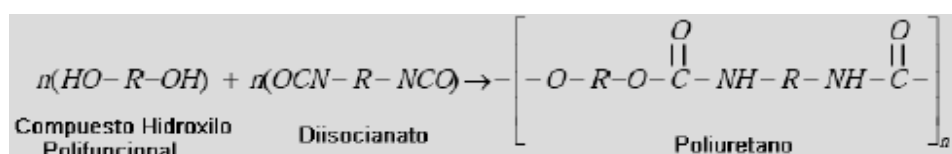


Figura 18. Reacción de formación de poliuretano

Debido a la variada funcionalidad y diversidad de grupos sustituyentes en los reactantes, se obtienen varias estructuras en los poliuretanos que les imprimen ciertas propiedades distinguiéndolos unos de otros. Gracias a estas propiedades los poliuretanos pueden emplearse en un amplio espectro de aplicaciones entre

las que se encuentran: espumas rígidas y flexibles, recubrimientos, pinturas y elastómeros.

1.2. Polioles [19]

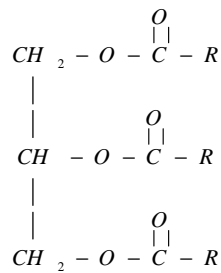
Los polioles son compuestos estables que se caracterizan por tener en su estructura tres o más grupos hidroxilo. Son compuestos no corrosivos, con elevados puntos de ebullición. Estos compuestos son materia prima importante para muchas clases de polímeros incluyendo los esteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, polímeros de vinil éter y poliuretanos.

1.3. Aceite de higuera [20,21,22]

El aceite de higuera (*Ricinus communis*) es un arbusto de hojas lobulares que crece en las zonas tropicales. De sus semillas se extrae el aceite de higuera mediante el prensado de éstas y posterior uso de solventes.

La gran propiedad química del aceite de higuera o aceite de ricino es la presencia de tres grupos hidroxilos en el carbono doce, esto lo convierte en un poliol, lo cual permite que sea un compuesto de fácil transformación. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano que se ve reflejado en las propiedades resultantes de este, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad.

El triglicérido del ácido ricinoléico está caracterizado por la siguiente estructura:



Con $R : (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$

Figura 19. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico

1.4. Isocianatos [23,25]

Los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos, donde el átomo de hidrógeno se une al nitrógeno del isocianato y el remanente del compuesto del hidrógeno activo se une al carbono del isocianato. En muchos casos, este producto de adición es estable, pero en algunos casos especiales es solo moderadamente estable y puede disociarse para formar nuevamente los reactivos iniciales o descomponerse en otros productos.

Isoforona diisocianato (IPDI)

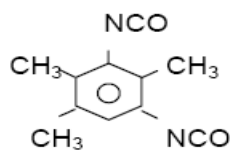


Figura 20. Estructura de isoforona diisocianato

1.5. Polimerización de Poliestireno [25,26,15]

El poliestireno es una resina termoplástica sintética. El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno mediante una polimerización

por adición de tipo vinílico, en la cual se obtiene polímeros partir de pequeñas moléculas que contengan dobles enlaces carbono-carbono, y en donde se utiliza como iniciador el peróxido de benzoilo.

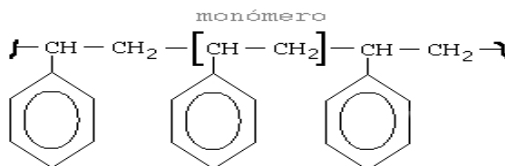


Figura 21. Estructura general del poliestireno

El poliestireno es el tercer termoplástico de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad de su fabricación; es una resina clara y transparente con un amplio rango de puntos de fusión. Fluye fácilmente, lo que favorece su uso en el moldeo por inyección. Posee buenas propiedades eléctricas, absorbe poca agua, buen aislante eléctrico, resiste moderadamente a los químicos, pero es atacado por los hidrocarburos aromáticos y los clorados.

El estireno polimerizado en presencia de un iniciador de radicales libres forma un polímero lineal.

1.5.1. Iniciador

En las reacciones de polimerización se utilizan peróxidos orgánicos que se descomponen y forman radicales libres que inician el proceso. Es por esto que se les llama iniciadores. Los más utilizados para el curado de resinas poliméricas son: el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de ciclohexanona, algunos hidroperóxidos y el peróxido de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado y el empleado en éste trabajo. La reacción de descomposición térmica o de generación de radicales libres característica del peróxido de benzoilo se muestra en la figura 30.

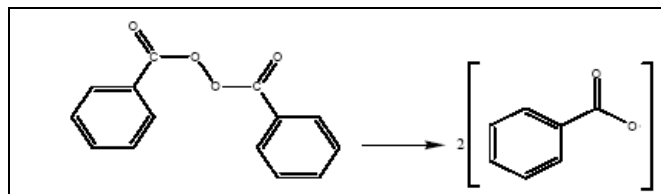


Figura 22. Reacción de descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo

1.5.2. Redes Interpenetradas de polímero (IPN's) [25,27]

Una red interpenetrada de polímero o IPN (Interpenetrating Polymer Network) es una combinación de dos o más polímeros que forman una red (fig. 23), en la que al menos uno ha sido sintetizado o entrecruzado en la presencia del otro. Esta clase de polímero es de tipo termoestable y no puede fluir sin el rompimiento de sus enlaces químicos.

1.5.2.1 Vías de polimerización de IPN

- **Vía secuencial (SEQ).** A partir del monómero I y el entrecruzante I, es sintetizada la red polimérica I. Ahora el monómero II y el entrecruzante II hinchan esta red y polimerizan en ella, obteniéndose el IPN. (fig.23)
- **Vía simultánea (SIN).** Los monómeros y/o prepolimeros, más entrecruzantes y activadores de ambas redes son mezclados, seguido por las polimerizaciones simultáneas vía reacciones no interferidas. (fig.24)

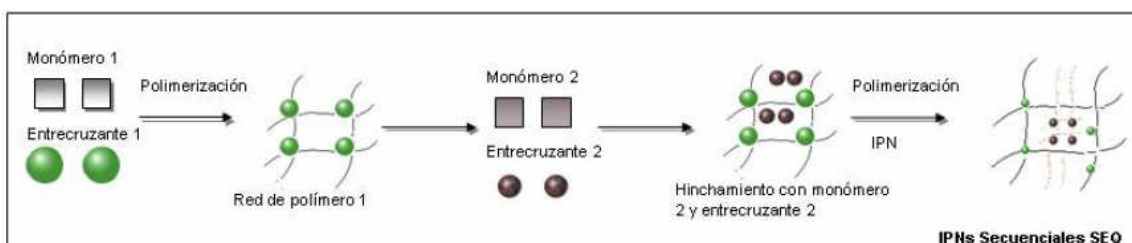


Figura 23. Obtención de IPNs vía secuencial (SEQ)

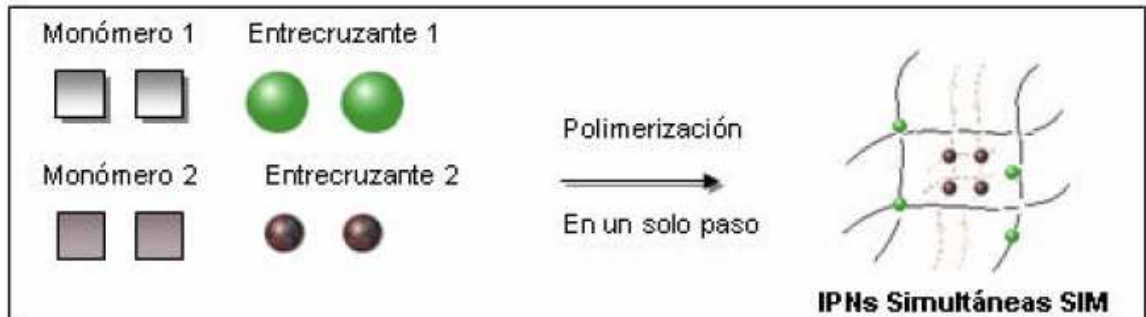


Figura 24. Obtención de IPNs vía simultanea (SIN)

1.5.2.1. Aplicaciones de los IPNs.

Los IPNs tienen propiedades termoestables, flexibilidad y alta capacidad de absorción de energía. Así, estos materiales poseen aplicaciones en numerosos campos entre los cuales se destacan partes automotrices, medicina (piel artificial en heridas causadas por quemaduras), piezas dentales (con resistencia al hinchamiento por triglicéridos comestibles y materiales relacionados), láminas para moldeo de componentes, resinas de intercambio iónico, secadores, aislamiento para tuberías, guarniciones, líneas, alambres y cables.

Anexo 2

PROCEDIMIENTO

DETERMINACION ÍNDICE DE HIDRÓXILO: según norma ASTM D 1957-86

El índice de hidróxilo es una medida importante para establecer la reactividad de los polioles con isocianatos. Este método determina la cantidad total de grupos hidroxilo presentes en los polioles, y se reporta como índice de hidroxilo.

Aparatos: Balón redondo de 250ml, condensador, manta de calentamiento, vaso de precipitado 1000ml.

Agentes (reactivos analíticos): Agua destilada, anhídrido acético, alcohol n-butílico, alcohol etílico, fenolftaleína como indicador, hidróxido de potasio en solución alcohólica 0.5N, piridina, solución piridina - anhídrido acético (3+1 en volumen).

Procedimiento: Se pesan 2 g de muestra (poliol) en un balón redondo de 250ml. Se agregan 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

Se pesan 9 a 11 g de la muestra en otro balón, para determinar el valor ácido. Se le adicionan 10ml de piridina neutralizada. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

Para determinar el blanco se toman 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. Se calienta en baño maría durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y

se calienta por 10 minutos más. Cuando la solución este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

$$\text{ÍNDICE DE HIDRÓXILO} = N \cdot (56.1) \cdot (B + S \cdot A / C - V) / S$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de polirol de la muestra

A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de polirol en el valor ácido

V: volumen de KOH para la muestra en ml

RESULTADOS PROCEDIMIENTO

233.81 mgKOH/g polirol

ANEXO 3

PROCEDIMIENTO

LAVADO DE ESTIRENO

- Preparar una solución acuosa de NaOH al 10% en peso

$$10 = \frac{P_{Na}}{P_{Na} + P_{H_2O}} * 100$$

- Lavar el estireno con una relación 1:1 en volumen , mezclar el estireno y la solución 10% en peso de NaOH.
- Separar el estireno y la solución de NaOH por medio de un embudo de decantación.
- Lavar el estireno con agua destilada 3 veces en iguales proporciones.
- Revisar el PH hasta que la fenolftaleína de una coloración rosado pálido.
- Llevar el estireno al roto evaporador a un baño en agua a 60°C, con una presión de 220 milibares.
- Dejar por lo menos una hora antes de utilizar el estireno con sulfato anhidro hasta que este precipite en una pasta dura.

ANEXO 4

PROCEDIMIENTO

PREPARACION DE POLIESTIRENO A PARTIR DE ESTIRENO.

Se prepararon muestras de Estireno e hidroxilo de Benzoilo como iniciador, se pesaron muestras de estireno de un gramo de peso dentro de un tubo de ensayo y se les adiciono 0,02 g. de iniciador. Las muestras se llevaron a un proceso de prepolimerizado durante 40 minutos en baño maria a una temperatura de 70°C.

