

**ESTUDIO ELEMENTAL DE POLÍMEROS MEDIANTE LA TÉCNICA
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

**SERGIO ANDRES JAIMES BECERRA
SOL ESMERALDA CASTELLANOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**ESTUDIO ELEMENTAL DE POLÍMEROS MEDIANTE LA TÉCNICA
ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)**

**SERGIO ANDRES JAIMES BECERRA
SOL ESMERALDA CASTELLANOS**

Trabajo de Grado como requisito para optar al título de Químico

**DIRECTOR
ENRIQUE MEJÍA, Químico, Ph D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar nuestros estudios de pregrado no nos queda más que agradecer a todas las personas que directa o indirectamente han colaborado para que se cumpliera a cabalidad nuestra formación.

Hoy damos gracias a nuestros padres y hermanos; quienes con gran esfuerzo han contribuido en gran medida durante esos largos días de estudio y su apoyo incondicional en momentos de dudas y abatimiento.

A los Doctores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo por su guía, paciencia y oportunas correcciones y al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM).

Al profesor José Carlos Gutiérrez, quien con su amplio conocimiento y su gran ingenio contribuyó a que la investigación realizada diera sus frutos.

Damos gracias personales a nuestra familia en general por las esperanzas depositadas en nosotros, por sus deseos de superación y sus palabras de aliento, que fueron recibidas como bálsamo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO DE REFERENCIAS	17
1.1 MARCO TEÓRICO	17
1.1.1 Descripción del láser iónico.	17
1.1.1.1 Inversión de la población.	17
1.1.1.2 Emisión estimulada	18
1.1.1.3 Funcionamiento del láser Nd:YAG como medio activo	18
1.1.2 Espectroscopia de emisión atómica.	19
1.1.3 Interacción láser-materia.	20
1.1.3.1 Plasma generado en LIBS.	22
1.1.3.2 Equilibrio termodinámico local	24
1.1.4 Determinación de la relación estequiometria.	25
1.1.5 Polímeros	26
1.1.5.1 Composición y estructura	26
1.1.5.2 Aditivos agregados a polímeros	28
1.2 MARCO DE ANTECEDENTES	31
2. METODOLOGÍA	36
2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS	36
2.2 EQUIPOS Y MONTAJES	38
2.2.1 Láser de Nd:YAG.	38
2.2.2 Contenedor de la muestra.	39
2.2.3 Espectrógrafo.	39
2.2.4 Detector.	40

2.3 TRATAMIENTO DE ESPECTROS LIBS	40
2.3.1 Análisis cualitativo.	41
2.3.2 Determinación de la temperatura del plasma.	41
2.3.3 Determinación de la relación estequiométrica.	42
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
3.1 ESPECTROS LIBS	43
3.1.1 Optimización de señales.	43
3.2 ANÁLISIS CUALITATIVO	44
3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO	46
3.3.1 Determinación de la temperatura del plasma.	46
3.3.2 Cálculo de la relación estequiométrica C/H.	48
5. CONCLUSIONES	52
6. RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS	54
ANEXOS	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de inversión en la población	17
Figura 2. Niveles de Energía para el Nd^{+3} .	19
Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia.	22
Figura 4. Esquema de la evolución temporal de un plasma LIBS	23
Figura 5. Comportamiento Temporal de la Temperatura del plasma en el aire.	24
Figura 6: Montaje LIBS para polímeros sólidos. (L) Láser Nd: YAG; (M) Espectrógrafo; (F) Detector; (G) Portamuestra; (H, I, J) Sistema óptico.	38
Figura 7. Espectro del PMMA 1 - seguimiento de la señal del C.	43
Figura 8. Espectros LIBS de Cauchos en el intervalo espectral entre 250-660nm	44
Figura 9. Espectro LIBS del Caucho (P)	47

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Caucho, PMMA, PS: Estructura, propiedades y usos.	27
Tabla 2: Polímeros comerciales	36
Tabla 3: Especificaciones del detector ICCD (Andor iStar).	40
Tabla 4. Elementos encontrados con LIBS.	46
Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión H_{β} y H_{α} .	47
Tabla 6. Temperatura del plasma calculado para PS (P), PMMA (P) y Caucho (P).	48
Tabla 7. Valores I_C , $I_{H_{\beta}}$, $I_{H_{\alpha}}$ experimentales, constantes k_t y relación estequiométrica C/H para los polímeros no formulados	49
Tabla 8. Relación estequiométrica C/H, caucho comercial.	50
Tabla 9. Relación estequiométrica C/H, PMMA comercial.	50
Tabla 10. Relación estequiométrica C/H, PS comercial.	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectros Polimetil Metacrilato (PMMA)	58
Anexo B. Espectros PMMA - Ventana 250	59
Anexo C. Espectro PMMA (P)- Ventana 250	60
Anexo D. Espectro PMMA 1 – Ventana 250	61
Anexo E. Espectro PMMA 2 – Ventana 250	62
Anexo F. Espectro PMMA 3 – Ventana 250	63
Anexo G. Espectros Poliestireno (PS)	64
Anexo H. Espectros PS - Ventana 250	65
Anexo I. Espectro PS (P) – Ventana 250.	66
Anexo J. Espectro PS 1 – Ventana 250.	67
Anexo K. Espectro PS 2 – Ventana 250	68
Anexo L. Espectro PS 3 – Ventana 250	69

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO ELEMENTAL DE POLÍMEROS MEDIANTE LA TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)*

AUTORES: Castellanos Jerez, Sol
Jaimes Becerra, Sergio; Mejía, Enrique**.

PALABRAS CLAVES: *Polímeros, LIBS, temperatura del plasma, relación estequiométrica.*

Los polímeros son los materiales que en las últimas décadas se han convertido en la mayor contribución en el desarrollo tecnológico de la humanidad, sus usos van desde utensilios de cocina hasta aplicaciones en el sector espacial. Con frecuencia los polímeros son modificados con aditivos que le proporcionan diferentes propiedades físicas y mecánicas: coloración, rigidez, resistencia al calor, al ambiente, entre otras. Esta gran variedad de elementos permite que el análisis de la composición química sea una herramienta muy importante en la discriminación y clasificación de materiales. En este orden de ideas, la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS), técnica basada en el análisis del espectro de emisión del plasma producido por la interacción de un láser de alta intensidad con la muestra, es empleada en esta investigación, realizando un análisis cualitativo de una serie de polímeros (caucho, poliestireno, polimetil metacrilato) no formulados y de diferentes presentaciones comerciales, evidenciando la presencia de C, Fe, Ti, Ca, V elementos relacionados con algunos aditivos utilizados en la fabricación.

Asumiendo la condición LTE (equilibrio termodinámico local) se logró calcular la temperatura del plasma, empleando las intensidades de las líneas de emisión H α y H β del hidrógeno junto con una serie de parámetros espectroscópicos, se obtuvo un valor promedio de 7151.26 K. Las temperaturas calculadas se emplearon en la cuantificación de la relación estequiométrica C/H para cada polímero. Los datos obtenidos permitieron demostrar que la técnica LIBS puede ser empleada en el análisis elemental cualitativo y cuantitativo de polímeros.

* Tesis de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director PhD. Enrique Mejía Ospina

ABSTRACT

TITLE: ELEMENTARY STUDY OF POLYMERS BY PLASMA SPECTROSCOPY TECHNIQUE FOR LASER INDUCED (LIBS)*

AUTHORS: Castellanos Jerez, Sol
Jaimes Becerra, Sergio Mejia, Enrique**

KEYWORDS: Polymers, LIBS, the plasma temperature, stoichiometric ratio.

Polymers are materials that in recent decades have become the major contribution to the technological development of humanity, its uses range from kitchen utensils to applications in space. Polymers are often modified with additives that provide different physical and mechanical properties: color, stiffness, heat resistance, the environment, among others. This great variety of elements allows the analysis of chemical composition is an important tool in the discrimination and classification of materials. In this vein, the spectroscopy of laser induced plasma (LIBS) technique based on the analysis of the emission spectrum of plasma produced by the interaction of a high-intensity laser with the sample, is used in this research, making a qualitative analysis of a series of polymers (rubber, polystyrene, polymethyl methacrylate) pure and different commercial presentations, demonstrating the presence of C, Fe, Ti, Ca, V elements associated with some additives used in manufacturing.

Assuming the condition of LTE (local thermodynamic equilibrium) is achieved by calculating the temperature of the plasma, using the intensities of the emission lines H α and H β of hydrogen with a series of spectroscopic parameters, we obtained an average value of 7151.26 K. The calculated temperatures were used in the quantification of the stoichiometric ratio C / H for each polymer. The data obtained allowed to demonstrate that LIBS technique can be used in qualitative and quantitative elemental analysis of polymers.

* Thesis

** Faculty of Science, School of Chemistry, Director PhD. Enrique Mejia Ospina

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales orgánicos compuestos principalmente de carbono e hidrógeno. El uso de polímeros ha transformado campos como el médico, industrial, alimenticio, agropecuario, entre muchos otros.

La ciencia de los polímeros enfrenta importantes retos en cuanto a la búsqueda de materiales cuyas propiedades finales permitan obtener un producto de acuerdo a la necesidad requerida, es por esto que en su fabricación se añaden varios aditivos con el fin de alterar su resistencia mecánica (Al, Fe, Mg), coloración (Ti, Cr, Mn), propiedades de ignición (S, Sb, Ba), flujo (P), resistencia al ambiente (Si, Mo, S), etc. [Seymour R, Ed 1995; Díaz et al, 2009]

La gran variedad de aditivos junto con las diferencias estructurales de los polímeros, se han utilizado como medio de discriminación. Técnicas espectroscópicas como FT-IR, UV-VIS, RMN se han empleado en este tipo de investigaciones [Seymour R. Ed 1995], metodologías cuantitativas y seguras; sin embargo con sensibilidad limitada para ciertos elementos, requiriendo además preparación previa de la muestra que generalmente es destructiva y que conlleva un tiempo prolongado de análisis.

La técnica LIBS está basada en el análisis de las líneas de emisión de un plasma inducido por láser, esta técnica combina la generación de un plasma con un láser y la espectroscopia de emisión atómica. LIBS permite analizar muestras de todo tipo en cualquier estado de agregación (sólidas, líquidas, gaseosas), además presenta una serie de ventajas siendo las más llamativas la no preparación de la muestra lo cual disminuye posibles riesgos de contaminación. Otra ventaja muy importante en esta metodología es que los tiempos de análisis son relativamente

cortos. Algunos equipos LIBS permiten, gracias a la fibra óptica y a una serie de lentes, realizar análisis en lugares que con técnicas convencionales el acceso es limitado: análisis de materiales peligrosos y explosivos, estudio de planetas, etc. [Miziolek, Ed 2006]

La idea principal del uso de LIBS como técnica de identificación y caracterización de polímeros es que cada uno posee un espectro LIBS único en función de su composición química, muestras de poliestireno de alta densidad (HDPE), polivinilcloruro (PVC), Polipropileno (PP), entre otros, han sido estudiados empleando esta técnica aplicada en diferentes sectores: medico [Godoi Q. et al, 2009], ambiental [Gondal M. et al, 1997], explosivos [Díaz D. et al, 2009].

El presente trabajo muestra el análisis elemental realizado a una serie de polímeros de gran importancia comercial: poliestireno (PS), polimetil metacrilato (PMMA) y caucho empleando la técnica LIBS. El análisis cualitativo realizado a todas las muestras permitió analizar la composición química de los polímeros tanto no formulados como algunas muestras comerciales.

Contribuyendo al desarrollo de nuevas metodologías en el análisis cuantitativo de componentes presentes en diferentes polímeros, se determinó la relación estequiométrica C/H y adicionalmente con el fin de analizar las características del plasma, se calculó su temperatura, valor necesario para realizar los cálculos respectivos referentes a relación estequiométrica.

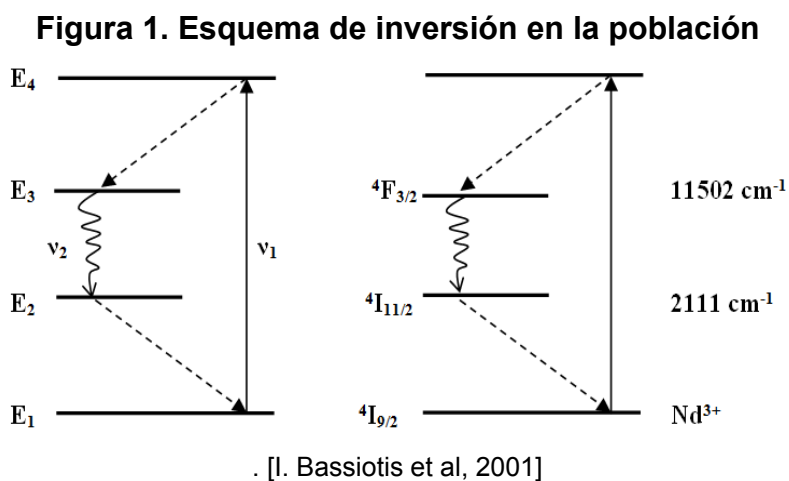
1. MARCO DE REFERENCIAS

1.1 MARCO TEÓRICO

1.1.1 Descripción del láser iónico.

El láser es el resultado de la mezcla de los fenómenos de emisión espontánea y estimulada bajo las condiciones adecuadas para producir la amplificación de la luz, a continuación se describen estas condiciones. [Quanta, Cáp. 3]

1.1.1.1 Inversión de la población. Cuando un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico lo normal es que la población en el estado fundamental sea mayor que la de los estados excitados ($N_i \geq N_j$), donde N_i y N_j son las poblaciones en el estado basal y en uno de los estados excitados respectivamente, en esta situación la absorción predomina sobre la emisión; si por algún medio, se logra aumentar N_j a expensas de N_i , es decir que ($N_j \geq N_i$), situación que se conoce como inversión de población, la emisión estimulada predomina sobre la absorción (**figura 1**).

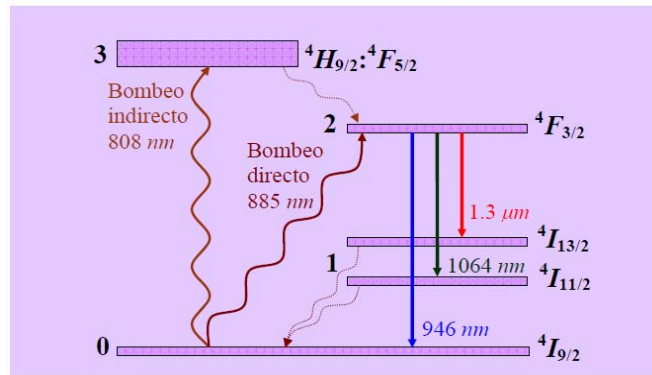


1.1.1.2 Emisión estimulada. Se tiene un átomo, el cual se encuentra en su estado fundamental E_i y un fotón dotado con la energía adecuada, que interacciona con él, cediéndole su energía de manera que el átomo pasa a un estado de mayor energía E_j , el cual tiene una vida media corta, en ausencia de interacciones, el átomo libera su exceso de energía emitiendo un fotón, recuperando su estabilidad en un proceso llamado emisión espontánea. También puede ocurrir, que el átomo en un medio denso interactúe con otros átomos vecinos, transmitiéndole este exceso de energía de colisión.