Finalizado el proceso de prepolimerizado se vertieron las muestras de cada tubo de ensayo sobre una caja de petri y se sometieron a una temperatura de 70°C durante cuatro horas aproximadamente dentro de un horno, luego de este tiempo se llevo el horno a un vacio de 165 Torr y a una temperatura de 100°C durante doce horas aproximadamente, este vacio con el fin de eliminar posibles trazas de

estireno remanente en el poliestireno ya que la elaboración de muestras para curvas patrón requiere de la pureza del poliestireno.

Luego de las doce horas a las que se sometieron las muestras de poliestireno dentro del horno de vacío, se retiran las cajas de petri con muestra y se procede a retirar el poliestireno por medio de un raspado de la superficie de vidrio.

ANEXO 5

PROCEDIMIENTO

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR DE POLIESTIRENO MEDIANTE VISCOSIDADES RELATIVAS

MATERIALES, REACTIVOS, INSTRUMENTOS, ACCESORIOS:

Poliestireno

Tolueno

Matraces aforados de 50 mL.

Pipetas

Propipeta

Plancha de calentamiento con agitación

Viscosímetro de Ostwald

Cronómetro

Beakers

Vidrios de reloj

Agitador magnético

PROCEDIMIENTO:

Se limpia el viscosímetro con una mezcla sulfocrómica, se lava con abundante agua y luego con acetona; finalmente se seca aspirando aire limpio a través de él. Para la determinación del tiempo de flujo de un líquido o muestra problema, se toma una porción de ésta y se añade al viscosímetro.

Conectando la propipeta, se hace pasar el líquido al tubo más grande por arriba de la señal superior. Entonces se deja que el líquido fluya a través del capilar, accionando el cronómetro cuando el menisco pasa la marca superior y se detiene cuando cruza la inferior.

Determinación de las constantes del viscosímetro:

Utilizando dos o más líquidos con valores de densidad y viscosidad conocidos con exactitud (agua, tolueno), se determina el tiempo de flujo de cada uno de ellos (el tiempo de flujo del agua debe medirse al final de todo el procedimiento experimental). Los datos de viscosidad y densidad para estos líquidos pueden consultarse en las "Internacional Critical Tables". Trabajar primeramente con Tolueno, ya que la determinación con agua se debe realizar al final de todo el procedimiento experimental.

Determinación de la viscosidad de un polímero:

Se pesa 1,75 gr. de poliestireno en la balanza analítica y se disuelve en aproximadamente 20 mL. de tolueno, utilizando un beaker de 100 mL, tapado con un vidrio de reloj, luego se diluye cuantitativamente hasta 50 ml. en un matraz aforado. Se puede emplear una plancha de calentamiento para acelerar la

disolución. La solución deberá enfriarse a 25°C (Temp. Amb). antes de llevar el menisco hasta la marca del matraz aforado.

Se toma una porción de la solución polímero-tolueno y se lleva al viscosímetro determinando el tiempo de flujo.

Se diluye la muestra poliestireno-tolueno por un factor de 2 y se determina el tiempo de flujo. La exactitud de las soluciones puede mejorar mediante el uso de dos pipetas, uno para sacar la solución y otra para añadir el solvente.

La dilución se repite hasta que la relación de viscosidad se aproxime a uno. Esto significa que el tiempo de flujo del solvente puro sea aproximado al de la solución.

Al terminar las determinaciones de tiempo de flujo, se enjuaga muy bien el viscosímetro con tolueno a fin de evitar que queden partículas de polímeros en el capilar.

POST-LABORATORIO:

Nota: Debe ser muy cuidadoso con las unidades a utilizar, puede trabajar en poise = 10^{-1} kg/ms, en cp o en mp.

A partir de las determinaciones del tiempo de flujo para líquidos puros, se calculan las constantes A y B del viscosímetro de Ostwald:

$$\mu_{\text{tol}} = A\rho t - B\rho/t.$$

$$\mu_{\text{agua}} = A\rho t - B\rho/t.$$

ρ = densidad (tolueno o agua según el caso)

Obtener el número de viscosidad límite a partir del trazado de curvas de μ_{sp}/C y $1/C \ln(\mu/\mu^0)$ contra C, donde C se expresará como g ramos de polímero en 100 mL de solución, para ambas soluciones:

Nota: Debe tener cuidado con las unidades utilizadas en las constantes A y B.

La curva de μ_{sp}/C debe tener pendiente positiva y la de $1/C \ln(\mu/\mu^0)$ debe tener

pendiente negativa, el punto donde se intersecan ambas será el que tome para la extrapolación.

$$\mu_{sp} = (\mu/\mu_0) - 1$$

$$\mu_{sp} / c = \text{viscosidad límite} = [\eta]$$

μ_0 = viscosidad del tolueno

$$\mu_{sol} = A\rho_{sol}t - B\rho_{sol}/t.$$

$$\rho_{sol} = \rho_{sol}$$

Determinar el P.M. promedio del polímero a partir del número de viscosidad límite y de los valores suministrados:

$$\mu = K(\text{PM})^a$$

$$a = 0,62$$

$$K = 3,7 \times 10^{-4}$$

Estimar el tamaño de la molécula promedio del polímero, calculando el volumen de una molécula a partir del peso molecular, usando 0,903 g/mL. para la densidad del poliestireno. El radio de la molécula; se calcula suponiendo que es esférica. La longitud de la molécula extendida se calcula asumiendo que la longitud por unidad de monómero es 2,5 Å.

Con los tiempos tomados en las pruebas realizadas con el viscosímetro de Ostwald, se calculó un peso molecular promedio de :

M: 162 536,29 g/mol.

ANEXO 6

PROCEDIMIENTO

PREPARACION DE MUESTRAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES PARA CURVAS PATRÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA E ISOFORONA DIISOCIANATO

Las muestras se prepararon con aceite de higuera libre de agua, se pesó este en la balanza y dentro de un tubo de ensayo, al aceite se le adicionó a través de una pipeta Pasteur la cantidad de isocianato diisoforona correspondiente para su formulación. Una vez obtenida la cantidad de muestra deseada se agitó manualmente durante dos minutos antes de montarla en el portamuestras para muestras líquidas.

Este procedimiento requiere conocer el índice de hidroxilo del aceite de higuera a utilizar, este valor se obtuvo realizando el procedimiento del anexo 1.

Se hicieron necesarias cinco muestras compuestas por aceite de higuera e isoforona diisocianato para generar una curva patrón, para tal fin determinamos las cantidades necesarias de cada reactivo por muestra, tales cantidades se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\# \text{ mol OH}}{\text{g muestra de poliol}} = \frac{\text{Índice OH}}{M_{\text{KOH}} * 1000}$$

$$M_{\text{KOH}} = 56.1 \text{ g/mol}$$

$$\text{Índice OH} = 233.81 \text{ mgKOH / g poliol}$$

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = R$$

$$\#mol \text{ de NCO} = R * \#mol \text{ de OH}$$

$$\#mol \text{ NCO} = \frac{g\text{NCO} * 2}{M_{\text{NCO}}}; \quad g\text{NCO} = \frac{\#mol \text{ NCO} * M_{\text{NCO}}}{2}$$

Dependiendo del isocianato a utilizar, M_{NCO} puede ser :

$$M_{\text{MDI}} = 250 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Isopronisocianato}} = 222.3 \text{ g/mol}$$

Estas cantidades fueron de alrededor de 2g. aproximadamente, esto con el fin de poder estimar la densidad de cada muestra, ya q para el análisis en el infrarrojo solo necesitaremos 0.125 ml de muestra aproximadamente.

Las cantidades exactas de reactivo y la concentración de las muestras se reporta en la tabla 5.

Tabla 5. Muestras de polioli-diisocianato isoforona para preparación de patrones

Muestra #	Poliol g.	TDI g.	Moles NCO	Moles OH	X NCO	R Moles NCO/moles OH
1	0.8632	0.2370	0.0021	0.0036	0.375	0.6
2	0.9974	0.3703	0.0033	0.0042	0.445	0.8
3	0.7506	0.3471	0.0031	0.0031	0.500	1
4	0.9916	0.5628	0.0051	0.0041	0.550	1.2
5	0.6500	0.4370	0.0039	0.0027	0.590	1.4

ANEXO 7

PROCEDIMIENTO

PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA CURVAS PATRÓN PARA LA REACCION ESTIRENO-POLIESTIRENO

La generación de la curva patrón para la obtención de poliestireno a partir de estireno requirió de la preparación de cinco muestras que contenían Poliestireno disuelto en Estireno en las proporciones mostradas en la tabla#.

Las muestras se prepararon en un tubo de ensayo al cual se le agrego el estireno mediante una pipeta Pasteur, posterior a esto se le adiciono el poliestireno, se agito durante dos minutos para que el poliestireno se disolviese en el estireno.

Luego de preparada la muestra se extrajo una pequeña cantidad de la solución en una jeringa desechable y se realizo el montaje en la ventana de KBr, este procedimiento de montaje y toma de muestras en el FTIR se reporta en anexo 7.

Las cantidades exactas de reactivo y la concentración de las muestras se reporta en la tabla 6.

Tabla 6. Muestras de Estireno con Poliestireno para preparación de patrones

Muestra #	Concentración $W_{\text{estireno}}/(W_{\text{estireno}}+W_{\text{poliestireno}})$	Estireno g.	Poliestireno g.
1	0.7	1.1300	0.4346
2	0.8	0.9880	0.2498
3	0.85	0.9998	0.1763
4	0.9	1.0005	0.1146
5	0.95	0.9948	0.0531

ANEXO 8

PROTOCOLO DE OPERACIÓN Y FUNCIONAMIENTO PARA EL MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN DE POLÍMEROS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

**PROTOCOLO DE OPERACIÓN Y FUNCIONAMIENTO PARA EL MONITOREO
DE VELOCIDADES DE REACCION DE POLÍMEROS POR ESPECTROSCOPÍA
DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

AUTORES

OMAR RICARDO AGUIRRE GUTIÉRREZ

NESTOR DAVID LÓPEZ GONZÁLEZ

BUCARAMANGA junio de 2008

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	70
1. DEFINICIONES	72
1.1 ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO	72
1.2 CONCEPTOS BÁSICOS DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS.....	74
1.3 TRANSFORMADA DE FOURIER.	77
2. DESCRIPCION Y ESPECIFICACION DE EQUIPOS.....	79
2.1 ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO FTIR- 8400S.	79
2.1.1. Compartimiento de la muestra.	79
2.1.2. Sistema óptico.	80
2.1.3. Detector.	81
2.1.5. Especificaciones del FTIR-8400S.	82
2.2. CELDA DESMONTABLE DE CALENTAMIENTO PARA LÍQUIDOS CON CONTROLADOR DE TEMPERATURA.	83
2.2.1 Instalación de la celda de calentamiento.....	84
2.2.2 Operación.	84
2.2.3. Seguridad.	85
2.2.4. Especificaciones de la celda de calentamiento	85
2.3. PORTA MUESTRAS PARA LÍQUIDOS.....	86
2.3.1 Seguridad del portamuestras.	87
3. MANIPULACION DE LAS MUESTRAS.....	89
3.1 MUESTRAS LÍQUIDAS.....	89

3.2. CONDICIONES DE LAS MUESTRAS.	89
3.3 ANÁLISIS CUALITATIVO	90
3.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO	91
3.5. MÉTODO PARA PREPARAR MUESTRAS LIQUIDAS.	91
4. PROCEDIMIENTO GENERAL DEL MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCION EN EL FTIR 8400S.	93
4.1 IDENTIFICACIÓN DE PICOS.	93
4.1.1. Método general para análisis de picos	93
4.1.2. Ejemplo de determinación del pico de estireno.	95
4.1.2.1 Scan parameters.	95
4.1.2.1.1. Data	96
4.1.2.1.2. Instrument	97
4.1.2.1.3. More	98
4.1.2.1.4 Files	98
4.1.2.2. Status Monitor	99
4.2. MONTAJE DE CURVAS PATRÓN.	101
4.3 CREACIÓN DE LA BASE DE DATOS.	102
4.3.1 Curva de calibración por el metodo multi-point.	103
4.4. Monitoreo de velocidades de reacción para polímeros.	106
4.4.1. Determinación de la concentración de espectros que se generan durante el monitoreo de velocidad de reacción en polímeros.	109
5. APLICACIONES	112
5.1 CUALITATIVAS	112
5.2. CUANTITATIVAS	113
BIBLIOGRAFIA.	114

INTRODUCCIÓN

La espectroscopía infrarroja es un método analítico que abarca una gran cantidad de aplicaciones en lo que respecta a la ingeniería química (identificar materiales desconocidos, determinar la cantidad de componentes de una mezcla, identificar el grado de polimerización de un polímero, etc) [1]; cuenta con técnicas en las que se mide la interacción de la materia con cantidades definidas de energía, permitiendo identificar grupos funcionales, medir concentraciones y predecir propiedades físico-químicas.

La escuela de Ingeniería Química de la universidad industrial de Santander ha adquirido un espectrofotómetro infrarrojo SHIMADZU 8400s por transformada de Fourier (**FTIR**), el cual podrá ser utilizado para realizar análisis cualitativos y cuantitativos de material orgánico e inorgánico, así como también una celda de calentamiento para líquidos con control de temperatura que permitirá tomar espectros de muestras a temperaturas determinadas. Estos recursos en conjunto se convierten en una herramienta fundamental para el monitoreo de reacciones poliméricas por FTIR.

El propósito de realizar este protocolo es darle a los estudiantes una guía útil y practica que les permita ir desde el reconocimiento del equipo, hasta la implementación de la herramienta para el monitoreo de las velocidades de reacción de polímeros. Este protocolo presenta un reporte detallado sobre las partes y especificaciones del equipo, funcionamiento del equipo, manejo del software IRsolution, tratamiento de muestras, generación de curvas de calibración para análisis cuantitativos y metodología para el monitoreo de velocidades de reacción de polímeros.

Se espera que tanto la información teórica como experimental reportadas en el presente protocolo sirvan como guía a estudiantes e interesados en el tema al momento de iniciar sus investigaciones, dando así una alternativa diferente a los métodos tradicionales para el estudio cinético de reacciones.

1. DEFINICIONES

1.1 ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO

La espectrofotometría es una herramienta utilizada para detectar grupos funcionales, identificar compuestos y analizar mezclas.

- **Espectrometría:** la espectroscopía es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia; la espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico. [2,3]
- **Infrarrojo:** es una región del espectro electromagnético que abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12.800 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , que corresponden longitudes de onda de $0,78\text{ }\mu\text{m}$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$; tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones: cercana, media y lejana.

Tabla 1. Divisiones del infrarrojo

Región	Intervalo ν (cm^{-1}) numero de onda	Intervalo λ (μm) longitud de onda
Infrarrojo cercano	12500-4000	0,8-2,5
Infrarrojo medio	4000-660	2,5-15,15
Infrarrojo lejano	660-50	15,15-200

La espectrometría en el infrarrojo es utilizada para cuantificar o cualificar todo tipo de especies moleculares en la materia, utilizando como principio básico la medición de las vibraciones causadas por la energía en los distintos enlaces de las moléculas. [4]

- **Espectro electromagnético:** La radiación electromagnética conforma una combinación de campos magnéticos y eléctricos oscilantes que se propagan a través del espacio llevando energía de un sitio a otro; la aglomeración de todas estas radiaciones en un mapa, es lo que se conoce como el espectro electromagnético.

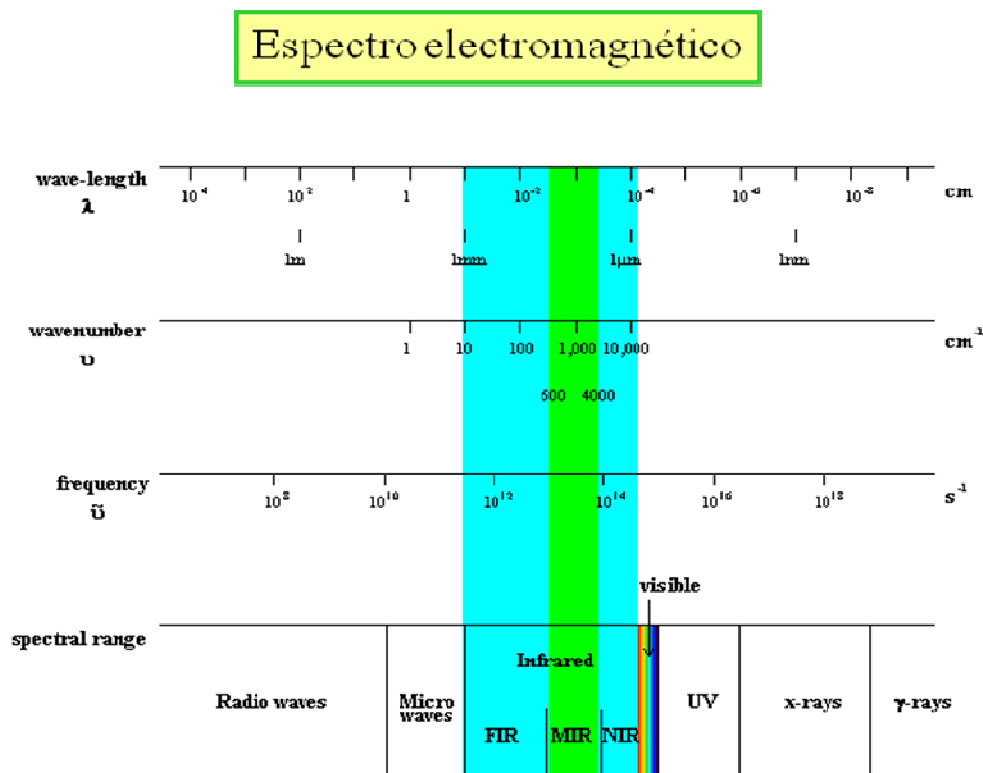


Figura 1. Divisiones del espectro electromagnético.

1.2 CONCEPTOS BÁSICOS DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

Las ondas electromagnéticas ocurren como consecuencia de dos efectos: un campo magnético variable genera un campo eléctrico y un campo eléctrico variable produce un campo magnético, que a la vez, se encuentran en ángulo recto entre sí y también son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda.

- **Longitud de onda (λ):** es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas, su unidad es el micrómetro (μm).
- **Amplitud:** Es la máxima distancia que se separa cada partícula de su punto de equilibrio. En el Sistema Internacional se mide en metros (m).
- **Número de onda (ν):** se define como el inverso de la longitud de onda $1/\lambda$ en centímetros, su unidad es $1/\text{cm}$ o cm^{-1} .
- **Frecuencia:** es el número de oscilaciones del campo por segundo y es igual a $1/p$ donde p es el periodo (tiempo necesario para el paso de máximos o mínimos por un punto fijo en el espacio); su unidad es el hertz (Hz).
- **Radiación:** Energía radiada en forma de ondas o partículas (fotones), que viajan a la velocidad de la luz.
- **Potencia de la radiación (P):** es la energía de un haz que llega a una superficie dada por unidad de tiempo.
- **Intensidad (I):** es la potencia por unidad de ángulo sólido.
- **Absorción:** cuando la radiación atraviesa la capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra; en el infrarrojo la absorción se presenta solo a nivel molecular y es el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

- **Transmitancia (T):** es la relación entre la intensidad de la luz transmitida por la muestra (I_t) y la intensidad de la luz incidente sobre la muestra proveniente de la fuente (I_o).

$$T = I_t / I_o$$

- **Absorbancia (A):** se define como:

$$A = \log (1/T) = abc$$

Esta relación es conocida como la ley de Beer-Lambert, que sirve como base para el análisis cuantitativo de muestras, donde:

A: Absorbancia

a: Absortividad molar (constante)

b: Espesor de la cubeta (cm)

c: Concentración de la muestra (mol/L)

- **Espectro:** representación gráfica de la distribución de la intensidad de una radiación en función de una magnitud característica, como la longitud de onda, la energía, la frecuencia o la masa.
- **Espectrómetro:** es un instrumento que proporciona información sobre la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda o la frecuencia.
- **Espectrofotómetro:** es un espectrómetro dotado con una o más rendijas de salida y detectores fotoeléctricos que permiten la determinación de la relación entre la potencia de dos haces en función de la longitud de onda.
- **Interferómetro:** es un instrumento que emplea la interferencia de las ondas de luz para medir con gran precisión longitudes de onda de la luz misma, distancias pequeñas y determinados fenómenos ópticos.
- **Interferómetro de Michelson:** es un dispositivo que divide un haz de radiación en dos haces de similar potencia radiante y posteriormente los

recombina de tal forma que las variaciones de la intensidad del haz recombinado se pueden medir en función de las diferencias de longitud de los caminos de los dos haces; es el más utilizado en el infrarrojo.

Un interferómetro de Michelson presenta una serie de ventajas frente a los sistemas dispersivos.

1. Simplicidad mecánica: sólo existe un componente en movimiento (el espejo móvil).
 2. Elevada sensibilidad y velocidad (ventaja de Felguett). Todas las frecuencias se miden simultáneamente. Un espectro completo se puede obtener en un espacio de tiempo muy corto, pudiéndose tomar muchos barridos para realizar promedios y reducir el ruido.
 3. Resolución constante a todas las frecuencias.
 4. Ausencia de discontinuidades en el espectro, al no haber cambios de red de difracción.
- **Relación señal/ruido:** la relación señal/ruido (S/R) es un parámetro de calidad mucho más útil que el ruido solo para describir la calidad de un método analítico o el funcionamiento de un instrumento. Cada medida analítica consta de dos componentes. La primera, la señal, lleva la información relativa al analito que es de interés para el químico. La segunda, denominada ruido, porque degrada la exactitud y la precisión de un análisis y además establece un límite inferior en la cantidad de analito que se puede detectar.

1.3 TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopía convencional se puede denominar espectroscopía de dominio de la frecuencia, en la que los datos de la potencia radiante se registran en función de la frecuencia o de la longitud de onda, que es inversamente proporcional. En contraposición, la espectroscopía en el dominio del tiempo, que se puede conseguir por medio de la transformada de Fourier, relaciona las variaciones de la potencia radiante con el tiempo. La utilización de instrumentos de transformada de Fourier presenta varias ventajas importantes. La primera es el rendimiento o ventaja Jaquinot, que se obtiene porque estos instrumentos tienen pocos elementos ópticos y carecen de rendijas que atenúen la radiación. Por tanto, la potencia de la radiación que alcanza el detector es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos y se observa una relación señal/ruido muy superior.

La segunda ventaja de los instrumentos de transformada de Fourier es su elevadísimo poder de resolución y reproducibilidad en la longitud de onda que posibilita el análisis de espectros complejos en los que el número total de líneas y el solapamiento espectral dificultan la determinación de las características espectrales individuales.