En otro caso, un fotón puede chocar con un átomo excitado y si la energía del fotón incidente es suficiente, puede ocurrir una ionización del átomo. Otra posibilidad es que por efecto de la colisión el átomo retorne a su estado basal, emitiendo un fotón con igual energía, en fase y en la misma dirección que el fotón incidente, el cual no es absorbido, por lo tanto al final se obtienen dos fotones, a este proceso se le conoce como emisión estimulada, y es la base del funcionamiento del láser [Hecht, 2000].

1.1.1.3 Funcionamiento del láser Nd:YAG como medio activo. El medio activo de un láser Nd:YAG es un granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio. El medio activo es el Nd^{+3} que es bombeado ópticamente con una lámpara flash. Los electrones excitados rápidamente caen al nivel $F_{3/2}$ (nivel superior de la transición láser) donde permanecen un tiempo relativamente largo (cerca de $230\mu\text{s}$), la transición más probable es al estado $I_{11/2}$ emitiendo un fotón de 1064 nm (**figura 2**), los electrones en el estado $I_{11/2}$ pasan rápidamente al estado fundamental por lo tanto el número de electrones en este estado es bajo, entonces se cumple que $N_{F_{3/2}} > N_{I_{11/2}}$ logrando fácilmente la inversión de la población. El láser en sí comprende el medio activo y un resonador que emite un pulso láser cada vez que la lámpara se dispara. [Braun. E, Ed. 1992]

Figura 2. Niveles de Energía para el Nd³⁺.



[FLORES R. E., 2008]

Sin embargo, la duración del pulso puede ser larga casi igual que la duración del flash de la lámpara causando una baja potencia del haz, cuando se adiciona un interruptor (Q-switch) al resonador para cortar el pulso la potencia del pico de salida se aumenta drásticamente.

1.1.2 Espectroscopia de emisión atómica.

La espectroscopia de emisión atómica se basa en el análisis de las señales espectrales emitidas por átomos o iones de un sistema durante el proceso de excitación-relajación.

El espectro obtenido es una representación de la intensidad de la emisión versus la longitud de onda o la energía de la misma. La espectroscopia atómica estudia principalmente las transiciones energéticas por las cuales se emiten fotones en las regiones del UV (ultravioleta) y el VIS (visible) del espectro electromagnético.

El sistema que nos permite analizar y clasificar la radiación es el espectrógrafo el cual consta de un sistema óptico para recolectar y dirigir la radiación hacia la hendidura de entrada. Un sistema de dispersión, se encarga de separar la radiación

en sus diferentes longitudes de onda, luego que la radiación es separada, pasa a un sistema de detección que registra las señales espectrales y su intensidad.

1.1.2.1 *LIBS como técnica de identificación elemental.* Para crear una técnica de análisis elemental basada en el estudio de las emisiones del plasma, se debe tener en cuenta que estas emisiones se darán por transiciones entre los niveles de energía de los átomos o iones que componen la muestra, y que estas transiciones son particulares para cada elemento, este es identificado en esta técnica por medio de sus líneas de emisión características.

Las líneas de emisión de un elemento son diferentes a las de otro, porque las transiciones a nivel atómico también lo son. En un espectro de emisión atómica obtenido por LIBS se pueden observar muchas líneas, lo que permite determinar fácilmente si un elemento está presente en una muestra teniendo en cuenta que la probabilidad de que dos elementos coincidan en tres líneas de emisión es muy baja.

1.1.3 Interacción láser-materia.

Los fenómenos que se presentan al interaccionar una muestra con la radiación láser dependen de las características tanto del láser como de la muestra. Características como:

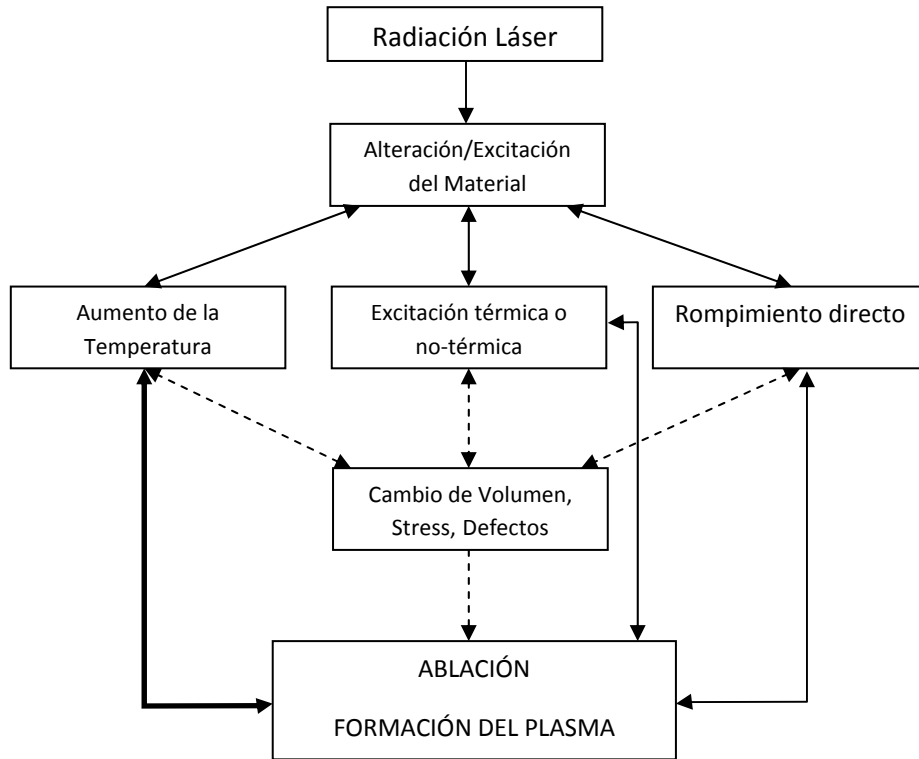
- Longitud de onda del haz.
- Potencia.
- Número de pulsos.
- Ángulo de incidencia.
- Estado de la muestra: sólida, líquida o gaseosa.
- Composición química.
- Estructura interna: es decir la forma como están organizados los átomos.
- Propiedades térmicas y mecánicas de la muestra.

Estos parámetros influyen directamente en si la radiación es absorbida o no por la muestra.

Al enfocar el haz láser sobre la superficie de la muestra ocurre el proceso de ablación; este proceso se puede describir de la siguiente manera: al enfocar el haz láser de alta potencia sobre un área pequeña de la superficie de la muestra esta se calienta instantáneamente y el material es vaporizado, como consecuencia de esto, hay grandes diferencias de presión entre las capas, y el material explota, es decir la cantidad de energía entregada por la radiación láser en un tiempo tan corto no logra ser disipada por la superficie del material entonces las partículas son expulsadas, estas partículas aún tienen mucha energía entonces seguido a la expulsión del material habrán procesos de disociación, excitación, ionización que conducirán a la formación de un plasma. La formación del plasma no puede ser descrita por un solo modelo, se considera que la formación del plasma es la combinación de procesos de evaporación de material, absorción de energía térmica y no térmica, procesos de evaporación de material, procesos de excitación directa de los átomos entre otros. En la figura 3 se muestra un esquema de los procesos que sufre el material al interactuar con el haz del láser hasta la formación de un plasma. [H. Ortiz et al 2005]

El rompimiento directo se refiere a procesos en los cuales la absorción de energía es tan alta que la estructura del material no logra disiparla, y átomos, iones o moléculas son expulsados instantáneamente.

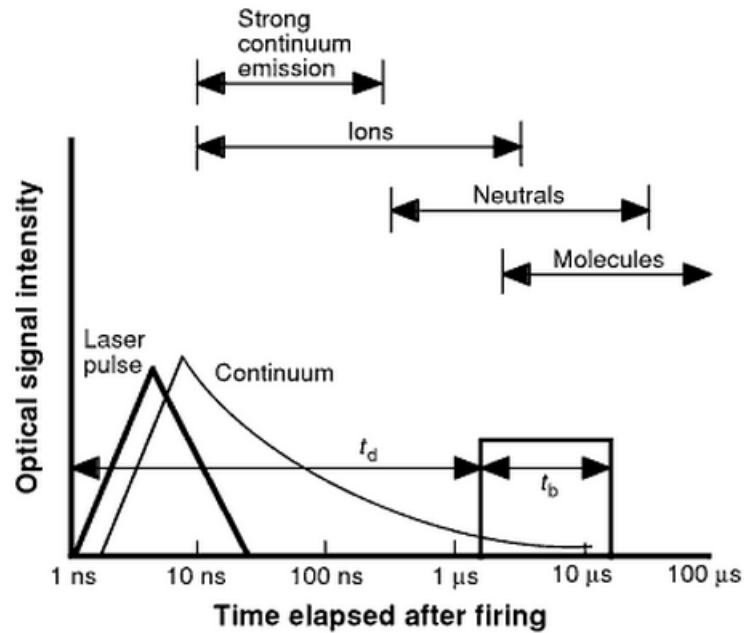
Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia.



[J.O Caceres et al, 2001]

1.1.3.1 Plasma generado en LIBS. El plasma que se genera en LIBS es una mezcla de átomos, iones y electrones libres del material, que es un conjunto eléctricamente neutro. El plasma formado en LIBS es el resultado de la atomización (ablación) de una pequeña parte del material de la superficie de la muestra, causado por la absorción del pulso láser de alta intensidad (en el orden de los GW/ m^2). Este pulso láser es capaz de elevar la temperatura del plasma hasta 10000 – 15000K. Parámetros de importancia en la descripción del plasma son el tiempo de vida, grado de ablación y nivel de ionización, para nombrar los principales. El tiempo de vida del plasma depende de su formación y de los procesos de decaimiento como se puede observar en la **figura 4**. Inmediatamente luego de formado el plasma, comienza su enfriamiento y expansión. Es en esta etapa que los iones y electrones se recombinan para formar elementos neutros que emiten la radiación electromagnética de interés.

Figura 4. Esquema de la evolución temporal de un plasma LIBS



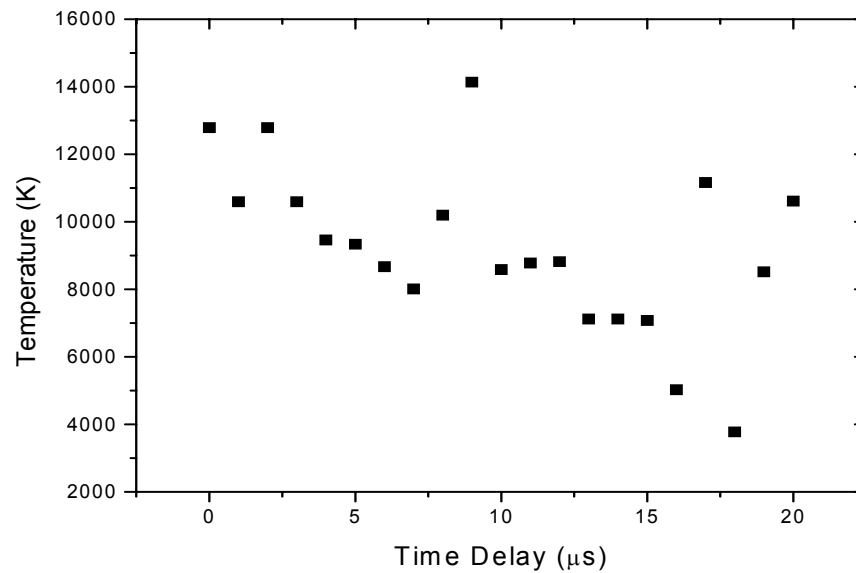
. [A.W. Mizioley, Ed 2008]

La ablación depende de las propiedades físicas y químicas del material y de las propiedades del láser. Dentro de las propiedades que hay que tomar en cuenta para caracterizar este aspecto, están la densidad energética del láser para la evaporación, la longitud de onda del pulso láser y la masa del material. A su vez, el grado de ionización del plasma se refiere a la relación del número de electrones con respecto al de las otras especies químicas presentes (átomos e iones). Según el grado de ionización, se tienen dos tipos de plasmas: los débilmente ionizados (relación de electrones con respecto al de otras especies químicas menos de 10%) y los plasmas altamente ionizados. El plasma formado en LIBS es un plasma débilmente ionizado.

Las temperaturas típicas del plasma como se dijo anteriormente, van hasta decenas de miles de grados Kelvin después de su iniciación. La **figura 5** muestra el comportamiento de la temperatura del plasma generado en aire como una función de tiempo de retardo (t_d). La dependencia temporal conduce a la estrategia

experimental de la utilización de un (t_d) para optimizar las mediciones LIBS, entonces, la señal para el análisis debe ser recogida cuando el plasma se ha enfriado lo suficiente y los parámetros, (t_d) y (t_b) siendo este ultimo el tiempo de recolección de la señal, se hayan optimizado; para finalmente obtener señales más definidas con líneas de emisión atómica mucho más nítidas.

Figura 5. Comportamiento Temporal de la Temperatura del plasma en el aire.



[A.W. Mizioley, Ed. 2008]

1.1.3.2 Equilibrio termodinámico local. Aunque el plasma generado por el láser no presenta una temperatura homogénea, la variación espacial de la temperatura es pequeña en la región donde tienen lugar la mayoría de las líneas de emisión. Por lo tanto, el uso de un valor integrado espacialmente de la temperatura para evaluar la intensidad óptica es un procedimiento razonable. En esta condición los electrones dominan la velocidad de reacción, por lo que la medida de la intensidad de la línea de emisión I_λ de una sola especie se deriva de la ecuación de Boltzmann:

$$I_\lambda = FC_S \frac{A_{ki}g_k}{Z_s(T)} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (1)$$

y una vez linealizada se obtiene:

$$\ln \frac{I_{\lambda}}{A_{ki}g_k} = -\frac{1}{kT} E_k + \ln \frac{C_s F}{Z_s(T)} \quad (2)$$

En donde A_{ki} es el coeficiente de Einstein para emisión espontánea, g_k es el peso estadístico para el nivel superior, E_k es la energía del estado excitado, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, $Z_s(T)$ es la función de partición de las especies, F es un factor experimental y C_s es la concentración de la especie s . Por lo tanto, al utilizar la ecuación 2 y las intensidades de las líneas de emisión determinadas experimentalmente se tiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, el cual al resolverlo para diferentes muestras, nos proporciona la temperatura del plasma. [J. O Caceres et al, 2001]

1.1.4 Determinación de la relación estequiometria.

Suponiendo el equilibrio termodinámico local (LTE) y líneas ópticamente delgadas, las mediciones de la intensidad de las líneas de emisión procedentes del plasma inducido por láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material (ecuación 3) y los coeficientes de las concentraciones atómicas en las especies del plasma. El proceso en cuestión, es en su mayoría no térmico (la vaporización no afecta las propiedades térmicas del producto); por lo tanto, podemos considerar que en nuestras condiciones, la composición elemental del plasma refleja la composición del material analizado, [Estupiñan, H. 2008].

$$\frac{I_C}{I_H} = \frac{k_{t,C} N_C}{k_{t,H} N_H} \quad (3)$$

Sabiendo que:

$$k_i = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\epsilon_0 m c^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/kT}) \quad (4)$$

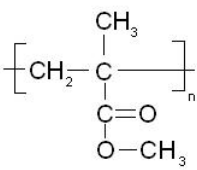
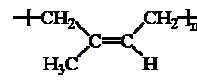
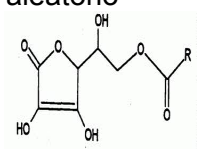
En donde λ_0 es la longitud de onda (en metros) de la línea de emisión, f_{ik} el *oscillator strenght* (adimensional), g_i la degeneración (adimensional) del nivel de energía más bajo, E_k y E_i son las energías (en J) de los niveles superior e inferior de la transición, respectivamente, k es la constante de Boltzmann (en JK^{-1}), T la temperatura absoluta (K), $Z(T)$ la función de partición (adimensional), e la carga elemental (en C), ϵ_0 la permitividad del vacío (FM^{-1}), m la masa de electrones (en kg) y c es la velocidad de la luz en el vacío (en ms^{-1}). I_C y I_H son las integrales de la intensidad de las líneas espectrales emitidas por C e H, respectivamente, en condiciones ópticamente delgadas; N_C y N_H son el número de la densidad de las especies emisoras.


A fin de calcular los coeficientes $k_{t,C}$ y $k_{t,H}$, para determinar la relación estequiométrica de las muestras en estudio es necesario conocer, en primera instancia, la temperatura del plasma. [A.W. Mizioley Ed. 2007].

1.1.5 Polímeros

1.1.5.1 Composición y estructura. Las propiedades de los polímeros no sólo están relacionados con su naturaleza química, sino también con factores tales como la distribución, la naturaleza y cantidades de aditivos, como pueden ser las cargas, refuerzos y plastificantes, por nombrar solo unos cuantos. Estos factores modifican en alguna medida prácticamente todas las propiedades de los polímeros tales como la dureza, la resistencia al desgarrar, la inflamabilidad, la resistencia a la intemperie, la resistencia química, las repuestas biológicas, propiedades eléctricas, rigidez, duración de su flexibilidad, retención de humedad, la confortabilidad, etc. En la **tabla 1**, podemos encontrar las estructuras, propiedades y principales usos de los polímeros empleados para el estudio con la técnica LIBS. [Raimond B. S et al, Ed.1995]

Tabla 1. Caucho, PMMA, PS: Estructura, propiedades y usos.

Nombre	Estructura	Propiedades Típicas	Usos Típicos
Polimetil Metacrilato – PMMA		<p>Polímero vinílico, formado por polimerización vinílica de radicales libres en presencia de peróxido de benzoilo como iniciador. Termoplástico lineal, es sindiotáctico en un 70-75%. Transparente, incoloro, buena resistencia a la intemperie, buena resistencia al impacto, resistente a las disoluciones diluidas de ácidos o bases, fácil de colorear, buenas propiedades mecánicas y térmicas, buena fabricación, resistencia a la abrasión mala comparada con el vidrio.</p>	<p>Disponible en hojas, barras, o tubos por fusión, y en composiciones de moldeo y extrusión; usos en los que no es necesaria la transmisión de luz, como en las tulipas de intermitentes, diales, medallones, mangos de cepillos, bisutería, carteles, lentes, “vidrio” de claraboyas.</p>
Poliisopreno		<p>Debido a su estructura regular, el hule natural es capaz de cristalizarse. El hule natural no es resistente a los aceites, no es particularmente resistente al calor, es atacado por el oxígeno, el ozono y, además, por la luz UV. Su virtud, sin embargo, está en una propiedad muy importante para el hule: alta elasticidad, acompañada por una alta resistencia mecánica y una alta tenacidad.</p>	<p>Adhesivos y cementos: es un hecho interesante del látex-caucho, que es ventajoso porque es fibroso y posee plasticidad, por lo que posee aplicación comercial en los adhesivos y cementos.</p>
Poliisopreno (cis-1,4-poliisopreno)		<p>Su estructura se parece mucho a la del caucho natural; las propiedades son también parecidas a las del caucho natural.</p>	<p>Sustitutivo del caucho natural; seleccionado a menudo por su mayor uniformidad y limpieza.</p>
SBR (Caucho de estireno-butadieno)	<p>Copolímero aleatorio</p> 	<p>Generalmente tiene propiedades ligeramente peores que las del caucho natural.</p>	<p>Bandas de neumáticos de coche, es inferior al caucho en cuanto a su acumulación de calor y resiliencia, y por tanto no se utiliza para neumáticos de camión; correas;</p>

Nombre	Estructura	Propiedades Típicas	Usos Típicos
			productos moldeados, goma, suelos, suelas de zapato, aislamiento de cables, mangueras,
Caucho de butilo (copolímero de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno añadidas para permitir de vulcanización)	Amorfo, isopreno-isómero 1,4 principalmente	Es inerte químicamente, tiene baja permeabilidad gaseosa, alta respuesta visco elástica a los esfuerzos, es menos sensible al envejecimiento por oxidación que la mayor parte de los elastómeros, mejor resistencia al ozono que el caucho natural, buena resistencia a los disolventes.	Alrededor del 60 al 70% se usa para fabricar cámaras de neumáticos.
Poliestireno PS	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 	La polimerización del estireno produce un termoplástico transparente; fácil de colorear; fácil de fabricar; propiedades térmicas y mecánicas normales; buena resistencia a los ácidos, las bases, los agentes oxidantes y reductores; fácil de atacar con disolventes orgánicos; buen aislante eléctrico. El PS cristal es muy estable bajo condiciones oxidativas y para varias aplicaciones no es necesario añadir antioxidantes.	Utilizado para la producción de resinas de intercambio iónico, copolímeros resistentes al calor y al impacto, resinas ABS, etc., espumas, piezas ópticas de plástico, lámparas, utensilios domésticos, juguetes, embalajes, electrodomésticos, mobiliario.

[Raimond B. S et al, Ed.1995]

1.1.5.2 Aditivos agregados a polímeros. Los aditivos son ingredientes funcionales fundamentales de los polímeros y deben usarse siempre que sea posible en las proporciones óptimas para conseguir productos de alta calidad.

- *Catalizadores:* alquil-litio (etil-litio ó butil-litio), VOCl_3 Mercaptotiazoles y sus derivados, Ziegler-Natta haluro de titanio y un trialquilaluminio tetracloruro de titanio/ $(\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Cl})$. 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, Octadecil 3-(3,5-ditert butil -4-hidroxifenil) propionato, fosfitos o fosfonitos, benzotriazol, ftalato de dibutilo, entre otros.

- *Agentes de refuerzo*: incrementan las propiedades estructurales del polímero, tales como dureza, fuerza y retención de estas propiedades a mayor temperatura. Ej.: fibra de vidrio en nylon, polipropileno, entre otros.
- *Fillers*: son materiales particulados cuya función es extender el polímero y reducir su costo. Ej.: CaCO_3 , asbestos (incrementan además la resistencia al calor), BaCO_3 , mica, sulfato de bario, negro de carbón, Óxido de zinc, Carbonato de magnesio, y diversas arcillas.
- *Estabilizantes*: son compuestos que inhiben la degradación del polímero por exposición a la radiación ultravioleta o al oxígeno, o a altas temperaturas durante operaciones de procesamiento. Ej.: óxidos metálicos, Hidróxido sódico o el cloruro de cinc, aceites y plastificante.
- *Retardadores*: ácido salicílico, ácido benzoico, anhídrido ftálico, tricloromelamina, y una gran variedad de sales.
- *Solventes*: Hexano, Benceno/trietilamina, Tetrahidrofurano, alcohol bencílico, dietilenglicol, formamida, tetracloruro de carbono, xileno, tolueno, acetona, dietiléter.
- *Antioxidantes*: (compuestos que capturan radicales libres) se agregan en cauchos sintéticos para evitar la reacción de dobles enlaces en el polímero con O_2 u O_3 , Ej.: aldol-1-naftilamina y acetaldehído-anilina.
- *Pigmentos*: son sólidos finamente divididos que se agregan para colorear plásticos. Si el polímero es transparente le impartirán opacidad. Ej.: TiO_2 , CaCO_3 (también utilizado como filler), carbón Acetaldehído – anilina, Oxido de zinc, Lithopone y un número de tinturas orgánicas.

- *Colorantes*: son compuestos coloreados que se unen a través de fuerzas intermoleculares intensas con grupos polares del polímero o reaccionan para formar enlaces covalentes con grupos funcionales en el polímero.
- *Plastificantes*: son compuestos orgánicos de bajo peso molecular que reducen la rigidez del polímero. Un plastificante forma uniones intermoleculares con las moléculas del polímero separándolas, proveyendo a las cadenas poliméricas de mayor espacio para moverse, dando como resultado una masa más fácilmente deformable. Ftalato de dioctilo, Ftalato de dibutoxietilo, Ftalato de dihexilo, Terfenilo hidrogenado, ftalato de dibutilo.
- *Agentes de curado*: son aditivos cuya función es producir un polímero entrecruzado, termoestable a partir de un polímero inicialmente lineal o ramificado. Un monómero vinílico como el estireno y un iniciador de radicales libres se disuelven en un poliéster insaturado de bajo peso molecular y lo entrecruzan por un mecanismo de adición que involucra a los dobles enlaces del poliéster. Peróxidos orgánicos se usan como agentes de curado para polímeros termoplásticos saturados. Por calentamiento se producen radicales libres que atacan átomos de hidrógeno del polímero, dejando electrones no compartidos en las cadenas, los cuales se combinan para formar entrecruzamientos:
- *Agentes vulcanizantes y de entrecruzamiento*: son compuestos empleados para formar enlaces cruzados, el método más antiguo de vulcanización con sulfuro parece producirse en parte por vía iónica formando un ion intermedio sulfonio por adición a un enlace doble, de forma que este ion toma un ion hidruro o cede un protón, formando cationes nuevos para la propagación en cadena. Azufre, (1,1-di-t-butil peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano; peróxido de dicumilo; 1,4-bis(t-butilperoxi isopropil)benceno) y coagentes, tales como trialilcianuro, etilen glicol dimetacrilato, difurfural aldazina y divinil benceno.

- *Agentes para producir espumas*: son compuestos que generan un gas para producir la espuma, por ejemplo, agua en el caso de diisocianatos, generando CO₂. Este método no se utiliza en la práctica debido a los costos del diisocianato y a la dificultad de controlar la estructura de la espuma. Tradicionalmente se utilizó CCl₃F, pero este compuesto representa una amenaza para la capa de ozono atmosférico. En la manufactura de la espuma de poliestireno se agrega pentano o hexano como agente formados de la espuma (Usos: vasos, heladeras portátiles y para empaque).
- *Retardadores de llama*: los polímeros son mezclados con retardadores de llama para reducir su inflamabilidad. Estos compuestos contienen altas proporciones de cloro o bromo. Pueden ser compuestos que simplemente se mezclan con el polímero, por ejemplo, decabromodifeniléter o pueden ser monómeros reactivos que pasan a formar parte del polímero. Este es el caso del tetrabromobisfenol A (en resinas epoxi) o anhídrido ftálico tetrabromado en poliésteres.
- *Biocidas*: son compuestos de cobre, estaño y mercurio para inhibir el crecimiento de hongos en polímeros expuestos a ambientes cálidos y húmedos (cortinas de duchas).

1.2 MARCO DE ANTECEDENTES

La espectroscopia de plasma inducido por láser LIBS, ha demostrado a través del tiempo su gran eficacia para el análisis químico cualitativo y cuantitativo de varios tipos de muestras en cualquier estado de agregación; sólidas [Jaimes M. et al, 2005], líquidas [Villabona J. et al 2006] o gaseosas [Windom B.C. et al, 2006]. Aunque en un principio el uso de esta técnica se limitó a estudios en física óptica desde el descubrimiento del láser de rubí en 1962. A principios de la década de

los 80 se desarrollaron nuevas investigaciones en donde la técnica LIBS era ampliamente utilizada en diferentes campos: geológico [Rosenwasser S. et al 2001], médico y ambiental, [A.W Miziolek et al (Ed.s), 2008] entre otras aplicaciones [Michel P.M, 2010].

La extensión de esta técnica en el análisis elemental de muestras orgánicas y biológicas es una alternativa importante que proporciona ventajas significativas comparadas con otras técnicas espectroscópicas [Heuser D. et al, 2004]. En muestras orgánicas complejas como los asfáltenos, Martínez C. et al, (2010), emplearon la técnica LIBS con el fin de analizar su composición elemental haciendo uso de la temperatura del plasma calculada por el método gráfico de Boltzman y así obtener la relación estequiométrica de algunos elementos presentes, de la misma manera Estupiñan H. et al, (2009), utilizando la temperatura del plasma lograron realizar un análisis estequiométrico del óxido de titanio presente en la superficie del Ti6Al4V anodizado electrolíticamente.

En el siglo presente los polímeros son los materiales orgánicos más utilizados a nivel mundial, sus usos van desde juguetes, envases de bebidas, tubos de plomería, entre muchos otros. Las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros depende de su composición así como de su estructura molecular, actualmente estas propiedades se potencializan desde su fabricación añadiendo aditivos como Al, Fe, Mg, Si, Mo, etc., [Martínez E. et al 2001].

Habitualmente, para el análisis y caracterización de polímeros, se emplean diferentes técnicas. La mayoría de los monómeros y polímeros pueden identificarse mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) en la que la energía, en el intervalo de longitudes de onda de 1 a 50 μm , está asociada con el espectro de vibración y rotación de las moléculas del polímero. Los espectros IR de los polímeros son suficientemente característicos para ser utilizados como patrón comparativo. Pastor, J en 2003 empleó micro - espectroscopia infrarroja (micro –

FT-IR) en el análisis de algunos polímeros. La espectroscopia de ultravioleta (UV-Visible) es de menor aplicación en la caracterización de los polímeros que la de infrarrojo, pero es de utilidad en la detección de aromáticos, como el poliestireno, y de aditivos apropiados, como los antioxidantes, los cuales muestran una absorción característica en la zona ultravioleta. [Raimond B, Ed 1995]

Mientras que la espectroscopia IR es de gran utilidad en la identificación de polímeros, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es más útil para la determinación de la estructura de los polímeros. Los protones de los núcleos de los átomos de hidrógeno de un polímero tiene una orientación arbitraria, pero en un campo magnético fuerte tienen tendencia a orientarse, es decir, a alinearse con el campo aplicado o contra él. La absorción de energía a distintas frecuencias viene influenciada por los electrones próximos.

Estas técnicas espectroscópicas mencionadas anteriormente, empleadas en la caracterización de polímeros presentan algunas limitaciones en la resolución, en algunos casos es necesario preparar la muestra para que se adapte al equipo, además su uso en diferentes escenarios de análisis es limitado. El estudio de polímeros sólidos empleando FT-IR, UV-Visible, y RMN tiene intrínsecamente un problema, ya que el volumen de la materia analizada es muy bajo y empleando estas técnicas clásicas solo pueden observarse algunas modificaciones realizadas en los procesos de polimerización; como aditivos, impurezas, etc.