La tercera ventaja surge porque todas las radiaciones de la fuente llegan al detector a la vez. Esta característica permite obtener un espectro completo en un segundo o menos. [1]

En cualquier caso, antes de la realización de un espectro o una serie de espectros sobre una muestra, se ha de realizar un blanco sin muestra porque de esta manera se tendrá en cuenta el efecto del aire o del medio presente entre la muestra y la interficie. A parte de ser un instrumento de caracterización de muestras, el FTIR, permite hacer un seguimiento de las diferentes reacciones que pueden darse durante un proceso de curado isotérmico. Un seguimiento correcto requiere lo siguiente:

- La identificación de señales de los grupos reactivos a los que se sigue su evolución.
- Una buena resolución de las señales que faciliten su integración, y por tanto, la cuantificación de los grupos funcionales.
- La presencia de una banda que corresponda a un grupo funcional inerte, que permita normalizar las señales correspondientes a los grupos reactivos.
- Un control adecuado del tiempo mientras se registra los espectros.

2. DESCRIPCIÓN Y ESPECIFICACIÓN DE EQUIPOS

2.1 ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO FTIR- 8400S

La siguiente es una descripción de los componentes principales del espectrofotómetro infrarrojo de la escuela de ingeniería química (E.I.Q).

2.1.1. Compartimiento de la muestra.

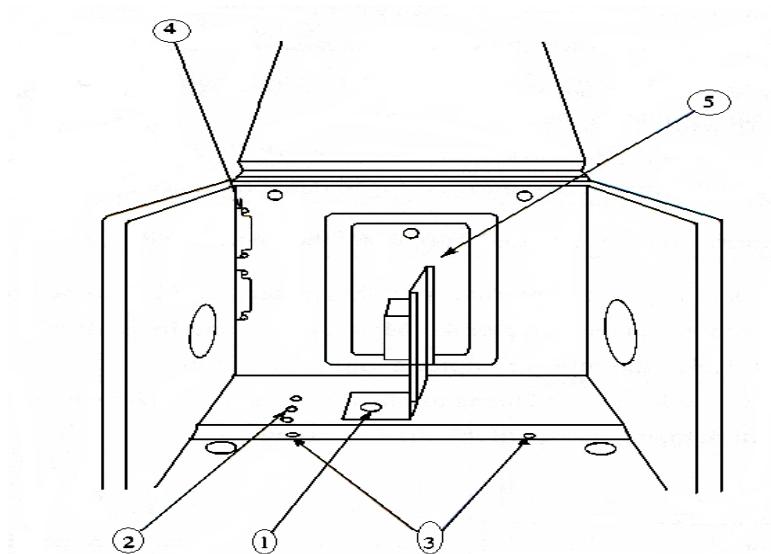


Figura 2. Compartimiento de la muestra del FTIR 8400S.

1. Caset (montura de películas): sostiene una pastilla de KBr o una celda líquida.
2. Pequeños agujeros del Caset: se utilizan para montajes con celdas de gas o celdas de camino largo.

3. Agujeros para instalar accesorios.
4. Terminales ASC (conectores): conecta auto muestras opcionales.
5. Compartimiento del gel de sílice: colocar el gel de sílice en este lugar, para retirar la humedad presente en el compartimiento de la muestra.

2.1.2. Sistema óptico.

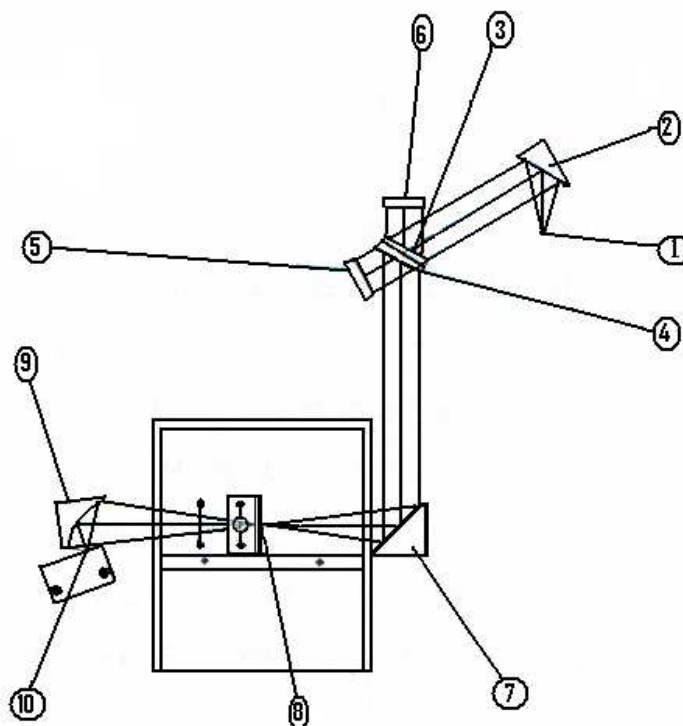


Figura 3. Esquema Sistema óptico.

El rayo infrarrojo proveniente de la fuente de luz (1), se refleja por el espejo colimador (2) hacia el interferómetro. Después, un rayo paralelo entra en el interferómetro de Michelson con un ángulo incidente de 30° . El rayo es entonces dividido por la columna divisora (3), los rayos resultantes caen; uno en el espejo móvil (4) y el otro en el espejo fijo (5). Ambos rayos son reflejados de regreso a

la columna divisora provocando una interferencia antes de proceder al espejo recolector (6). Este arreglo de espejos, está provisto con un mecanismo de alineación automático, para aumentar al máximo la eficacia de la interferencia. Del espejo recolector, el rayo paralelo infrarrojo crea una imagen (7) de la fuente de luz, en el centro del compartimiento de la muestra (8). El espejo recolector (9) atrapa los rayos que pasan a través la muestra y los refleja al detector (10) como el interferograma.

El tamaño de la imagen en el centro del compartimiento de la muestra es aproximadamente 9.1 x 9.1 mm.

Algunos aditamentos, como las tabletas de KBr, restringen el tamaño de la imagen, proporcionando datos productivos diferentes a los obtenidos sin los aditamentos. Para tener en cuenta una desviación potencial, los mismos aditamentos deben usarse para el Background y las medidas de la muestra.

2.1.3. Detector.

El FTIR usa un detector piroeléctrico sensible, con un elemento DLATGSC (L-alamina deuterado con sulfato de triglicina). El detector cuenta con un efecto piroeléctrico, dependiente de la temperatura, creado en la superficie del cristal por polarización ferro eléctrica espontánea. Como la temperatura de Curie del DLATGS está abajo de 61°C, es necesario controlar la temperatura. El nitrógeno líquido para el detector MCT es una opción disponible.

2.1.4. Sistema eléctrico.

Después de alcanzar el detector, el interferograma experimenta ciertos tratamientos antes de ser enviados al PC; es amplificado por el preamplificador y el amplificador de ganancia automático, pasa a través de filtros de altos y bajos conductos y este es digitalizado por el convertidor A/D de 20 bits. Después de que la señal se digitaliza en la memoria del interferómetro, viaja a través del SCSI al PC dónde IRsolution transforma el interferograma en un espectro.

2.1.5. Especificaciones del FTIR-8400S. [5]

Tabla 2. Especificaciones del FTIR 8400S.

Interferómetro	Interferómetro de Michelson con ángulo de inclinación de 30°, sistema dinámico de alineamiento, desecado y sellado.
Sistema óptico	Rayo óptico sencillo.
Rayo divisor	De germanio cubierto con una capa de KBr.
Fuente de rallo	Cerámico.
Detector	Detector piroeléctrico de alta sensibilidad.
Rango de número de onda	7.800 cm ⁻¹ -350 cm ⁻¹
Resolución	0.85 cm ⁻¹ , 1.0 cm ⁻¹ , 2.0 cm ⁻¹ , 4.0 cm ⁻¹ , 8.0 cm ⁻¹ , 16.0 cm ⁻¹ .
Intervalo de cálculo de número de onda	0.25 cm ⁻¹ , 0.5 cm ⁻¹ , 1.0 cm ⁻¹ , 2.0 cm ⁻¹ , 4.0 cm ⁻¹ .
Exactitud en el número de onda	+/- (0.25 cm ⁻¹ .)
Rata S/N	20000:1 (pico a pico, resolución 4.0 cm ⁻¹ , aproximadamente 2.100 cm ⁻¹ , por cada minuto de escaneo).
Velocidad del espejo	Se seleccionan tres pasos desde 2.8 mm/sec, 5.0 mm/sec o 9.0 mm/sec, en un escaneo de

	4.0 cm ⁻¹ , tomados entre 2-3 segundos.
Fuente del rayo	Láser de He-Ne.
Control de ganancia	Automática o manual desde x1-x128 en pasos de 2 ⁿ .
Compartimiento de la muestra	200 (w) x 230 (L) x 170 (H).
Dimensión y peso de la unidad	620 (w) x 580 (L) x 240 (H), 40 Kg.

2.2. CELDA DESMONTABLE DE CALENTAMIENTO PARA LÍQUIDOS CON CONTROLADOR DE TEMPERATURA



Figura 4. Celda de calentamiento con controlador de temperatura para líquidos.

La escuela de ingeniería química ha adquirido recientemente una celda de calentamiento con control de temperatura, como complemento al espectrofotómetro de infrarrojo, esta celda actuará como la chaqueta de un reactor discontinuo, soportando y envolviendo la muestra que se encuentra dentro de una ventana de KBr que hará las veces de reactor, esto con el fin de suministrar la temperatura que el operador considere adecuada para el análisis de la muestra dentro de un rango de que va desde la temperatura ambiente hasta los 200°C; está regulada por medio

de un controlador externo de temperatura. Este equipo (celda) cuenta además con un portamuestras capaz de alojar sustancias líquidas.

2.2.1 Instalación de la celda de calentamiento.

La celda debe ubicarse dentro del compartimento para muestras del equipo de FTIR, debe ir alineada con el soporte para muestras. Este dispositivo además tiene que estar asegurado por unos tornillos que deben ajustarse en la base del mismo.



Figura 5. Montaje de la celda de calentamiento.

Se debe verificar el voltaje de la toma eléctrica con la que se cuenta en el laboratorio (110 V o 220 V), esto para ajustar en la parte trasera del estabilizador el voltaje con el que cuenta la celda.

2.2.2 Operación.

No es posible operar la celda sin el controlador de temperatura, la escuela de Ingeniería Química cuenta con este accesorio que permite el encendido y apagado de la celda; además permitir ajustar la temperatura deseada al operar la celda.

2.2.3. Seguridad.

La temperatura máxima a la que el dispositivo puede operar es de 200 °C. La celda está aislada en su interior por una cubierta de acero inoxidable que nunca debe sobrepasar los 85 °C.

Nunca se debe manipular la celda cuando esté en funcionamiento, esto podría causar accidentes (quemaduras) cuando se trabaja de esta forma. Se debe dar un tiempo suficiente para que la celda luego de ser usada, se enfríe y pueda así extraerse perfectamente del espectrofotómetro infrarrojo.

2.2.4. Especificaciones de la celda de calentamiento.

- **Rango de temperatura:** Ambiente hasta 200°C
- **Desviación:** +/- 1.0°C a 2.0 °C dependiendo del Controlador de temperatura a usar.
- **Tipo de monitoreo:** RTD único.
- **Voltaje del calentador:** 24 VAC, es suministrado por el control eléctrico de la unidad.
- **Salida de energía:** 5 A máx.

2.3. PORTA MUESTRAS PARA LÍQUIDOS



Figura 6. Portamuestras

Este dispositivo permite el montaje de muestras líquidas previo al análisis en el espectrofotómetro infrarrojo. Las celdas selladas del portamuestras han sido usadas para el análisis de muestras líquidas por espectroscopia infrarrojo por décadas. El diseño de celda original constaba de dos ventanas de IR rectangulares (típicamente KBr o NaCl).

Las celdas fueron instaladas entre dos placas de metal, una de estas equipada con dos puertos de inyección hechos de agujas hipodérmicas. La nueva generación de celdas líquidas para FTIR utilizan los mismos diseños principales. Las excepciones principales incluyen la forma circular de la celda y el plato múltiple adjunto con puertos de jeringa.

Las muestras son introducidas en celdas para líquidos que consisten en dos ventanas con una precisión espacial entre ellas. Una de las ventanas tiene dos agujeros taladrados para la introducción y evacuación de la muestra.

2.3.1 Seguridad del portamuestras.

Es importante tener en cuenta que el mantenimiento de las placas de KBr es vital para la obtención del espectro apropiado. Entre las particularidades de estas placas están su elevado costo, su fragilidad y su fácil deterioro. Para su empleo apropiado se debe seguir la siguiente recomendación:

Las placas deben limpiarse antes y después de ser usadas. Para ello se coloca sobre el mesón un material seco, suave y liso, como podría ser una servilleta seca y limpia. Encima de esta se coloca la placa y se agrega acetona sobre la misma, frotándose con movimientos circulares sobre el material liso. Se realiza este procedimiento por ambas caras de la placa, la cual debe quedar limpia y transparente para su posterior uso.

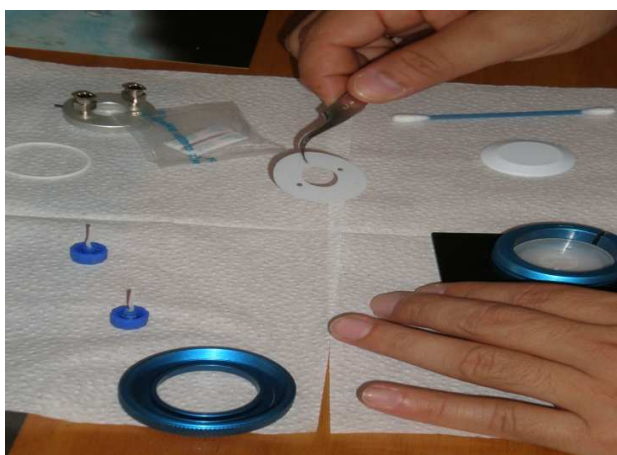


Figura 7. Limpieza del portamuestras.

Notas:

- Es importante que la acetona esté libre de agua, así como evitar el Contacto de las placas con todo aquello que contenga humedad.

- No se debe olvidar colocar los separadores de goma entre la parte metálica del porta muestras y las placas.

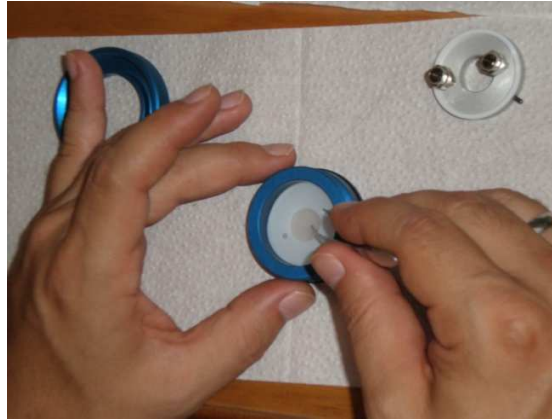


Figura 8. Ensamble de los separadores.

- La presión sobre las placas de vidrio debe ser suave y uniforme, tanto para limpiarlas como para ajustar los tornillos del porta muestras; de lo contrario las placas pueden fracturarse.
- Para cerrar correctamente el portamuestras para líquidos, se colocan los dos tornillos en su posición y se ajustan de manera alternada hasta que las placas no se muevan. Es recomendable no ajustar mucho los tornillos.

3. MANIPULACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para un adecuado análisis en el espectrofotómetro, se realiza una descripción de las muestras (líquidas o sólidas) con el debido tratamiento y manipulación de las mismas para evitar errores de medición en el espectrofotómetro infrarrojo.

3.1 MUESTRAS LÍQUIDAS

La mayoría de los líquidos y sólidos disueltos son fáciles de medir por transmisión. Los líquidos son típicamente los absorbentes más fuertes y su espesor deben reducirse a menos de 1 mm (1000 micrómetros).

3.2. CONDICIONES DE LAS MUESTRAS

- Antes de comenzar a manipular las muestras para las diferentes pruebas en el espectrofotómetro, se debe tener en cuenta el respectivo conocimiento de las fichas de seguridad y así evitar cualquier tipo de accidente en el laboratorio.
- Cuando se trate de sustancias tóxicas se debe imprescindiblemente utilizar equipos de seguridad como guantes plásticos, caretas, gafas, cámara extractora de gases etc, para evitar cualquier tipo de riesgos durante las pruebas.

- Es imprescindible que todas las muestras que se analicen por transmitancia se encuentren libres de humedad, ya que esta ocasiona daños en las distintas celdas y genera picos de interferencia.

3.3 ANÁLISIS CUALITATIVO [6].

Para un análisis cualitativo, no es obligatorio llenar las celdas con las jeringas (pues no se necesita una cantidad exacta de muestra), basta simplemente con untar 1 o 2 gotas de la muestra entre las celdas y realizar el montaje mostrado en la figura 9, para su correspondiente análisis.

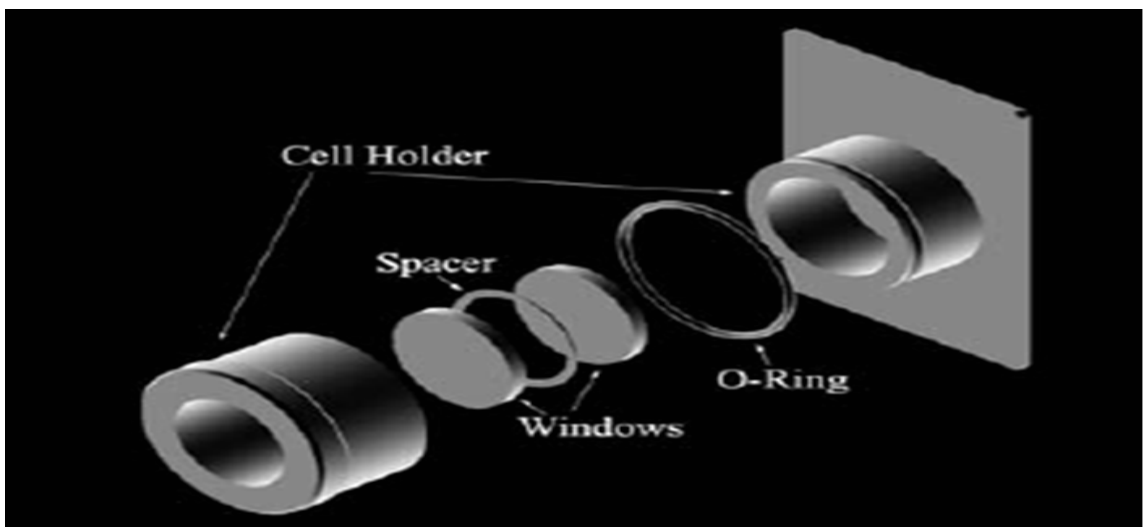


Figura 9. Montaje para análisis cualitativo de muestras líquidas.

3.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO [7].

Para análisis cuantitativos de muestras líquidas es necesario conocer el espesor del espaciador ya que se requiere en la aplicación de la ley de Beer.

Los empaques de teflón dependen del tipo de muestra y cantidad de reactivo que se quiera utilizar, ya que los hay de diferente material y espesor.

TABLA 3. Especificaciones de las celdas del portamuestras

Espesor del empaque(mm)	0.015	0.025	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
Volumen (ml)	0.09	0.125	0.20	0.35	0.7	1.5	3.0

3.5. MÉTODO PARA PREPARAR MUESTRAS LÍQUIDAS

La celda se inclina a un ángulo de 30°, luego se inserta la jeringa en el puerto más bajo de relleno (con una cantidad exacta de muestra) y se llena despacio. Seguidamente se colocan los tapones y se fija la celda en el portamuestras para su respectivo estudio. De ser necesario se debe utilizar otra jeringa para crear vacío. Realice el montaje de la figura 10.



Figura 10. Montaje para muestras líquidas en análisis cuantitativo.

4. PROCEDIMIENTO GENERAL DEL MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN EN EL FTIR 8400S

Posterior al reconocimiento de los equipos, tratamiento y montaje de muestras líquidas, se procede con la medición completa de velocidades de reacción en polímeros, la cual abarca desde la calibración del equipo, seguridad de la identificación de picos, montaje de las curvas patrón, creación de la base de datos hasta el procedimiento para el monitoreo de velocidades de reacción en polímeros.

4.1 IDENTIFICACIÓN DE PICOS

Previo al montaje de muestras, se deben conocer los picos característicos de las mismas mediante referencias bibliográficas [8], puesto que al realizar sus debidas mediciones, el espectro arroja una cantidad de picos donde unos pocos pueden relacionar de manera directa la absorbancia y concentración; es decir altura y concentración.

Posterior a la búsqueda bibliográfica de los picos o referencias donde fueron hallados estos, se procede al montaje de las muestras para el posterior análisis en el FTIR.

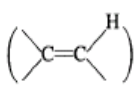
4.1.1. Método general para análisis de picos.

1. Prepare la muestra (ver sección análisis cualitativo).
2. Realice la medición del espectro.[5]

3. Identifique el pico de interés. Determine los grupos funcionales presentes, examinando la región de frecuencias de grupo que comprende la radiación entre 3600 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} para compuestos orgánicos aproximadamente, en la tabla 4, se encuentran las frecuencias donde absorben los principales grupos funcionales.

La identificación total de un compuesto utilizando tablas de correlación raras veces es posible, es por esto que existen bibliotecas espectrales las cuales cuentan con un amplio número de espectros de compuestos puros que facilitan la identificación cualitativa.

Tabla 4. Tabla abreviada de las frecuencias de grupos orgánicos.

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias, cm^{-1}	Intensidad
C—H	Alcanos	2.850-2.970	Fuerte
		1.340-1.470	Fuerte
C—H	Alquenos 	3.010-3.095	Media
		675-995	Fuerte
C—H	Alquinos ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)	330	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3.010-3.100	Media
		690-900	Fuerte
O—H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3.590-3.650	Variable
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrógeno)	3.200-3.600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos (monómeros)	3.500-3.650	Media
	Ácidos carboxílicos (unidos por puentes de hidrógeno)	2.500-2.700	Ancha
N—H	Aminas, amidas	3.300-3.500	Media
C=C	Alquenos	1.610-1.680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1.500-1.600	Variable
C≡C	Alquinos	2.100-2.260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1.180-1.360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2.210-2.280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1.050-1.300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1.690-1.760	Fuerte
NO ₂	Nitroderivados	1.500-1.570	Fuerte
		1.300-1.370	Fuerte

4. Haga un análisis detallado del pico de interés y realice las mejoras mediante las herramientas del IR solution. [5]

4.1.2. Ejemplo de determinación del pico de estireno.

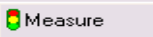
Paso 1

Realice el respectivo montaje de análisis cualitativo y cuantitativo en líquidos para la muestra a analizar, (...ver sección 3.3...)

Paso 2

Realice la medición del espectro. Aquí se muestra como se ejecuta la medición del espectro para cualquier tipo de muestra líquida; en este ejemplo se realiza el procedimiento para la medición del espectro del grupo estireno.