La gran variedad de aditivos presentes en los polímeros facilita el proceso de identificación, ya que cada material posee un espectro LIBS único en función de su composición química. El rápido tiempo de análisis así como la no preparación de la muestra y la fácil manipulación de la misma, en este caso, de polímeros, hacen de LIBS una técnica con múltiples ventajas comparada con algunos métodos espectroscópicos de análisis.

En 2009 Díaz D. logró identificar y caracterizar cinco polímeros empleando LIBS, los cuales son usados como cubiertas en la fabricación de artefactos explosivos; entre los polímeros se encontraban el Cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PEP), poliestireno (PS), el equipo empleado operó con un láser Nd:YAG a la longitud de 1064 nm, se escogieron ventanas espectrales en 255 nm y 656 nm con el fin de obtener emisiones características del carbono e hidrógeno, sin embargo la primera arrojó mejores resultados ya que se observaron líneas de muchos elementos que son usados como aditivos de polímeros. Los espectros obtenidos en la ventana 255 nm se promediaron y utilizando el coeficiente de correlación lineal se lograron identificar todos los polímeros al ser comparados con una base de datos previamente construida. Un estudio similar lo realizó Gondal M. et al, (2007), en donde logró identificar a través de LIBS diferentes residuos plásticos que afectaban de forma negativa el medio ambiente, allí se usó el cociente de intensidad (C/H) de las líneas de emisión características para el carbono e hidrógeno, logrando identificar polímeros como el polietileno de baja densidad (LDPE) y el Tereftalado de polietileno (PET), demostrando el potencial que tiene la técnica LIBS para intervenir en procesos de reciclaje y manejo de residuos.

Otros estudios en LIBS implementados en polímeros se han encaminado a mejorar la detección de líneas espectrales presentes en diferentes materiales, como lo muestra J. Jasik et al, (2009) quien empleó la región espectral ultravioleta de vacío (UV-V, $\lambda < 200$ nm) para la detección de trazas de azufre y zinc en polietileno (PE), dado que en esta región no aparecen bandas moleculares que puedan solapar algunas líneas de emisión.

Aunque la técnica no varíe de un análisis a otro, las condiciones de esta dependerán del tipo de muestra y el tipo de análisis elemental a realizar, muestra de ello es la determinación de Ba, Cd, Cr y Pb en juguetes que realizaron Godoy Q. et al, 2009, los cuales son considerados tóxicos por ingestión o contacto en

pequeñas cantidades, aquí se empleó un láser Nd: YAG a 1064 nm. Se destacó la capacidad de LIBS para el análisis de Pb en la superficie de un juguete pintado. Así se concluyó que la espectroscopia de plasma inducido por láser puede ser una poderosa herramienta analítica para la identificación de metales en capas de pintura de algunos juguetes discriminando la tinta y la composición del polímero.

2. METODOLOGÍA

2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Este estudio mostró la capacidad de la técnica LIBS en el análisis espectroscópico de polímeros. Se realizó un análisis elemental empleando LIBS para un grupo de 12 polímeros distribuidos así: 3 muestras puras, Caucho, polimetil metacrilato (PMMA) y poliestireno (PS), proporcionadas por el laboratorio de química industrial de la Universidad Industrial de Santander y se adquirieron tres muestras de cada polímero provenientes de diferentes productos comerciales de fácil adquisición, para un total de 9 polímeros comerciales, como se observa en la **tabla 2**.

Tabla 2: Polímeros comerciales

	Luces de carros	PMMA 1
	Recipientes	PMMA 2
	Recipientes	PMMA 3

	Icopor	PS 1
	Caja CD	PS 2
	Recipiente	PS 3
	Tapones	Caucho 1
	Empaques	Caucho 2
	Zapatos, Empaques	Caucho 3

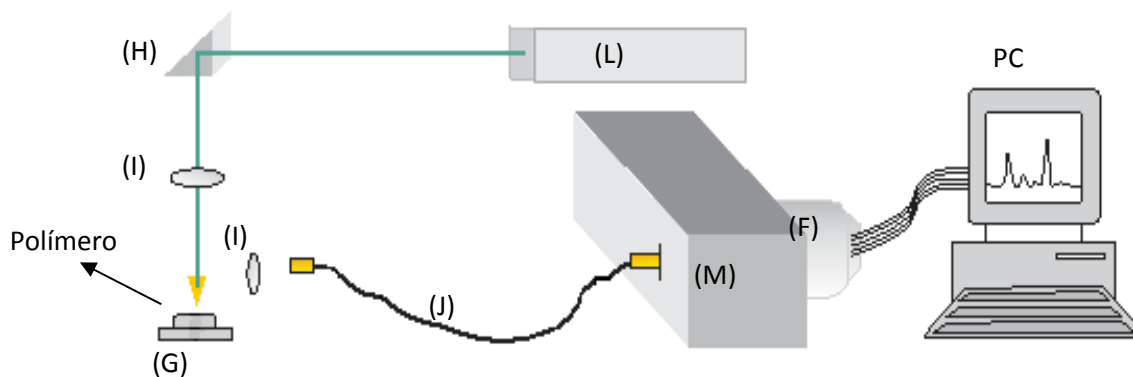
De cada polímero, tanto comercial como no formulado, se extrajo una fracción de muestra de aproximadamente 0.3 cm de espesor y un diámetro de 3 cm; estas dimensiones se mantuvieron constantes con el fin de asegurar que algunos

parámetros ópticos no cambiaran y así poder asegurar que la información suministrada fuera obtenida de la misma región del plasma.

2.2 EQUIPOS Y MONTAJES

Los componentes de un equipo LIBS dependen de una serie de factores que se deben considerar: (1) El tipo y número de elementos que se deseen analizar, (2) composición y naturaleza de la muestra, (3) tipo de análisis (cualitativo/cuantitativo) y (4) estado de la muestra (liquida, solida o gaseosa). Una vez analizadas estos parámetros se procedió a utilizar el montaje experimental que se observa en la **figura 6**, el cual permitió el análisis elemental de todos los polímeros.

Figura 6: Montaje LIBS para polímeros sólidos. (L) Láser Nd: YAG; (M) Espectrógrafo; (F) Detector; (G) Portamuestra; (H, I, J) Sistema óptico.



2.2.1 Láser de Nd:YAG.

Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG (Quanta Ray, Spectra Physics, Indi), operado con la longitud de onda fundamental 1064 nm. La energía por pulso fue 120 mJ, con un ancho temporal de 8 ns.

El láser se enfocó sobre las muestras utilizando un lente de cuarzo de 25.4 mm de diámetro, con distancia focal de 10 cm, montado sobre un banco óptico el cual permitía ajustar la distancia vertical y horizontal.

2.2.2 Contenedor de la muestra.

El contenedor donde se depositan las muestras está provisto de un tornillo al cual se ajustó la fracción de la muestra sólida, permitiendo que el haz láser incidiera en la superficie frontal.

Acoplado a este tornillo se encuentra un motor paso a paso que permitió la rotación manual de las muestras sobre el mismo plano horizontal para así lograr que cada disparo láser incidiera en una nueva zona, protegiendo a la muestra de cualquier fragmentación y ampliando el rango de reproducibilidad del experimento.

La radiación emitida por el plasma se capturó y enfocó por medio de un lente de cuarzo de 25.4 mm de diámetro ubicado a 7 cm de la chispa del plasma, este lente guió la radiación a una fibra óptica ubicada a 12 cm de este, para conducirla finalmente a la hendidura de entrada del espectrógrafo.

2.2.3 Espectrógrafo.

Es el sistema a través del cual se obtiene la información espectral. El espectrógrafo empleado en este estudio fue el SHAMROCK SR-500i con distancia focal de 50 cm, el cual cuenta con un sistema de tres rejillas: rejilla(1) 300 l/mm con un blaze 500, rejilla(2) 1200 l/mm con un blaze 500 y la rejilla(3) 2400 l/mm con un blaze 250. La adquisición de los espectros se obtuvieron por ventanas espectrales cada una de 40 nm. Una vez la radiación se resuelve espectralmente, la señal es transmitida al detector.

2.2.4 Detector.

La señal se transmitió a una cámara ICCD Andor iStar, cuyas especificaciones se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Especificaciones del detector ICCD (Andor iStar).

CCD de píxeles	1024 x 256
Tamaño del Pixel (μm)	26
Area Activa (mm)	18 x 6.7
Temperatura mínima CCD	- 35° C
Interfaz para PC	PCI

La ICCD cuenta con un sistema de temporización que permitió ajustar el $t_d = 2 \mu\text{s}$ y $t_b = 5 \mu\text{s}$, valores que fueron determinados utilizando los parámetros vistos en la sección 1.1.3.1 y se trabajó en modo accumulate, el cual permitió acumular cinco pulsos ya que de esta manera se generaban espectros con líneas de emisión más definidas y con mayor relación señal/ruido.

2.3 TRATAMIENTO DE ESPECTROS LIBS

Para asignar las líneas de emisión a cada elemento, primero se realizó una calibración de las longitudes de onda con la línea H_α del hidrógeno (656.28 nm), ya que estaba presente en todos los espectros por tratarse de muestras con matrices poliméricas.

Cada espectro fue corregido con el valor hallado, en todos los casos se encontró un corrimiento de aproximadamente 0.35nm, valor que fue restado a todas las longitudes de onda experimentales permitiendo asignar las líneas de emisión características de los elementos presentes en las muestras.

2.3.1 Análisis cualitativo.

En un análisis preliminar a cada muestra, se utilizó la rejilla 300 l/mm del espectrógrafo con el fin de abarcar un mayor rango espectral por ventana y cubrir rápidamente todo el rango espectral. Una vez analizadas cada una de las ventanas espectrales, se procedió a realizar nuevamente la adquisición de espectros con la rejilla 1200 l/mm, que ofrecía una mayor resolución de las líneas de interés.

La adquisición de espectros se llevó a cabo en un intervalo de 250-650 nm, variando la ventana espectral 25 nm, cada ventana comprende un rango de 40 nm, así para cada muestra se tienen un total de 21 espectros.

Cada uno de los espectros obtenidos fue tratado de la siguiente manera:

- Se restó el ruido de fondo.
- Se calibró el espectro teniendo en cuenta la corrección de la línea H_{α} (656.28 nm), y una vez asignadas las líneas de emisión experimentales se procede a compararlas con los valores reportados en la base de datos de espectroscopia atómica NITS.
- Para cada uno de los espectros, se calculó el área bajo la curva de los picos correspondientes al C (247.8 nm), H_{α} (656.28 nm), H_{β} (486.13 nm); valores necesarios para obtener la temperatura del plasma y realizar el cálculo de la relación estequiométrica C/H.

2.3.2 Determinación de la temperatura del plasma.

Asumiendo la hipótesis LTE descrita anteriormente en la sección **1.1.3.2**, la temperatura del plasma puede ser calculada utilizando el valor de las intensidades de una serie de líneas espectrales originadas en varios niveles excitados de un mismo elemento y estado de ionización.

En el análisis de polímeros, se utilizaron las intensidades de las líneas de emisión H_{α} y H_{β} del hidrógeno presentes en todas las muestras, posteriormente estas mediciones junto con la ecuación 4 permitieron obtener un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que al desarrollarlo se logró determinar el valor de la temperatura del plasma.

2.3.3 Determinación de la relación estequiométrica.

Algunas características de la técnica LIBS influyen el análisis cuantitativo de las muestras, por esta razón se debe asumir implícita o explícitamente, para cualquier análisis que:

- La composición del volumen del plasma observado representa la composición de la muestra.
- El sistema se encuentra en equilibrio termodinámico local.
- Las líneas espectrales son ópticamente delgadas.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, las líneas de emisión procedentes del plasma inducido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental de un material y las relaciones de las concentraciones atómicas de las especies presentes en el plasma.

Para todos los polímeros tanto comerciales como no formulados se determinó la relación estequiométrica C/H empleando las líneas de emisión C (247,8 nm) y H_{β} (486.13 nm) en la serie de poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA) y en el caso de los cauchos se utilizó la línea H_{α} (656.28 nm) puesto que mostraba una mejor resolución del pico.

Una vez conocida la temperatura del plasma, especificada anteriormente, se procedió a calcular los coeficientes $k_{t,C}$ y $k_{t,H}$ (ecuación 4) para finalmente poder calcular la relación estequiométrica C/H (ecuación 3).

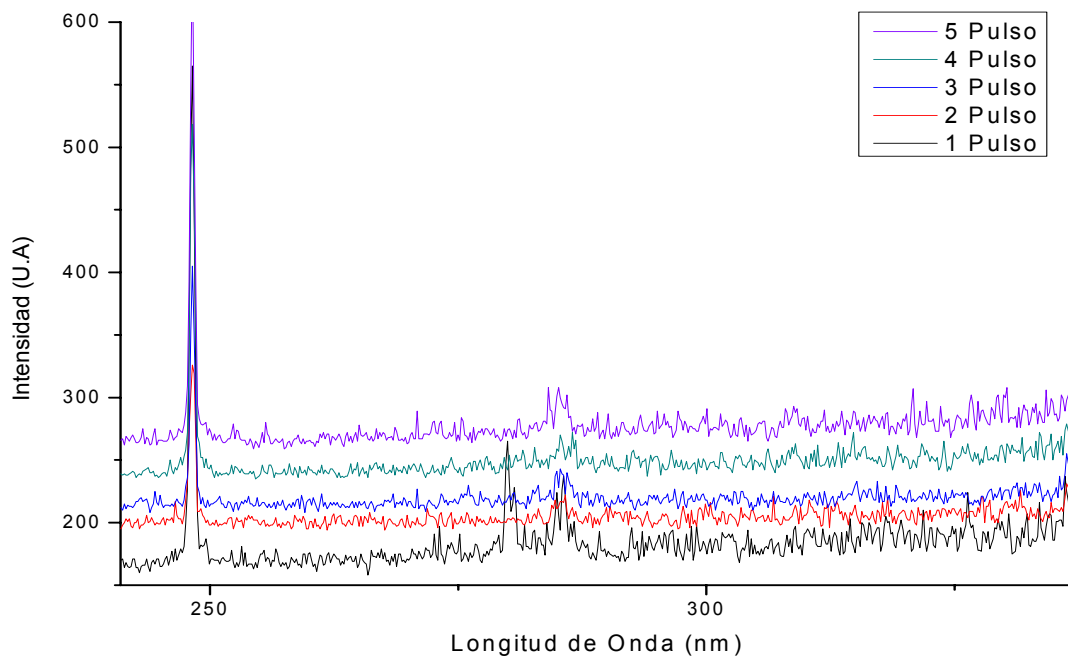
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 ESPECTROS LIBS

3.1.1 Optimización de señales.

En la **Figura 7**, se observa el seguimiento de la línea de carbono en la ventana espectral 250 nm para el PMMA 1, donde se destaca el aumento de la señal y la disminución del ruido de fondo cuando se trabaja con cinco pulsos láser a acumulados.