En la pantalla que aparece del IRsolution se presentan los botones para el inicio de la medición y los diálogos para establecer los parámetros de medición. Con un click comienza el análisis. La fijación de los parámetros del hardware, incluyendo la selección de la fuente de luz del divisor de haces, del detector y de los accesorios, se muestran en la pantalla "Status Monitor; Según la selección, se determinan y establecen automáticamente los parámetros óptimos de medición.

Inicie el software IRsolution y elija la función  para activar la pantalla de la medida. En la pantalla de medida, se exhiben las siguientes ventanas:

4.1.2.1 Scan parameters.

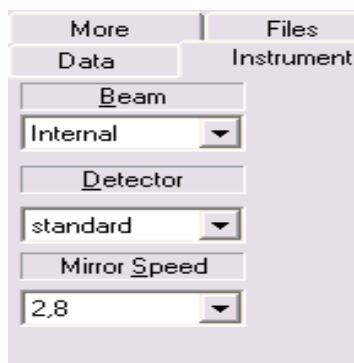
En esta ventana se encuentran cuatro parámetros del sistema para la exploración: [Data], [Instrument], [More], [File].

4.1.2.1.1. Data.

The image shows a software interface with a 'Data' tab selected. The 'Measurement Mode' is set to '% Transmittance'. The 'Apodization' is set to 'Happ-Genzel'. The 'No. of Scans' is set to 20. The 'Resolution' is set to 4.0. The 'Range (cm-1)' is set with a minimum of 140 and a maximum of 4600.

- **Measurement Mode:** Aquí se determina si los espectros medidos deben ser exhibidos en el modo de transmitancia (%T) o absorbancia (ABS).
- **Apodization:** Fija la función utilizada para calcular el espectro de energía a través de la transformada de Fourier del interferograma. Normalmente se utiliza la función Happ-Genzel.
- **No. Of scans:** Fija el número de exploraciones. Un número mayor de exploraciones mejora la calidad del espectro (relación señal ruido) debido a la acumulación de los resultados de medida. La señal S/R mejora proporcionalmente con la raíz cuadrada del número de las exploraciones (n). Para una medida normal elija 10.
- **Resolution:** Especifica la resolución a ser utilizada en la medida. El rango de resolución disponible es de 0.5 cm⁻¹ a 16 cm⁻¹. Para muestras sólidas o líquidas elija 4 cm⁻¹.
- **Range (cm.-1):** Fija el rango del número de onda del espectro para la medida. El rango apropiado de número de onda debe ser ingresado de acuerdo con la muestra y tipo de aplicación. Para una medida normal fije 400 en Mín. y 4000 en máx.

4.1.2.1.2. Instrument.



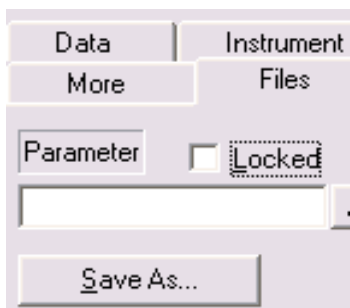
- **Beam:** Este parámetro se utiliza para seleccionar la trayectoria del haz. Para una medida en el compartimiento del equipo principal seleccione [internal]. Cuando el haz se utiliza para la medida con un accesorio exterior por ejemplo microscopio infrarrojo seleccione [external].
- • **Detector:** Este parámetro se utiliza para seleccionar el tipo de detector que se utilizará en la medida, Seleccione [standard] para utilizar un detector estándar en el FTIR. Seleccione [option 1] para utilizar un detector opcional de MCT montado dentro del FTIR. Seleccione [option 2], para utilizar un detector opcional montado fuera del FTIR. Para medidas en el compartimiento principal del FTIR seleccione el detector estándar.
- **Mirror Speed:** Este parámetro se utiliza para seleccionar la velocidad del espejo móvil. Para utilizar el detector DLAGTS (estándar) seleccione una velocidad baja (2.8 mm/seg) y una velocidad alta para detector MCT. si esta utilizando el detector standard seleccione [2,8 (mm/seg)].

4.1.2.1.3. More.



- **Normal** : En esta ventana se encuentran los parámetros [gain] el cual se utiliza para fijar la ganancia (factor de amplificación) del detector para la medida del Background y la medida de la muestra y [aperture] el cual fija la abertura (agujero por donde pasa la el haz). Seleccione auto en [gain] y [aperture] para que el valor de la ganancia y la abertura se ajusten automáticamente al valor óptimo según cada medida.
- **Monitor**: En esta ventana se encuentran los parámetros [gain] el cual fija la ganancia del detector para monitorear la intensidad de la luz y [Mode] el cual fija el modo para la exploración. Para una medida normal seleccione [1] en [gain] y seleccionar un modo de medida cualquiera por ejemplo Interferogram.

4.1.2.1.4 Files.



Utilice esta ventana para abrir ó guardar los parámetros de exploración. Presione el botón [...] para abrir un archivo de parámetros de medida ó presione el botón [Save As...] para guardar los parámetros actuales (extensión de destino: * ftir). Seleccione locked para evitar cambios y ajustes en los parámetros.

4.1.2.2. Status Monitor.

En esta ventana se muestra información sobre el estado del instrumento, el divisor de haz instalado y los accesorios del FTIR.

4.1.2.3. Measurement File Área.



Esta ventana proporciona las herramientas para guardar los espectros medidos.

- **Comment:** La información relacionada con el nombre del espectro y el método de medida se puede agregar como comentario en esta casilla.
- **Data file:** Ingrese el directorio donde desea guardar el espectro obtenido, de click en [...] para buscar el destino; la extensión del archivo es *.smf.
- **View Background:** Coloque una marca para exhibir la medida del fondo cuando esta finalice.

- **Auto increment:** Seleccione esta opción para actualizar automáticamente el nombre del archivo colocando un número en el final del nombre del archivo en cada medida. De lo contrario debe ingresar el nombre del archivo en cada medida.

Paso 3

Identifique el pico de interés y realice las mejoras del espectro utilizando las herramientas del IRsolution.

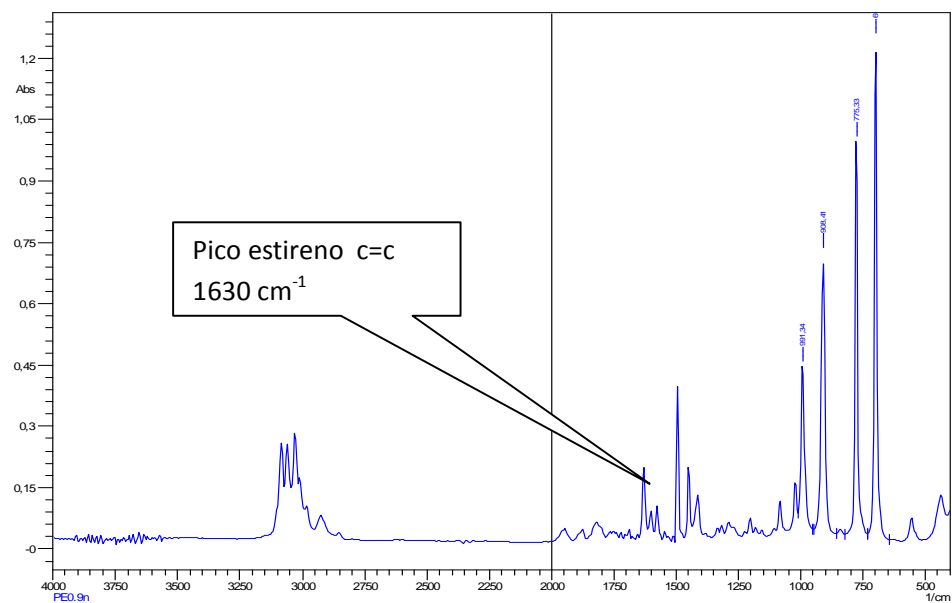


Figura 11. Espectro generado para Pico C=C característico del estireno.

Para identificar el grupo funcional de estireno se examinó la región de frecuencias de grupo que comprende la radiación entre 3600 cm.⁻¹ y 1200 cm.⁻¹ y se determinó que el estireno presenta un enlace c=c que provoca una absorción en 1630 cm.⁻¹ de longitud de onda.

La siguiente grafica muestra el pico de estireno más amplio para un posterior análisis y una mejor visualización.

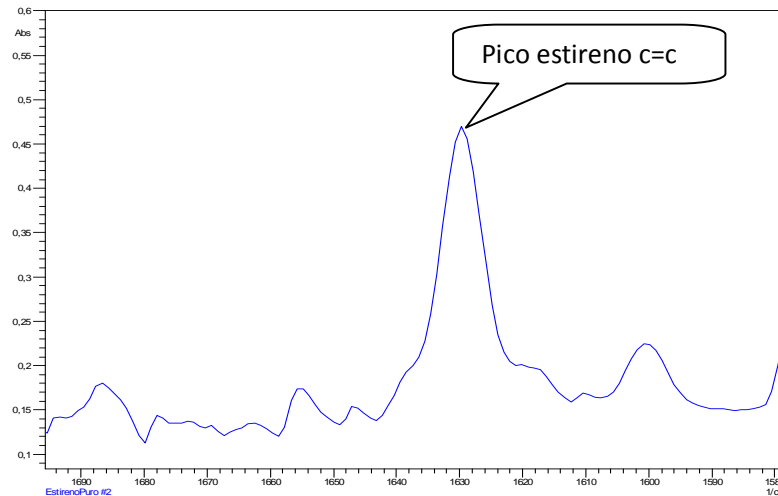


Figura 12. Espectro ampliado de pico C=C de estireno.

4.2. MONTAJE DE CURVAS PATRÓN

Una vez determinados los picos de interés, se procede con el montaje de las curvas patrón que consiste en tomar varias muestras a diferente concentración y montar cada una de estas en el FTIR para la obtención de los respectivos espectros; obtenidos estos, el software IRsolution relaciona cada uno de ellos con la concentración, la cual se ha determinado en el momento de preparar la muestra; el procedimiento que se requiere es el siguiente:

1. Prepare cada una de las muestras patrón con su respectiva concentración (...ver sección 3.3...)
2. Lleve cada una de las muestras preparadas al espectrofotómetro FTIR para el respectivo análisis cualitativo.
3. Realice la medición del espectro de cada una de las muestras en el IRsolution (...ver ejemplo de estireno...).

El área ampliada donde absorbe el grupo estireno se muestra en la siguiente figura, donde se puede observar la diferencia entre las intensidades de absorción de las muestras a diferente concentración.

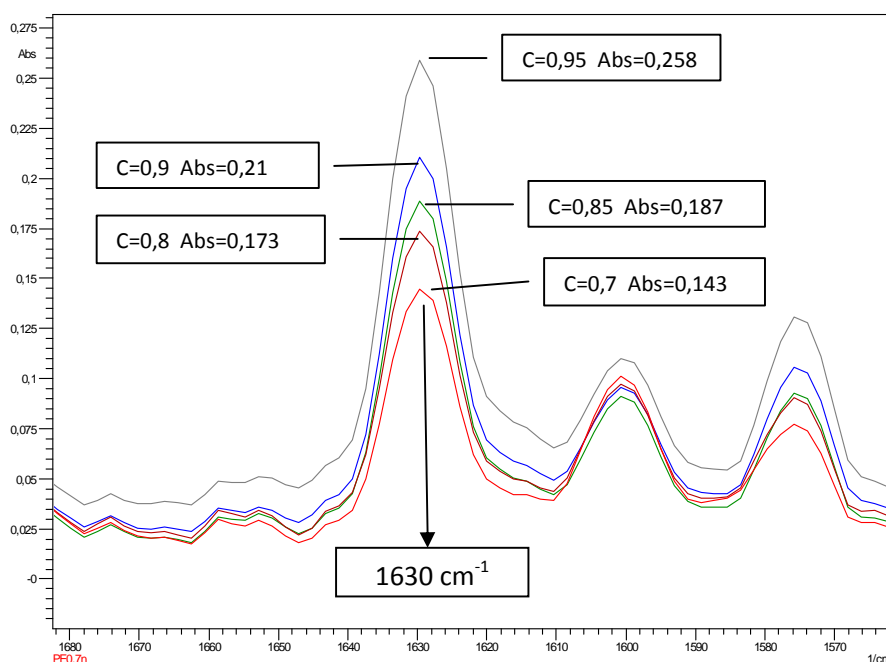


Figura 13. Espectros sobrepuestos y ampliados de muestras de estireno-poliestireno para la creación de patrones. Grupo funcional (C=C).

4.3 CREACIÓN DE LA BASE DE DATOS

Posterior al montaje de las curvas patrón, se procede a la creación de la base de datos; para esto se recurre a los espectros de las muestras patrón que se tomaron previamente en el FTIR y de los cuales se conoce la concentración exacta; para la generación de esta base de datos se hace uso de la herramienta [quant] del IRsolution, el cual permite relacionar cada espectro de muestra patrón con su respectiva concentración.

4.3.1 Curva de calibración por el metodo multi-point.

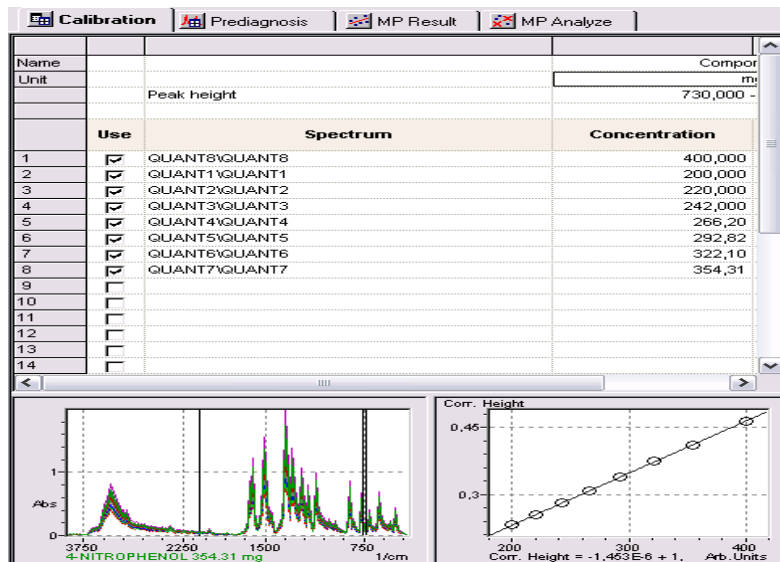


Figura 14. Curva de calibración por el método multi-point.

Entre los métodos de cuantificación, el más utilizado es el método de la curva de calibración (Multi Point/Single Point). El método de la curva de calibración utiliza la ley de Beer-Lambert y realiza la cuantificación de una muestra desconocida adquiriendo una ecuación de regresión (curva de calibración) la cual representa la interrelación entre la intensidad de picos de una muestra y la concentración de espectros de muestras patrón cuya concentración del elemento es conocida.

- (A) Registre los espectros de las muestras patrón.
1. Seleccione la función [Quant], para exhibir la pantalla de cuantificación y elija el método de calibración Multi point.
 2. Abra los espectros de las muestras patrón previamente medidos, estos se registran automáticamente en la tabla de calibración en la columna Spectrum.
 3. Ingrese la concentración conocida del elemento en la columna [Concentration], ingrese las unidades sobrescribiendo en [Unit].

(B) Selección del número de onda del pico que va a ser utilizado en la cuantificación.

1. Primero seleccione [Peak height] en [Evaluation] como método de evaluación.
2. Ingrese el rango del número de onda del pico en las casillas [From] y [To], puede ingresarlo directamente o situando el cursor sobre el espectro utilizando el botón [>>] y dando click sobre la posición de número de onda deseada.

(C) Fijando parámetros.

a. **Preprocessing.**

b. Utilice este ítem para crear una curva de calibración y efectuar la calibración después de especificar parámetros para cada espectro. Quite la marca aquí.

c. **Evaluation.**

d. Para fijar el número de onda seleccione los valores de absorbancia [Peak height], [Peak área] y especifique un número de onda, entonces seleccione [corrected valúe]

e. **Ratio.**

f. Utilice este ítem para ejecutar la cuantificación utilizando la relación de dos picos. Utilice este ítem cuando la distancia que viaja la luz a través de la muestra no es constante o cuando la cuantificación es efectuada utilizando espectro con ATR.

g. **Order.**

h. Fije el orden de la curva de calibración. Debido a que la absorbancia y la concentración tienen una relación lineal en la ley de Beer-Lambert, generalmente seleccione [Linear.]

i. **Origin**

Fije si el origen es o no utilizado como un punto de cuantificación.

Ignore: No utiliza el origen

Fit: Utiliza el origen como el resultado de la medida de una muestra patrón.

Force: La curva de calibración pasa a través del origen.

En el caso de la curva de calibración Multi point seleccione [Ignore]. En el caso de la curva de calibración Single-point seleccione [Fit].

j. **Calibrate**

Después de fijar los parámetros (a) hasta (e) de click con el mouse en el botón [Calibrate]. Entonces las pestañas [MP Result] y [MP Analyze] serán agregados a la tabla y la curva de calibración creada se muestra debajo de la tabla.

(D) Confirme la curva de calibración.

De click con el mouse en la pestaña [MP Result] para exhibir la curva de calibración y su reporte.

(E) La curva de calibración puede ser guardada individualmente, o guardada junto con un espectro estándar. Seleccione en la barra de menú [Quant]-[Save Table As] y guárdela con otro nombre.

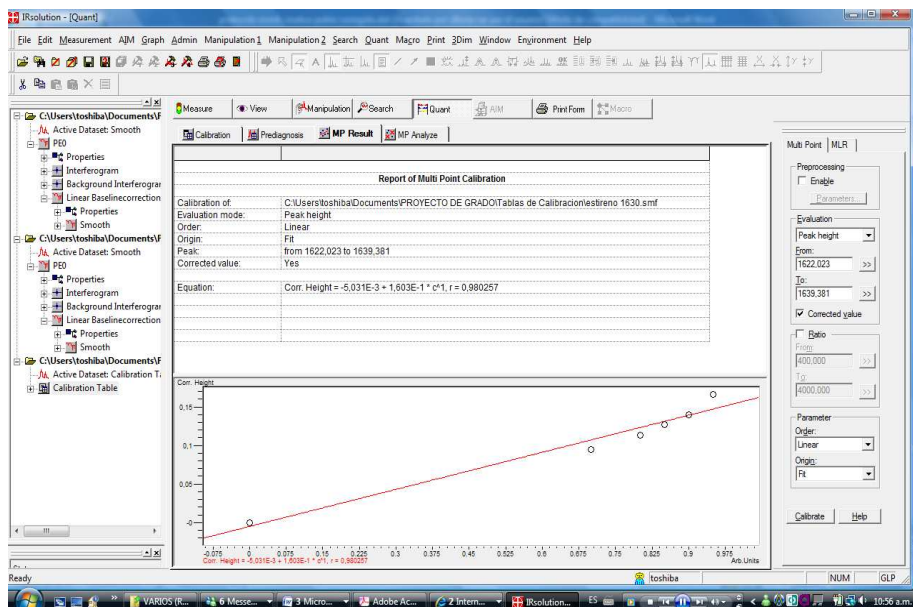


Figura 15. Curva de calibración con su respectivo reporte de calibración

4.4. MONITOREO DE VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA POLÍMEROS

La espectroscopia infrarroja nos permite identificar grupos funcionales presentes en una determinada muestra. Bajo este concepto, es posible dar usos cualitativos y cuantitativos a esta herramienta. Combinando estas dos aplicaciones, y añadiendo la variable tiempo, es posible seguir la progresión de una reacción química.

Cada grupo funcional tiene un valor específico en la región del espectro infrarrojo; una vez identificado el grupo funcional, “FTIR como herramienta cualitativa” y observando ahora la altura o intensidad en el espectro, podrá concluir si el grupo funcional se encuentra en mayor o menor proporción que otros.

Comparando una serie de espectros mediante manipulación de software y asignando valores de concentraciones a cada muestra, se puede cuantificar la presencia de un determinado grupo funcional en cada una de las muestras.

Después de crear las muestras patrón y la respectiva base de datos, se prosigue con el monitoreo de velocidades de reacción en polímeros; esta es una de las principales aplicaciones del equipo infrarrojo FTIR, ya que de una manera casi instantánea y con el uso de la celda de calentamiento para líquidos, se determina la concentración de una muestra en el transcurso de la reacción de ésta a determinado tiempo. Esta información nos sirve para un posterior análisis de la cinética de una reacción.

El procedimiento que se lleva a cabo para la medición de velocidades de reacción in-situ de polímeros es el mismo que se ha descrito desde la sección 4.1 (identificación de picos) en adelante, hasta la creación de la base de datos, y posterior a este proceso se comienza con el uso de la celda de calentamiento con

la respectiva muestra, acompañada del controlador de temperatura para líquidos y haciendo uso del programa IRsolution del equipo FTIR.

- Preparar la celda de calentamiento conectándola al equipo FTIR y al controlador de temperatura.



Figura 16. Celda de calentamiento conectada al controlador de temperatura.

- En el controlador, ajustar la temperatura según el requerimiento energético de la reacción.
- Proceder a la toma de espectros a diferentes intervalos de tiempo (por la serie fibonasi). Se toma una serie de espectros que permitan ver el progreso de la reacción; es decir, escoger intervalos de tiempo adecuados que nos permitan ver el progreso de la reacción sin tener saltos bruscos en las concentraciones de un espectro a otro, ni tampoco que los espectros sean tan cercanos que no permitan ver los cambios significativos en la concentración.

El estudio de los espectros puede ser tan detallado como el usuario del equipo le parezca conveniente; es decir, se pueden tomar tantos espectros como lo requiera el tiempo ajustado y realizar un estudio de velocidades de reacción muy detallado.

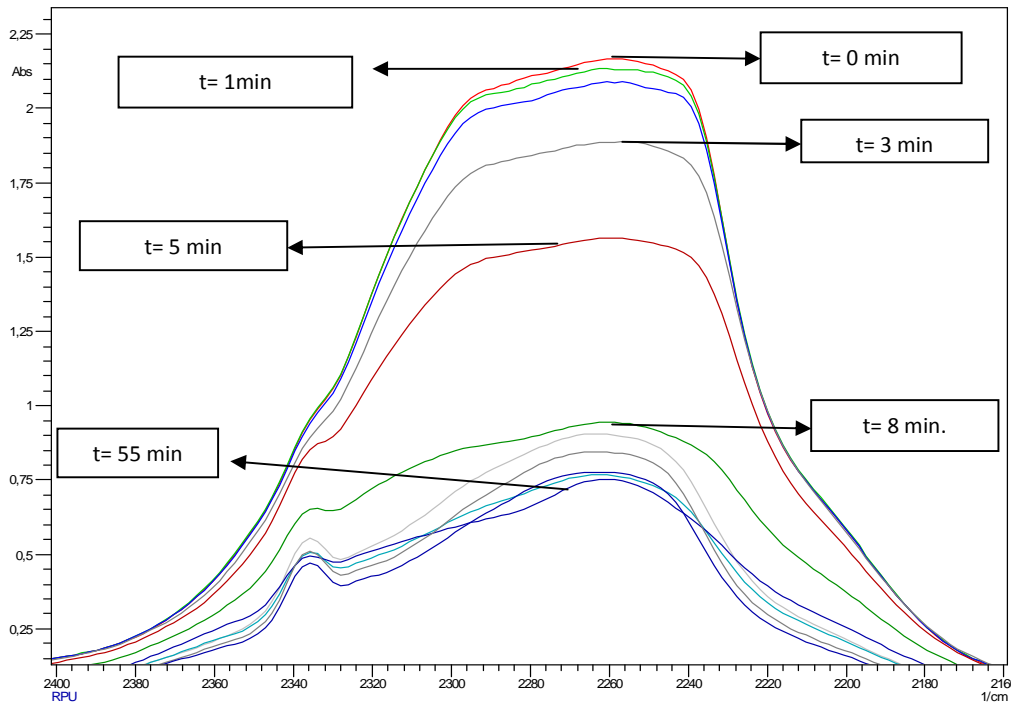


Figura 17. Espectros de pico isocianato a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliuretano.