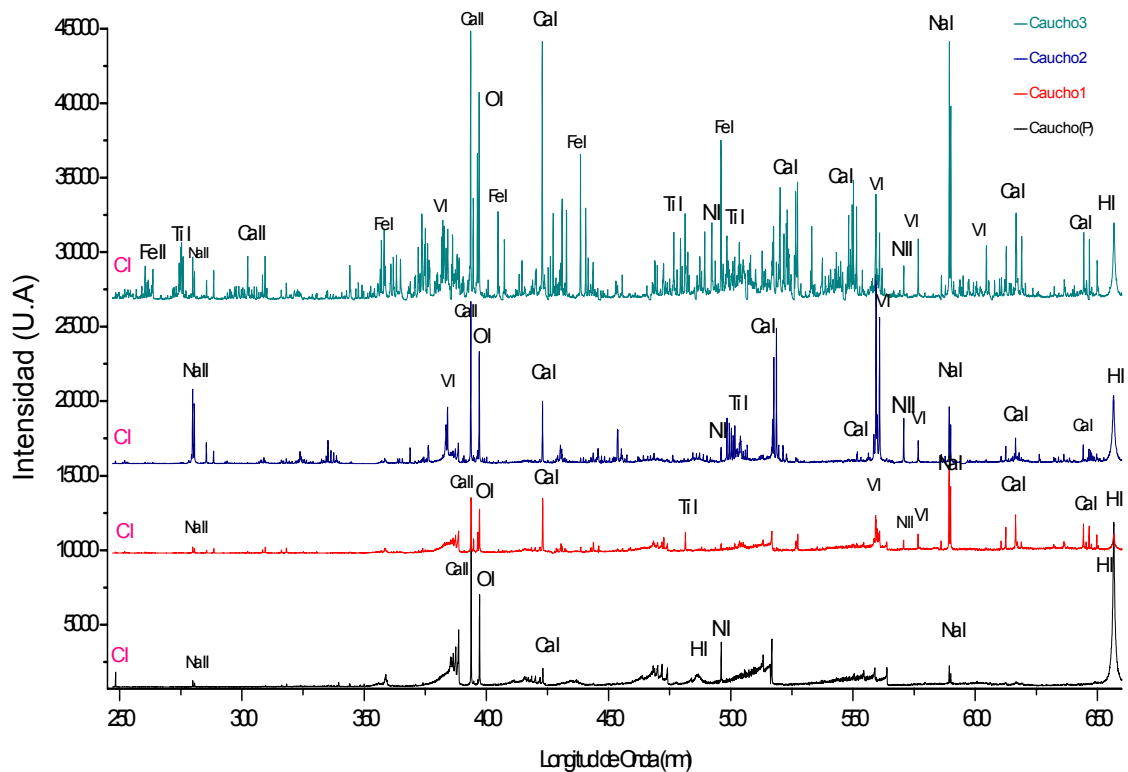
Figura 7. Espectro del PMMA 1 - seguimiento de la señal del C.



3.2 ANÁLISIS CUALITATIVO

En la **figura 8** se ven los espectros de las muestras de caucho una vez procesados y corregidos.

Figura 8. Espectros LIBS de Cauchos en el intervalo espectral entre 250-660nm



En los cauchos comerciales es evidente la presencia de aditivos inorgánicos. Se logran discriminar líneas de emisión de elementos como el Fe que comúnmente se adiciona al polímero para conferirle propiedades de resistencia a la llama y en varios casos se utiliza como relleno y refuerzo. Los óxidos de hierro se emplean en la fabricación de polímeros para darles coloración amarilla, roja, negra, y marrón. El Ca, como se observa, está presente en todos los cauchos incluso en la

muestra pura, pero se puede concluir que específicamente para esta muestra el Ca al igual que el Na son impurezas agregadas por la manipulación. En los cauchos 1, 2, 3 el Ca se presenta debido a que es utilizado en muchos casos para darle relleno y cuerpo al polímero. Todas las líneas de Ti se atribuyen a que el dióxido de titanio ampliamente utilizado en la industria, es adicionado para conferirle a los polímeros características de brillo, opacidad y coloración.

Como se observa en los **Anexos A y G**, los espectros de las muestras comerciales de PMMA y PS presentan una gran similitud con los obtenidos de las muestras puras, en algunos casos las características requeridas para su utilización en diferentes campos se pueden lograr con las propiedades intrínsecas del polímero, por tanto en la fabricación de algunas cubiertas y utensilios de poliestireno y polimetil metacrilato no se requieren numerosos aditivos, esto explica las pocas líneas de emisión presentes en los espectros.

Se puede evidenciar la presencia de pigmentos orgánicos en las muestras de PMMA y PS, ya que estas, con excepción del PS (1) y PS (2), si bien presentaban alguna coloración, todas eran translúcidas, en este orden de ideas, los colorantes de origen orgánico son más brillantes, ligeros y de menor tamaño de partícula que los colorantes inorgánicos que normalmente son más opacos.

Los diferentes aditivos como plastificantes, antioxidantes, agentes de curado, que en su mayoría son de naturaleza orgánica, se pueden evidenciar en un espectro LIBS en la señal del C. Sabiendo que la intensidad de una línea de emisión depende del número de especies que emiten a esa longitud de onda, las líneas de emisión sirven para cuantificar un elemento presente en el plasma. Los **Anexos B-F** del PS y **H-L** para PMMA, muestran los espectros seleccionados de todos los polímeros utilizados para la identificación del carbono. La cuantificación del carbono presente en los polímeros fue calculada en términos de relación estequiométrica C/H, que se podrá analizar posteriormente

En la **tabla 4**, se pueden observar algunos elementos encontrados en los polímeros, agrupados según sus posibles procedencias.

Tabla 4. Elementos encontrados con LIBS.

ELEMENTOS	OBSERVACIONES
C	<ul style="list-style-type: none"> • Matriz del polímero • Aditivos de naturaleza orgánica (plastificantes, colorantes, antioxidantes etc.).
H	
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • Atribuidos a óxidos metálicos adicionados para conferirle al polímero propiedades de : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Coloración, Relleno, refuerzo. ▪ Resistencia a la llama. ▪ Brillo, opacidad.
V	
Ti	
Ca	
Na	<ul style="list-style-type: none"> • Algunas impurezas agregadas por la manipulación.
Ca	
O	<ul style="list-style-type: none"> • Atribuidos al aire.
N	

3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO

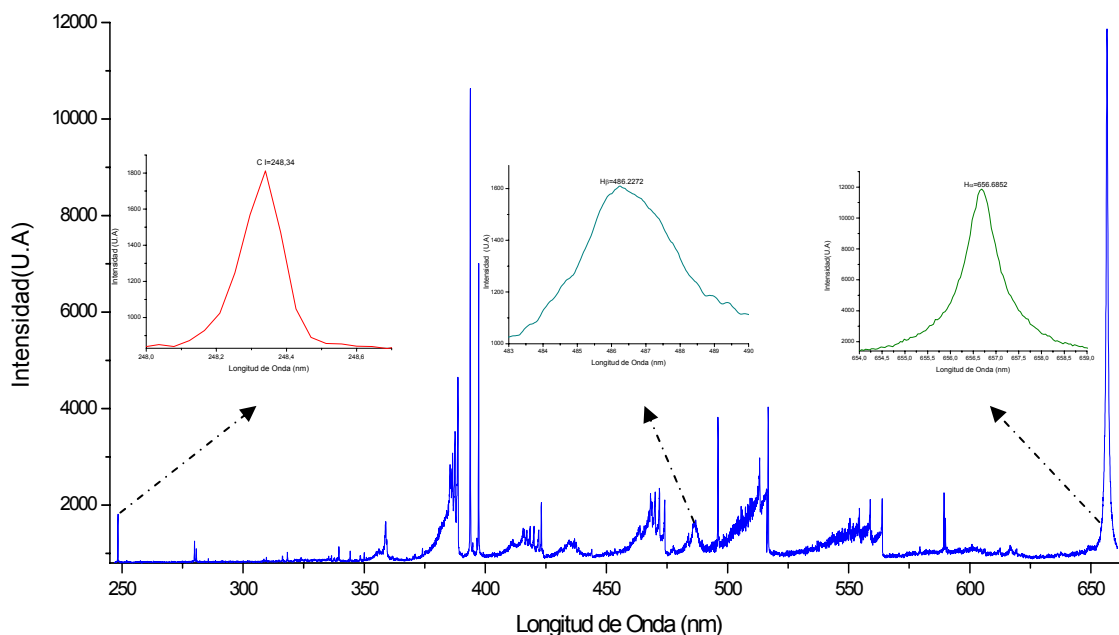
3.3.1 Determinación de la temperatura del plasma.

Para calcular la temperatura del plasma se emplearon las muestras de polímeros no formulados, ya que las muestras comerciales presentaban algunos aditivos que podían afectar el valor de la temperatura del plasma generado. Todos los espectros se adquirieron bajo las mismas condiciones, de tal manera que las temperaturas calculadas para las muestras puras se pueden suponer que son idénticas a las de las muestras comerciales.

Asumiendo que los polímeros no formulados de caucho, PS y PMMA representaban la matriz de todas las muestras y suponiendo la condición LTE, se procedió a determinar la temperatura del plasma utilizando la ecuación de

Boltzmann (ecuación 2) junto con las intensidades de las líneas de emisión H_α y H_β del hidrógeno. La **figura 9** señala las regiones del espectro en donde se destacan los picos empleados en el cálculo de la temperatura y la relación C/H.

Figura 9. Espectro LIBS del Caucho (P)



Para resolver la ecuación de Boltzmann (ecuación 2), es necesario conocer algunos parámetros espectroscópicos de las líneas H_α y H_β ; estos valores se obtuvieron de la base de datos NITS y se pueden observar en la **tabla 5**.

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión H_β y H_α .

Especie	Longitud de onda (nm)	$g_k A_{ki}$ (s^{-1})	E_k (eV)	f_{ik}	$g_i - g_k$
H_α	656.28	3.8791×10^8	12.087510790	6.2654×10^{-1}	4-6
H_β	486.13	1.2375×10^8	12.74853918	1.0967×10^{-1}	4-6

Empleando los parámetros espectroscópicos anteriormente mencionados y las intensidades de las líneas de emisión del hidrógeno (se toma como intensidad el área bajo la curva) para cada uno de los polímeros, se obtuvo un sistema de dos

ecuaciones con dos incógnitas dado por la ecuación 2, que al resolverlo fue posible estimar un valor aproximado de la temperatura como se aprecia en la **tabla 6**, encontrando una temperatura promedio de 7151.26 K.

Tabla 6. Temperatura del plasma calculado para PS (P), PMMA (P) y Caucho (P).

POLÍMEROS NO FORMULADOS	ln(I/A _{ki} g _i)		E _k (eV)		T (K)
	H _α	H _β	H _α	H _β	
CAUCHO (P)	-9.84434	-10.910008	12.08751079	12.7485391872	7198.82
PS (P)	-.83276852	-10.859494			7471.22
PMMA (P)	-10.0377323	-10.549962			6783.73

Estos valores de temperatura concuerdan con el comportamiento de la temperatura del plasma en el aire, ya que como muestra la **figura 5**, este valor depende del tiempo t_d (tiempo entre la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz del plasma) guardando una proporción inversa entre este tiempo y la temperatura del plasma. Así que para un tiempo superior a 1 μ s se esperaría obtener una temperatura alrededor de 7000K.

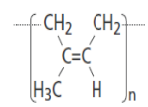
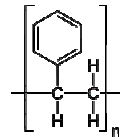
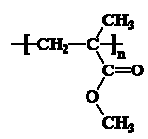
3.3.2 Cálculo de la relación estequiométrica C/H.

Teniendo en cuenta las consideraciones asumidas para determinar la composición elemental de cualquier material empleando la técnica LIBS sección 2.3.3, se procedió a calcular la relación estequiométrica C/H de los polímeros no formulados y comerciales. Para tal fin se determinaron las intensidades de las líneas de emisión del C (248 nm) y H_β (486.16 nm) para las muestras de poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA). En el análisis de las muestras de cauchos se utilizó la intensidad de de la línea H_α (656.28 nm), puesto que en algunos espectros de polímeros comerciales, la señal H_β se veía interferida con ciertos aditivos presentes.

Los valores de I_C , $I_{H\beta}$, $I_{H\alpha}$, la temperatura del plasma previamente calculada junto con las ecuaciones **3** y **4** se utilizaron para estimar la relación de las concentraciones atómicas del carbono e hidrógeno presentes en las muestras de polímeros.

La **tabla 7**, muestra los valores experimentales de las intensidades de las líneas de emisión presentes en los polímeros no formulados, así como las constantes k_t calculadas a partir de la ecuación **4**, posteriormente, empleado la ecuación **3**, se determinó la relación estequiométrica C/H.

Tabla 7. Valores I_C , $I_{H\beta}$, $I_{H\alpha}$ experimentales, constantes k_t y relación estequiométrica C/H para los polímeros no formulados.

POLÍMEROS NO FORMULADOS	Estructura	I_C	I_H	$k_{tC} \times 10^{-21}$	$k_{tH} \times 10^{-22}$	C/H
Caucho (P)	 $C/H = 0.6$	15903.0	16649.176	1.00238822	7.0998735	0.6765
PS (P)	 $C/H=1$	6456,2	2134,83	2.299897723	8.41498786	1.1065
PMMA (P)	 $C/H=0.5$	3808.4	1670.97	3.595668970	8.58249783	0.5440

Los valores C/H obtenidos por la técnica LIBS al ser comparados con el valor teórico, muestran una gran similitud, con un porcentaje de error del 12.75% para el Caucho (P), 10.65% PS y 8.8% PMMA, estos valores son relativamente pequeños

comparados con las grandes ventajas que presenta la técnica, además es necesario tener en cuenta que la naturaleza de la muestra y las posibles fuentes de error por manipulación pueden arrojar esta variación.

Para extender la aplicación de la técnica a elementos fabricados de polímeros de uso común, se realizó el análisis C/H a una serie de muestras empleadas en la fabricación de recipientes (PMMA), urnas (PS), empaques (Caucho), entre otros. En las **tablas 8, 9 y 10** se observan los valores de la relación estequiométrica C/H de cada uno de los polímeros comerciales.

Tabla 8. Relación estequiométrica C/H, caucho comercial.

CAUCHO	I_H	I_C	$k_{tC} \times 10^{-21}$	$k_{tH} \times 10^{-22}$	C/H
Caucho 1	7436.215	4440.65	1.00168608	7.1037227	0.4181
Caucho 2	6944.662	6349.8	1.00238828	7.1087174	0.914
Caucho 3	1314.5097	1728.9	1.00203312	7.1050345	0.7603

Tabla 9. Relación estequiométrica C/H, PMMA comercial.

POLIMETIL	I_H	I_C	$k_{tC} \times 10^{-21}$	$k_{tH} \times 10^{-22}$	C/H
PMMA 1	747.6983	2166.65	3.594839985	8.590165488	0.6916
PMMA 2	723.5067	3853.8	3.594839985	8.588646028	1.2733
PMMA 3	1010.3710	1827.25	3.596114166	8.590165488	0.4316

Tabla 10. Relación estequiométrica C/H, PS comercial.

POLIESTIRENO	I_H	I_C	$k_{tC} \times 10^{-21}$	$k_{tH} \times 10^{-22}$	C/H
PS 1	4504.4457	5120.3	2.30071298	8.413519912	0.4159
PS 2	1179.6575	5638.6	2.299897788	8.413519912	1.74888
PS 3	4487.07	12115.8	2.299897788	8.412308241	0.9879

Las diferencias en los valores de C/H de los polímeros no formulados y comerciales pueden evidenciar la presencia de aditivos orgánicos e inorgánicos que se adicionan al polímero en los múltiples procesos de síntesis.

Es posible también que por efecto matricial, no se presente un plasma representativo de la muestra, esto se trató de evitar con la acumulación de pulsos, pero para el caso específico de los polímeros comerciales y su gran variación en los valores para C/H este efecto pudo contribuir de una manera más significativa debido a que no se garantiza la homogeneidad de la muestra.

Como se puede observar en los **Anexos B y G** algunas muestras comerciales presentan un menor valor en la intensidad de la señal de C, de lo cual no se puede decir que la cantidad de carbono haya disminuido en la muestra, puesto que provienen de una matriz en común, en el caso de PMMA y del PS; al no conocer las proporciones en la formulación comercial no podemos realizar un comparativo de las relaciones C/H consignadas en la **tabla 9 y 10**, y las obtenidas para las muestras puras.

En los Cauchos comerciales, es sabido que estos son mezclas de caucho natural y una gran variedad de cauchos sintéticos, por lo tanto los valores C/H observados en la **tabla 10** no permiten discriminar la composición química de dicha mezcla, ya que no conocemos las proporciones en las que se encuentran formulados.

4. CONCLUSIONES

- La investigación desarrollada en este trabajo logró demostrar la validez de la técnica LIBS como una herramienta para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos presentes en cualquier polímero.
- El tratamiento previo de las señales permitió obtener espectros que mostraban una mejor resolución de las señales y un menor ruido de fondo, así, los mejores fueron obtenidos acumulando cinco pulsos láser, posteriormente la corrección de la longitud de onda de cada señal con la línea de emisión del H α permitió disminuir el error absoluto en la asignación de elementos.
- La caracterización elemental de diferentes muestras de Caucho, PMMA, y PS, evidenció la presencia de diversos aditivos empleados en la formulación. Entre los elementos encontrados se destacan el C, Fe, Ti, Ca, V, donde cada uno le confiere al material propiedades específicas requeridas según su uso.
- Asumiendo la condición LTE fue posible calcular la temperatura del plasma empleando las intensidades de las líneas de emisión H α y H β del hidrógeno, junto con ciertos parámetros espectroscópicos aportados por la base de datos NITS. Se obtuvo un valor promedio de la temperatura del plasma de 7151.26 K.
- Se determinó el valor de la relación estequiométrica C/H en las muestras puras de Caucho, PMMA y PS encontrando porcentajes de error inferiores del 13%. Los valores de C/H en las muestras comerciales comparados con los obtenidos en las muestras puras hacen posible analizar la presencia o ausencia de especies orgánicas en la matriz polimérica.

5. RECOMENDACIONES

- Si bien es cierto que un espectro LIBS se puede usar para identificar y discriminar materiales desconocidos, se recomienda realizar un estudio de la variabilidad de las señales empleando la quimiometría.
- Se recomienda emplear esta técnica bajo una atmósfera inerte, chorros de Ar, deshumificadores, vacío, entre otros, esto con el fin de conseguir plasmas mucho más representativos de la muestra.
- Con el fin de conseguir una base de datos de los polímeros, es recomendable que se aplique para una mayor variedad de polímeros no formulados (PVC, PETE, PP, HDPE) con el objetivo de tener un comparativo en la matriz y poder comprobar las variaciones en las señales, esperando que se obtenga un parámetro de control para este tipo de muestras.
- Realizar un estudio más detallado en el que se pueda tener en cuenta las posibles consecuencias del efecto matricial en la toma de espectros para el caso de muestras poliméricas.

REFERENCIAS

BASSIOTIS, I. et al. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by láser-induced breakdown spectroscopy: *spectrochimica acta part B*, vol 56 (2001), pp. 671-683.

BEREKET, H y RICHARDSON, M. Analysis of Aqueous Solutions and Solid Metallic Samples by Láser Induced Breakdown: Spectroscopy Florida Agricultural & Mechanical University

BRAUN, E. Electromagnetismo de la ciencia a la tecnología: México D.F: Fondo de cultura económica S.A de C.V. (1992). Cap. 30.

BERMAN, L et al. Láser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons: *Appl. Spectroscopy*, vol. 52, (1998), pp. 438-443.

CACERES, J. et al. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using láser-induced breakdown spectroscopy: *spectrochimica acta part B*, vol. 56, (2001), pp. 831-838.

COSTA, C. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) y aplicaciones a problemas ambientales, industriales, y de patrimonio cultural: XII Encuentro nacional de física. Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, (2011), pp. 1-11.

DÍAZ, D; HAHN, N y MOLINA, A. Identificación de polímeros mediante espectroscopia de emisión de plasma producido por láser (LIBS): Dyna. vol 76, no 160, (2009), pp 217,228.

ESTUPIÑAN, H. et al. Steochiometry analysis of titanium oxide coating by LIBS: Eur. Phys. J.D, vol 53, (2009), pp 69-73.

GODOI, Q et al. Preliminary studies of láser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys: Spectrochimica Acta Part B, vol. 64, (2009), pp. 573–581.

HEUSER, D. et al. Comparison of elemental analysis techniques requiring no sample preparation: scanning electron microscopy and láser induced breakdown spectroscopy, (2004).

<http://physics.nist.gov/PhyRefData/ASD/linesform.html>.

HECHT, E. Óptica, Madrid: Addison wesley, (2000), pp. 594.

JAIMES, E. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser (LIBS). Bucaramanga. (2005). Tesis de grado (químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. LEAM.

JASIK, J. et al. Vacuum ultraviolet láser-induced breakdown spectroscopy analysis of polymers: Spectrochimica Acta Part B vol 64 (2009), pp. 1128–1134.

KOENING, J. Spectroscopy of polymers, Washington: ACS, (1992), pp. 250 - 263; 320 – 351.

MAYO, R. Estudio de iones de Zr, Cd y Ag mediante espectrometría de ruptura inducida por láser (LIBS). Madrid. (2004). Tesis Doctoral (Físico), Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias físicas, Departamento de física atómica, molecular y nuclear.

MIZIOLEY, V. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications, New York: Cambridge University Press, (2008).

MICHEL, A. Review: Applications of single-shot láser-induced breakdown spectroscopy: Spectrochimica Acta Part B, vol. 65, (2010), pp. 185–191.

MARTÍNEZ, C., Determinación de la relación estequiométrica C:H:O en asfáltenos colombianos mediante la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Bucaramanga. (2010). Tesis de Grado (químico), Universidad Industrial de Santander, facultad de ciencias, LEAM.

ORTIZ, H y BLANCO, F. Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS y LA-ICP-AES. Bucaramanga. (2005). Tesis de grado (químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias. LEAM,

PASTOR, J. et al. Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la micro-espectroscopia vibracional (Raman, FT-IR y FT-Raman): Revista Iberoamericana de Polímeros. vol 4. (2003).

RAIMOND, B. Introducción a la Química de los Polímeros, España: Reverté, (1995). pp. 47, 324-325, 459-470.

ROMERO, E. Estudio de guías de onda ópticas activas obtenidas por implantación de iones en cristales de YAG. México (2008) Tesis Doctoral, Centro de Investigación científica y de educación superior de Ensenada.

ROSENWASSER, S et al. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS: Spectrochimica Acta Part B, vol. 56, (2001), pp.707-714.

RUBIN, I. Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones. México: Limusa, (2004).pp. 233-260.

SÁNCHEZ, R.. Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser LIBS. Bucaramanga (2009) Tesis de grado (químico) universidad industrial de Santander, Facultad de ciencias, LEAM.

SKOOG, D y HOLLER, F. Principios de análisis instrumental, Quinta edición, España: Mac Graw Hill, (2001), pp.13-26.

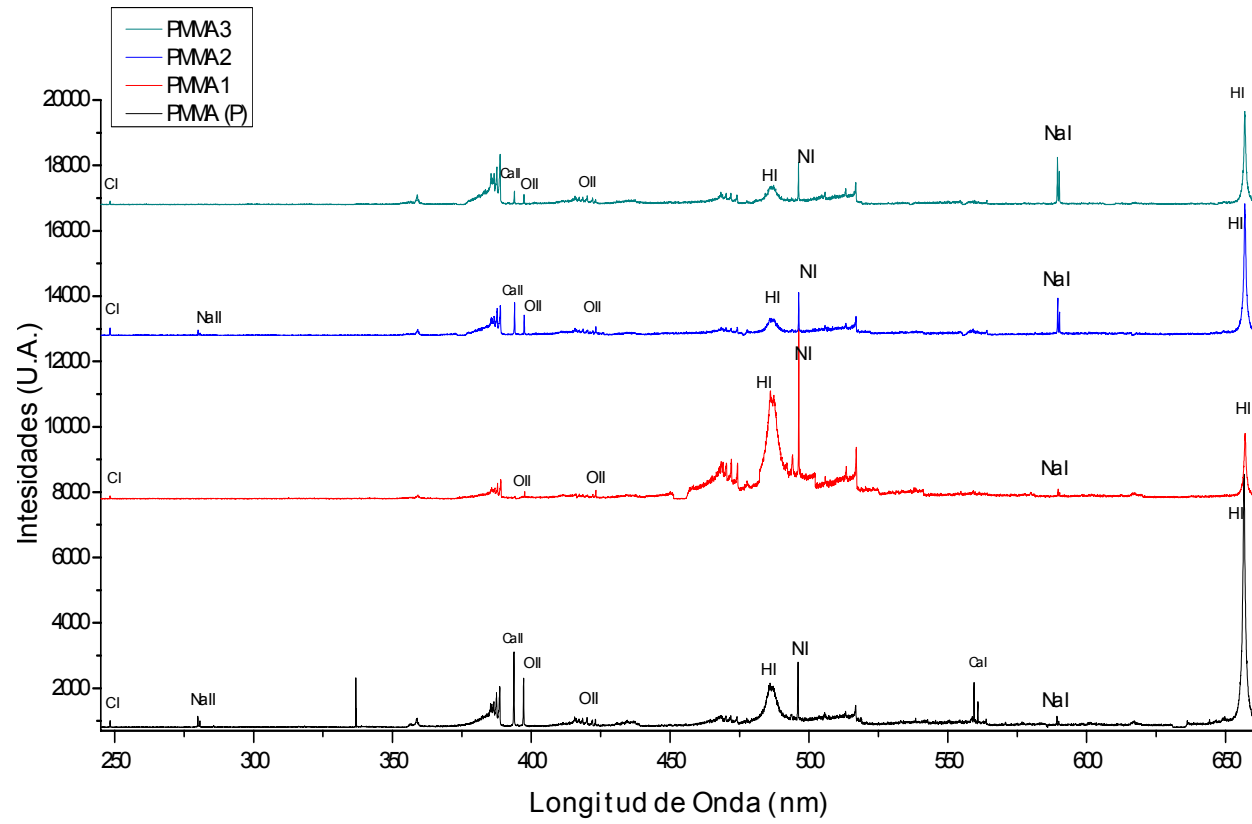
VILLABONA, J. Estudio elemental en líquidos por espectroscopia del plasma inducido por láser (LIBS). Bucaramanga. (2006). Tesis de grado (químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, LEAM.

WINDOM, B; DIWAKAR, P y HAHN, D. Dual-pulse Láser Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions. Spectrochimica Acta Part B (vol61) (2006), pp788–796.

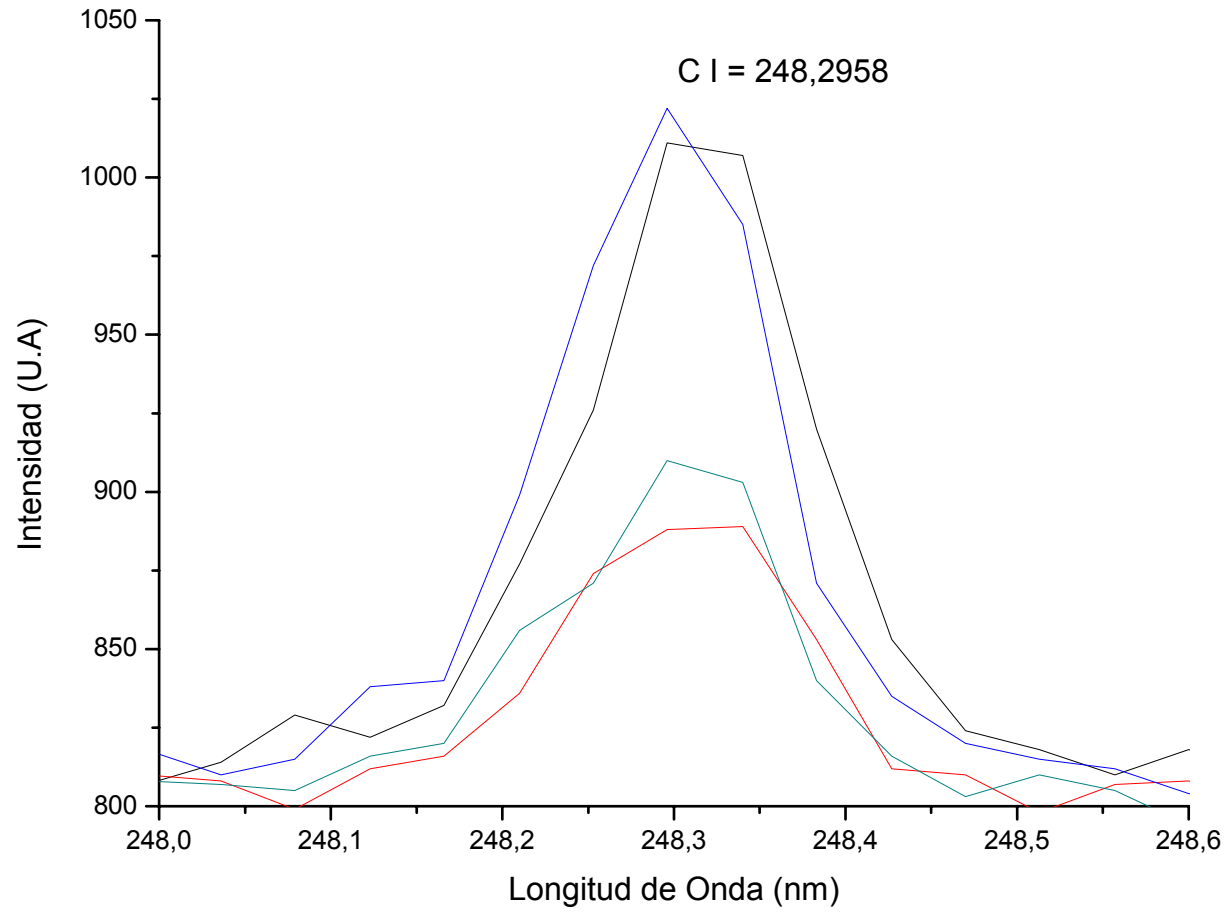
ZÚÑIGA, R. Aplicación de espectroscopia de ruptura inducida por láser (LIBS) para el análisis de la composición elemental de la chatarra usada en la fundición de Aluminio. Quito, Ecuador (2010). Tesis de grado, Escuela Politécnica Nacional,