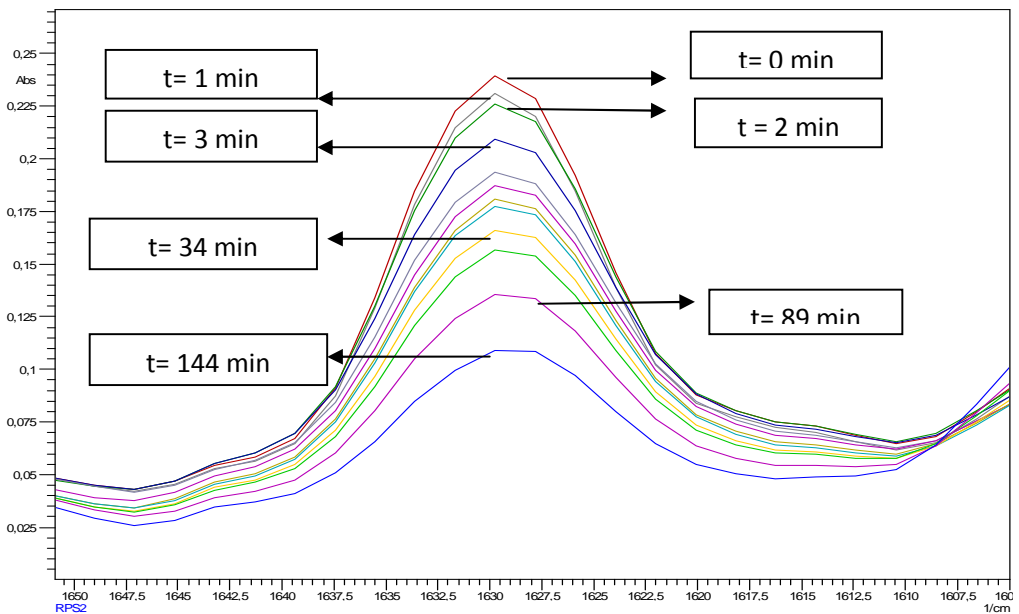


Figura 18. Espectros de pico estireno a diferentes tiempos en el transcurso de la reacción para la formación de poliestireno.

- Una vez se finaliza con la toma de espectros y el análisis de las velocidades de reacción para una muestra, se retira la celda de calentamiento y se procede con la limpieza del portamuestras (...ver sección 2.3.1...), no sin antes dar un tiempo de espera para el enfriamiento de la celda y así realizar la manipulación de ésta.

4.4.1. Determinación de la concentración de espectros que se generan durante el monitoreo de velocidad de reacción en polímeros.

Posterior a la toma de espectros durante el progreso de la reacción, se prosigue con la determinación de la concentración de muestras poliméricas previamente analizadas en el monitoreo de la reacción para las cuales se creó una base de datos de las muestras de interés. Este procedimiento permite conocer la concentración exacta de uno o varios reactivos mediante la confrontación de espectros con la base de datos y la herramienta [MP Analyze], lo que permite obtener la información de la altura o intensidad de picos y la concentración para una muestra. El procedimiento es el siguiente:

1. Abrir tabla de calibración creada desde el IRsolution (...figura 20...).
2. Click en la pestaña [MP Analyze] para exhibir la pantalla de cuantificación.
3. En <file>, abrir los espectros del progreso de la reacción de interés.

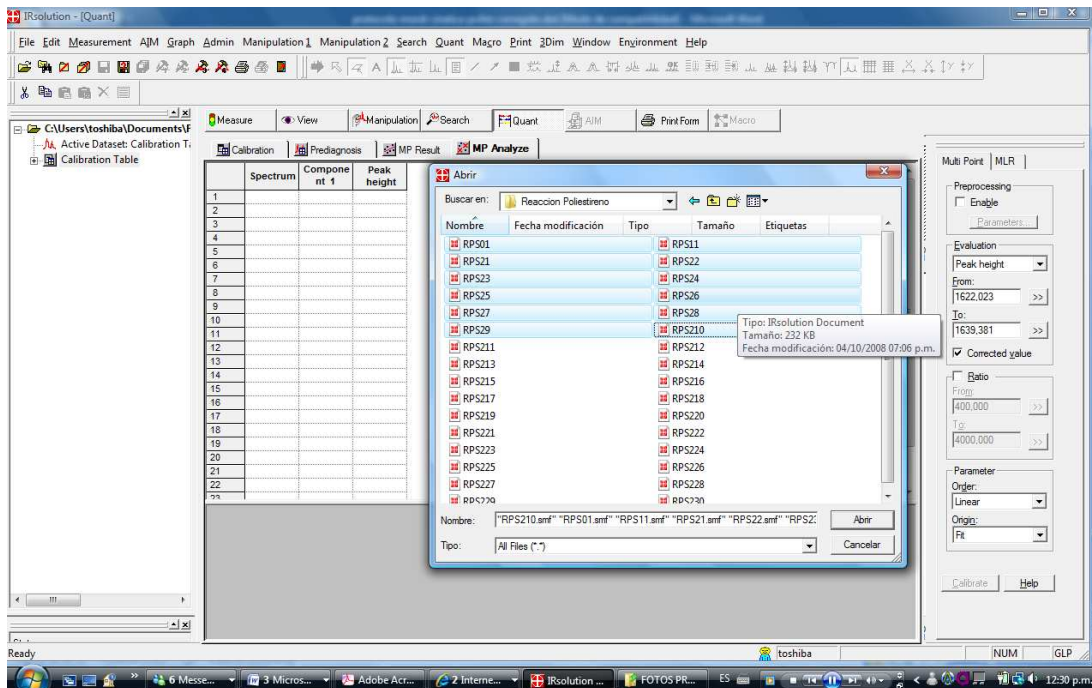


Figura 19. Espectros señalados para incorporación en la tabla de calibración.

4. Escoger una cantidad moderada de espectros y abrirlos para que el IRolution los incorpore en la tabla de [MP Analyze].

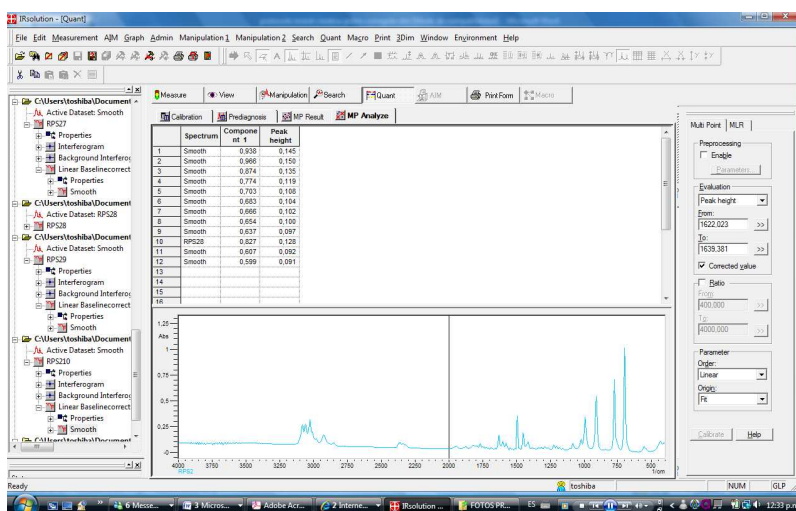


Figura 20. Espectros incorporados en la tabla de calibración con los resultados de la cuantificación.

5. Observar el resultado de la cuantificación; en esta ventana se muestra el resultado de las concentraciones de una muestra en particular y la altura de los picos en la reacción de interés que se analiza en el transcurso del monitoreo.

5. APLICACIONES

La espectroscopía en el infrarrojo presenta una amplia gama de aplicaciones en los más diversos campos y se muestra como una importante herramienta analítica en la industria debido a que es una técnica no destructiva, rápida y de fácil ejecución que posibilita determinar varias propiedades tanto cualitativas como cuantitativas a la vez para la misma muestra. Las áreas de aplicación de la presente técnica son muy diversas: Diferentes áreas del sector industrial, plásticos, farmacéutica, petroquímicas, criminología etc.

5.1 CUALITATIVAS

El análisis cualitativo (IR) infrarrojo se realiza con el fin de identificar grupos funcionales y para la comparación de espectros de absorción de sustancias desconocidas y poder así realizar un estudio cinético.

Las principales aplicaciones del análisis cualitativo en el IR son las siguientes:

- Caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos
- Caracterización de un compuesto nuevo y comparación con uno de referencia ó búsqueda por medio de bibliotecas espectrales en el equipo FTIR.
- Presencia o no de un determinado compuesto, en un mezcla o en una muestra pura.
- Seguimiento de la evolución de una síntesis (analiza comportamiento de los distintos compuestos de la reacción y permite identificar los compuestos formados).

5.2. CUANTITATIVAS

El análisis cuantitativo de sustancias químicas es un aspecto importante del FTIR y se usa principalmente para valorar la concentración de un componente o una propiedad.

Para llevar a cabo el análisis cuantitativo es necesario contar con un conjunto de muestras, mínimo 10, con concentraciones estándar medidas en los laboratorios por métodos comunes; es importante que estas medidas sean de alta exactitud pues de ellas depende la efectividad del método de cuantificación. Adicionalmente el rango de concentración de las muestras estándar debe abarcar todas las posibles concentraciones de la muestra desconocida.

BIBLIOGRAFIA.

- [1]. SKOOG Douglas A., HOLLER F. James, NIEMAN Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. 5a ed. Madrid España. 2001. págs. 864-875.
- [2]. SMITH, A. L., Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem Solving in Chemical Analysis, Wiley, New York, Vol 54, 1979.
- [3]. K. A. Rubinson and J. F. Rubinson Análisis instrumental, Prentice Hall, Madrid, 2001.
- [4]. G. Schwedt, The essential guide to analytical chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [5]. SANCHES, Ronald; CACUA, Karen. Protocolo de operación y funcionamiento de un equipo de infrarrojo y estudio de mercado del servicio de extensión. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. P. 24.
- [6]. Norma ASTM E1252: Standard Practice For General Techniques For Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
- [7]. Norma ASTM E1655: Standard Practices For Infrared Multivariate Quantitative Analysis.

[8]. .HOURSTON Douglas J, Franz U. TMXDI-Based poly (Ether Urethane) /Polystyrene, Interpenetrating Polymer Networks. Great Britain. Vol 39, 1998; págs 3311-3320.