ANEXOS

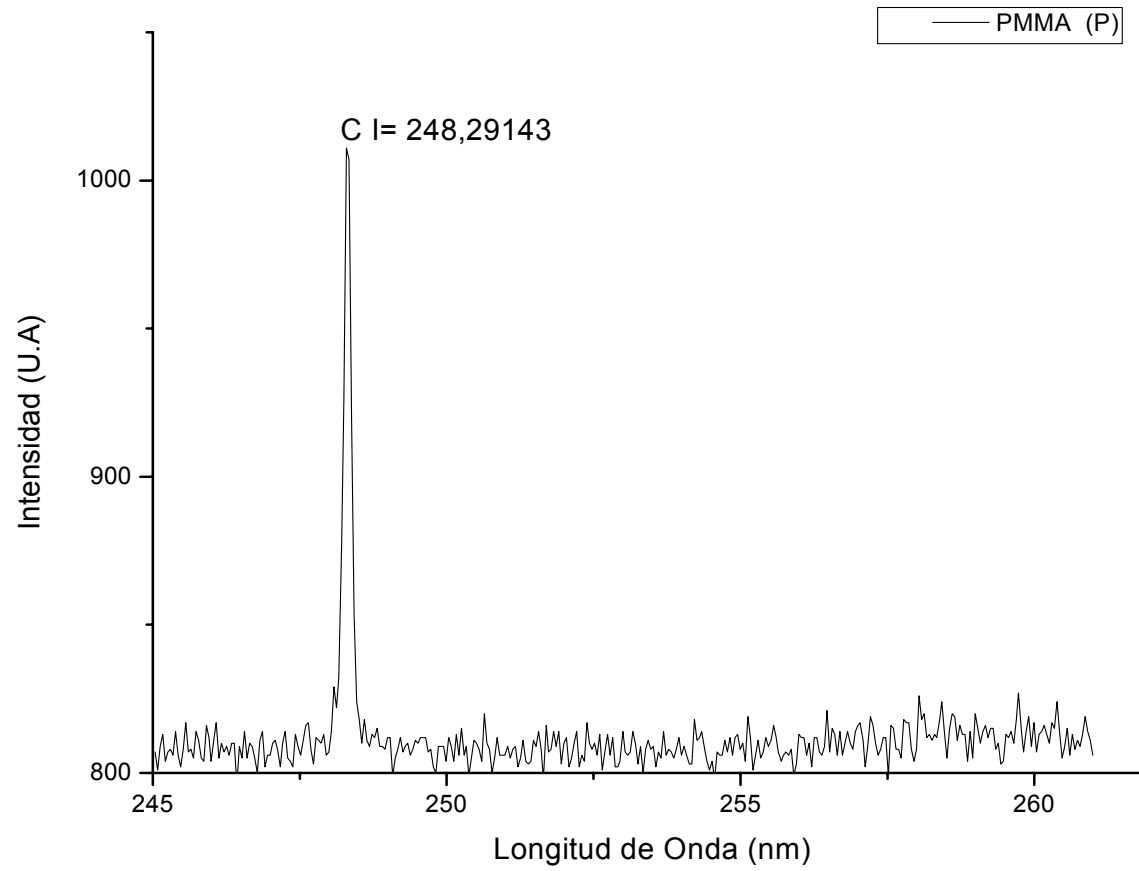
Anexo A. Espectros Polimetil Metacrilato (PMMA)



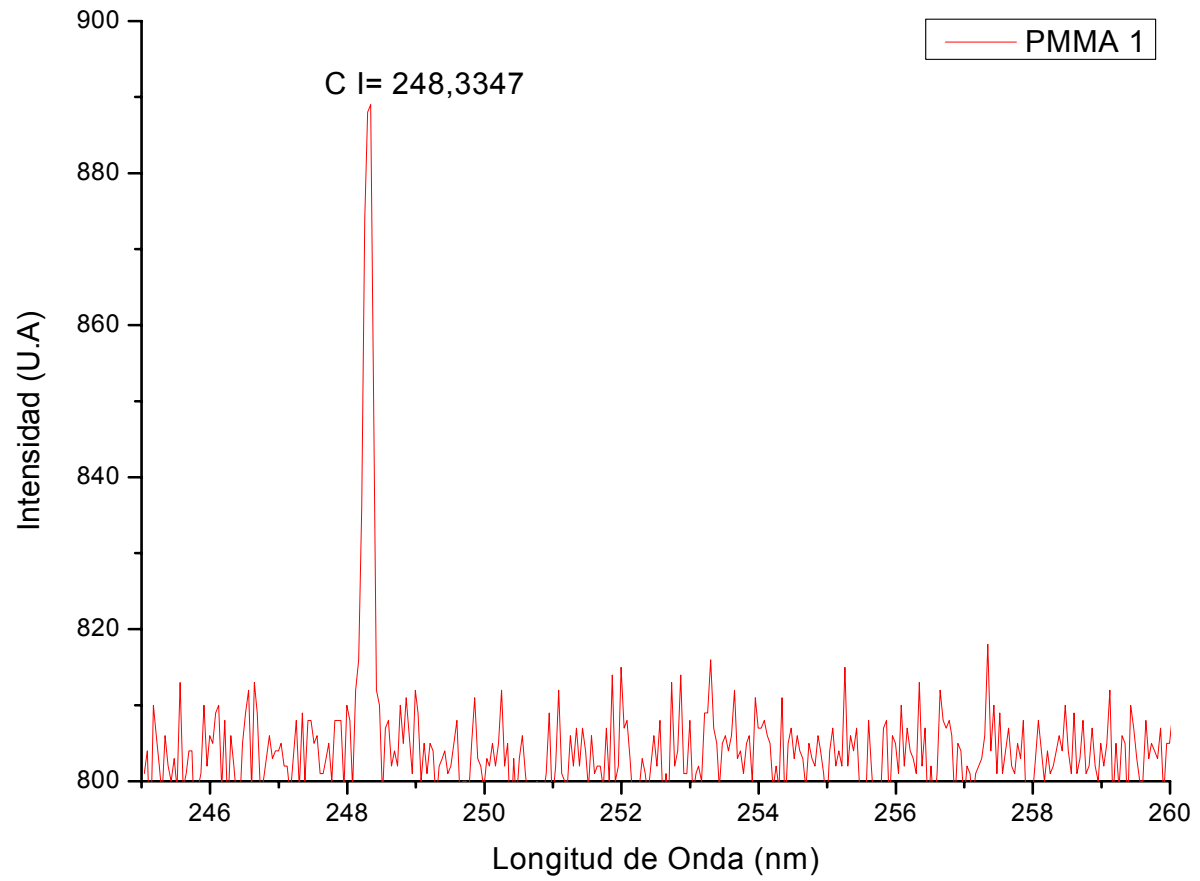
Anexo B. Espectros PMMA - Ventana 250



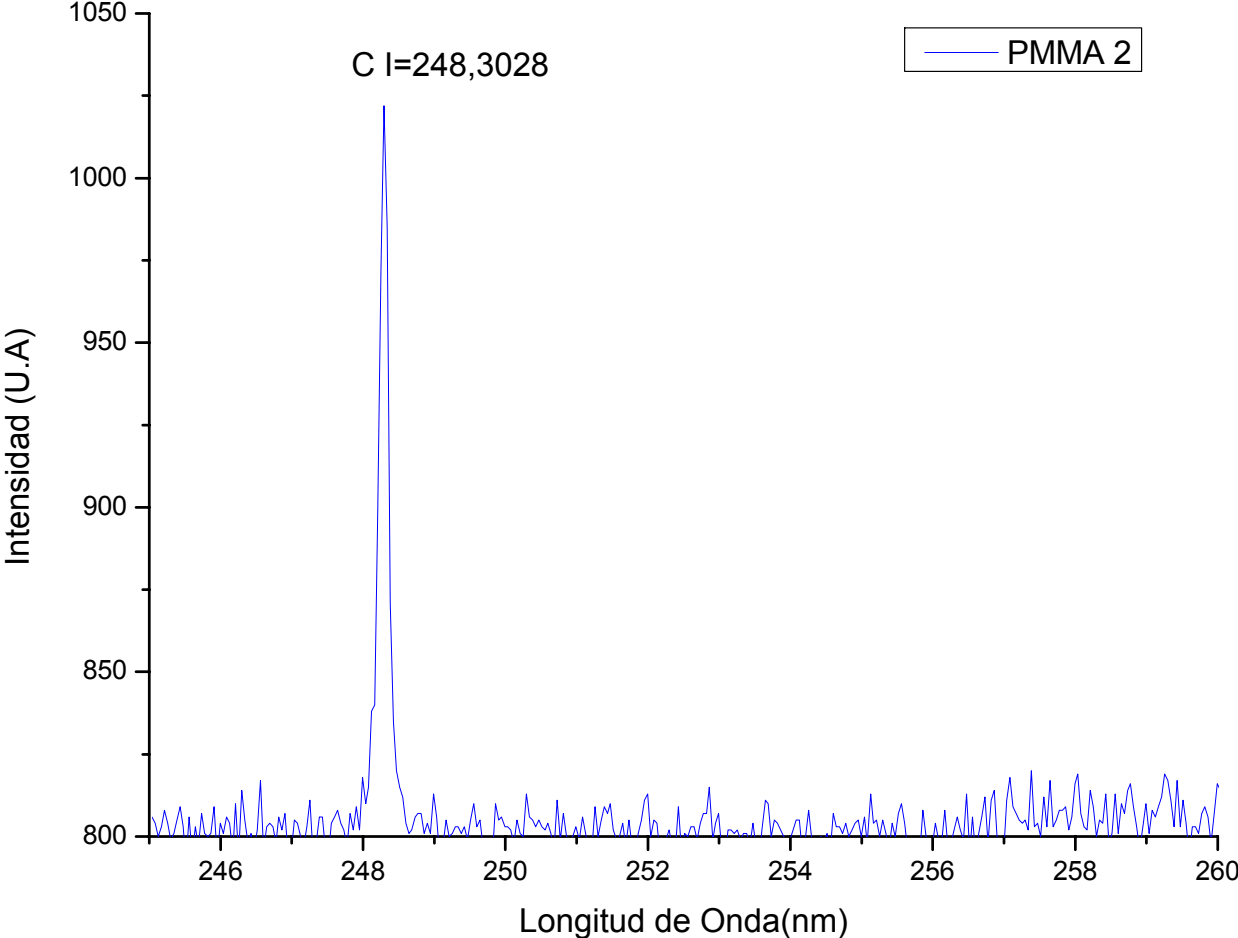
Anexo C. Espectro PMMA (P)- Ventana 250



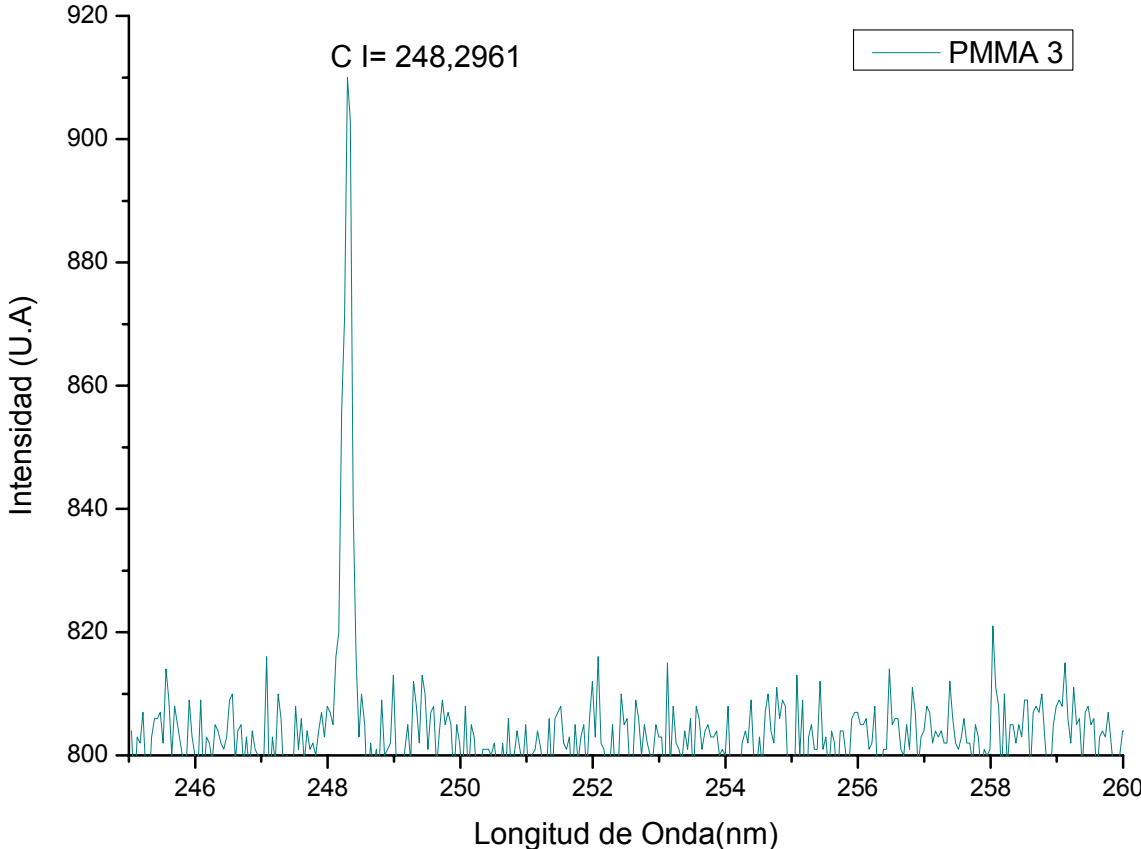
Anexo D. Espectro PMMA 1 – Ventana 250



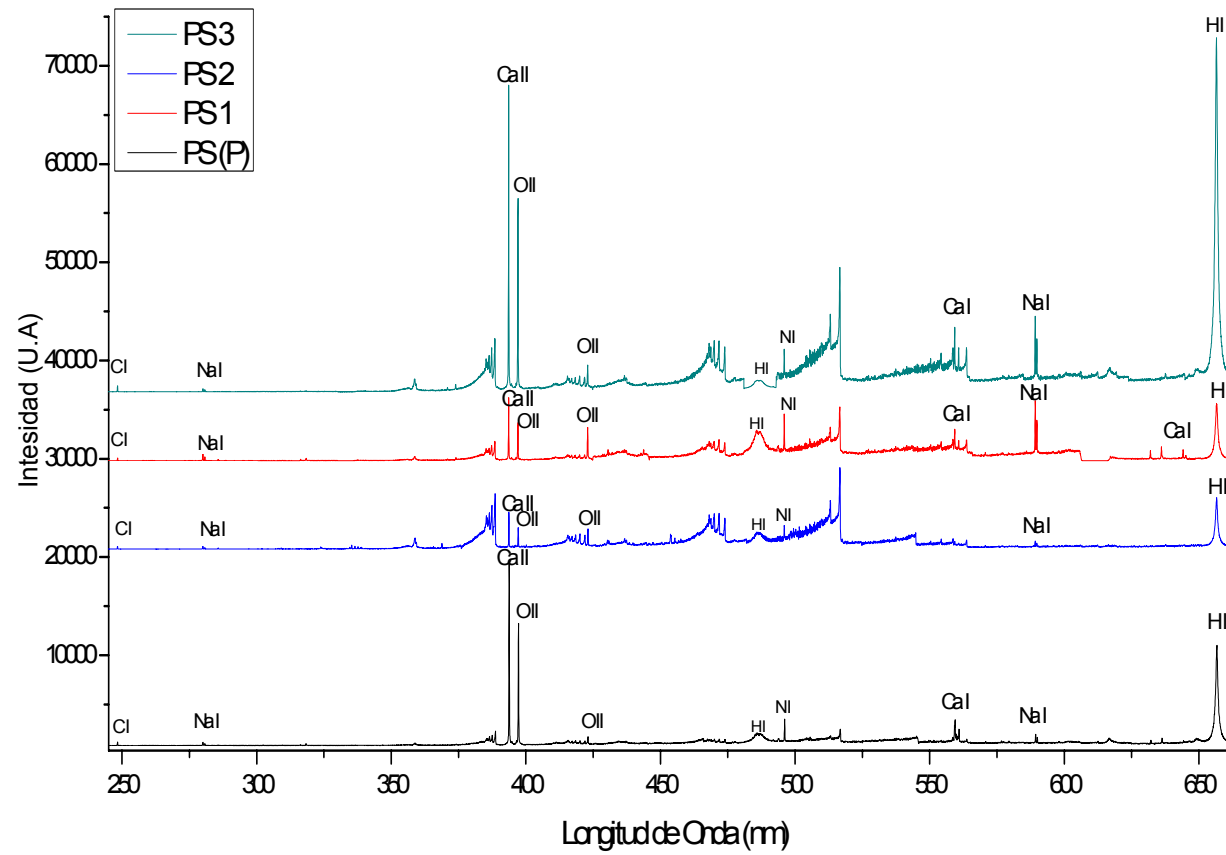
Anexo E. Espectro PMMA 2 – Ventana 250



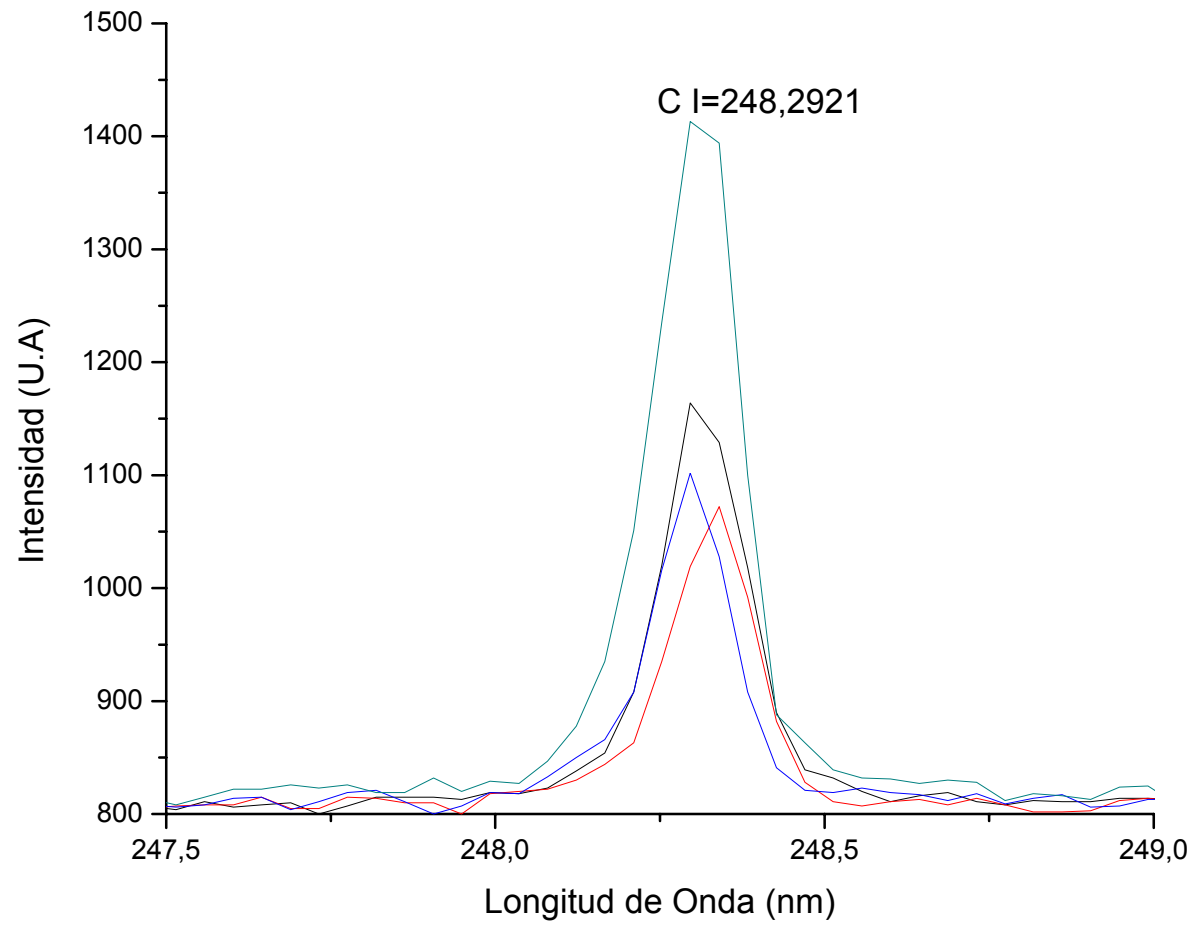
Anexo F. Espectro PMMA 3 – Ventana 250



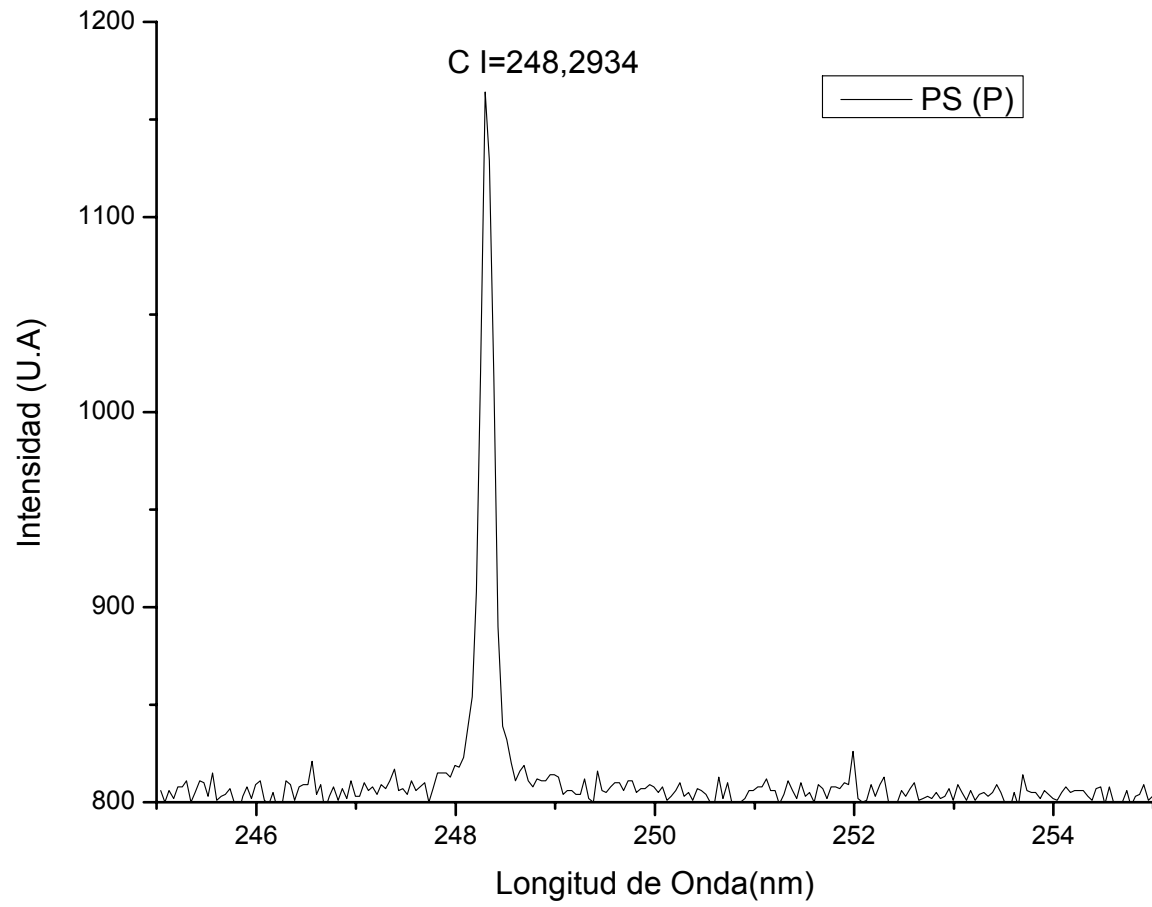
Anexo G. Espectros Poliestireno (PS)



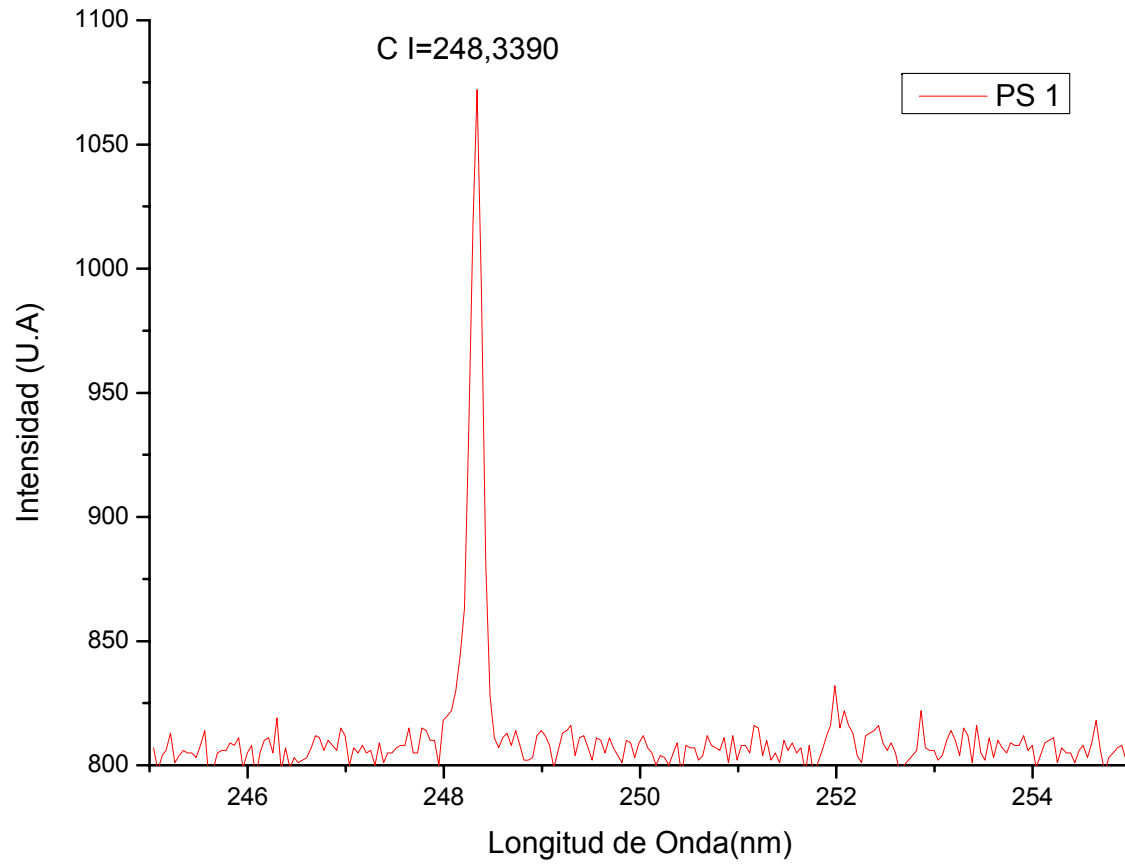
Anexo H. Espectros PS - Ventana 250



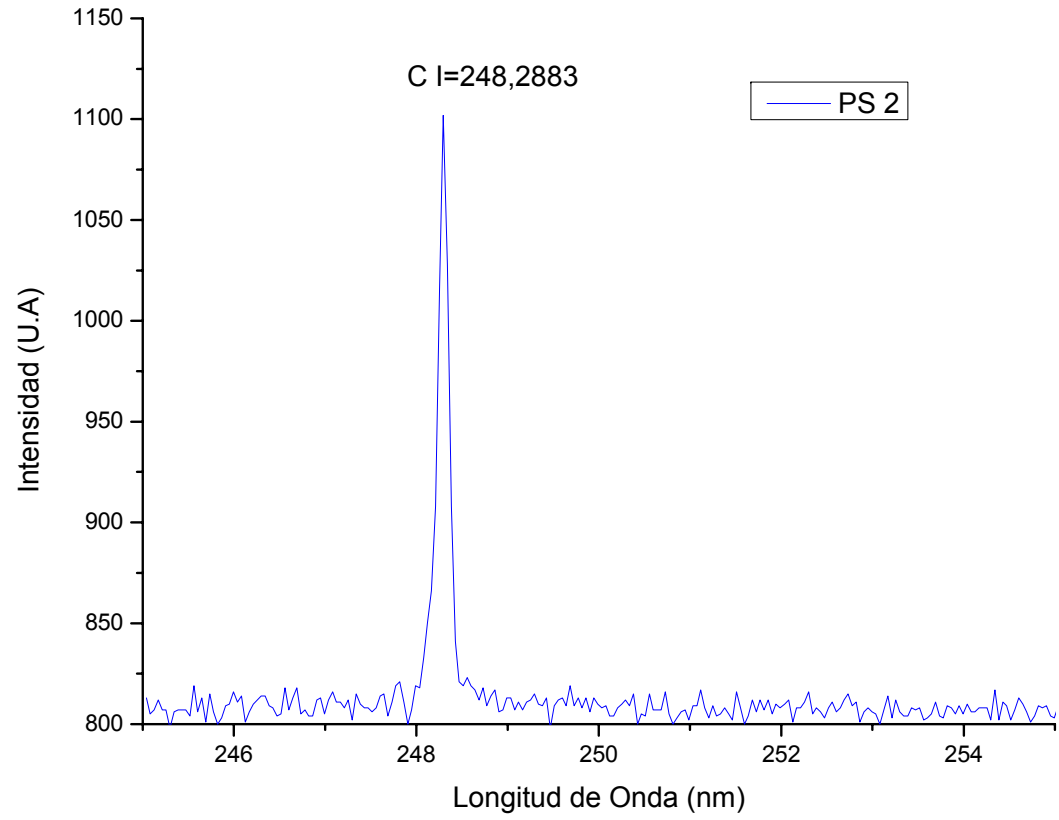
Anexo I. Espectro PS (P) – Ventana 250.



Anexo J. Espectro PS 1 – Ventana 250.



Anexo K. Espectro PS 2 – Ventana 250



Anexo L. Espectro PS 3 – Ventana 250

