

24



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"ZARAGOZA"

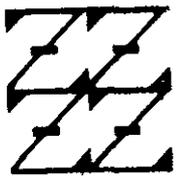
DISEÑO DE UN METODO ANALITICO PARA LA CUANTIFICACION DE UNIDADES COMONOMICAS EN COPOLIMERO DE (ETILENO - ACETATO DE VINILO), POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER.

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**  
P R E S E N T A :  
**JESUS SOTO BLANCO**

DIRECTOR DE TESIS. O.F.B. MARIA CRISTINA ARRIETA CISNEROS

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO HUMANO ES  
DE INFINITA REFLEXION

MEXICO, D. F.

FEBRERO DE 1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

258421



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS

**Q.F.B. MARIA CRIASTINA ARRIETA CISNEROS**

Muchas de las cosas que tiene en la actualidad son fruto del esfuerzo y del valor. Sabia que sus triunfos eran una satisfacción pero sobre todo, un gran servicio a los demás. Deseo expresarle que gracias a su apoyo, dedicación, entusiasmo y profesionalismo, debo la realización de este trabajo.

A los Compañeros del Laboratorio Central.

Gracias, por todo el apoyo y conocimientos recibidos durante mi estancia en el laboratorio

Se les agradece al jurado, por su valiosa colaboración en la revisión de Tesis.

Q.F.B. Felipe Pérez Vega, Q.F.B. Antonia Guillermina Rojas Hernández, Q.F.B. Victor Hugo Becerra López,  
Q.F.B. Isabel Garduño Posadas.

## DEDICATORIAS.

A Mis Padres. Manuel y Abigail.

Sabiendo que jamás existirá una forma de agradecer todo lo que han hecho por mí, en esta vida de lucha y superación constante. Deseo expresarles, que mis ideales, esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes que construyen el legado más grande que pudiera recibir. Con mucho amor, admiración y respeto.

JESUS

A Mi Esposa. Carmen

Desde que te conocí estaba seguro que siempre serías el amor de mi vida, gracias por tu paciencia, comprensión, apoyo, y cariño. Te amo.

A Mi Hija. Nancy Lizbeth

Gracias por haber dejado sentir uno de los más grandes y bellos amores que se puedan sentir, eres por que siempre luchare en la vida.

A Mis Hermanos. Marina, Manuel Arturo, Jaime Miguel y María Rosa

Porque se que siempre contare con ustedes en todo momento, y estoy feliz de saberlo, gracias por su apoyo y comprensión.

# **ÍNDICE**

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	<b>3</b>
<b>A. POLÍMEROS</b>	<b>3</b>
<b>1. GENERALIDADES</b>	<b>3</b>
<b>2. PRODUCTOS DE POLIMERIZACIÓN</b>	<b>5</b>
<b>3. PROCESOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN</b>	<b>6</b>
<b>4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS</b>	<b>11</b>
<b>5. POLÍMEROS MODIFICADOS</b>	<b>11</b>
<b>6. PRODUCTOS DE COPOLÍMERIZACIÓN</b>	<b>13</b>
<b>7. CLASES DE POLÍMEROS</b>	<b>15</b>
<b>B. COPOLÍMEROS DE (ETILENO-ACETATO DE VINILO)</b>	<b>20</b>
<b>1. COMPOSICIÓN</b>	<b>20</b>
<b>2. FORMAS DE PRESENTACIÓN</b>	<b>20</b>
<b>3. PROPIEDADES</b>	<b>20</b>
<b>4. APLICACIONES</b>	<b>21</b>
<b>C. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO</b>	<b>21</b>
<b>1. GENERALIDADES</b>	<b>21</b>
<b>2. DEFINICIONES</b>	<b>27</b>

<b>3. INSTRUMENTACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>3.1 INFRARROJO DISPERSIVO</b>	<b>28</b>
<b>3.2 INFRARROJO DE TRANSFORMADAS DE FOURIER</b>	<b>32</b>
<b>4. VENTAJAS DEL ESPECTROFOTÓMETRO DE FT-IR RESPECTO AL DISPERSIVO</b>	<b>35</b>
<b>5. MANEJO DE MUESTRAS</b>	<b>36</b>
<b>6. RELACIÓN DE LAMBER-BEER Y SU APLICACIÓN CUANTITATIVA</b>	<b>38</b>
<b>7. MEDIDAS DE LA ABSORBANCIA EN INFRARROJO Y SU APLICACIÓN CUANTITATIVA</b>	<b>39</b>
<b>D. CLASIFICACIÓN ARANCELARIA</b>	<b>41</b>
<b>1. SISTEMA ARMONIZADO DE DESIGNACIÓN Y CODIFICACIÓN DE MERCANCÍAS</b>	<b>42</b>
<b>2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS</b>	<b>44</b>
<b>3. ESTRUCTURA</b>	<b>46</b>
<b>III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>48</b>
<b>IV. OBJETIVOS</b>	<b>51</b>
<b>V. HIPÓTESIS</b>	<b>52</b>
<b>VI. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
<b>1. MATERIAL</b>	<b>53</b>
<b>2. EQUIPO E INSTRUMENTOS</b>	<b>53</b>
<b>3. REACTIVOS</b>	<b>54</b>

<b>4. PROCEDIMIENTO</b>	<b>54</b>
<b>VII. RESULTADOS</b>	<b>57</b>
<b>VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>68</b>
<b>IX. CONCLUSIÓN</b>	<b>71</b>
<b>X. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>72</b>

## I. INTRODUCCIÓN.

El Sistema Armonizado de Designación y Codificación de Mercancías clasifica los copolímeros de acuerdo a las previsiones especificadas en la Nota 4 y en la Nota 1 de la Subpartida del Capítulo 39. La nota 4 define a los copolímeros como todos los polímeros en los cuales ningún monómero por sí solo contribuye con un 95% en peso o más, del contenido polimérico total. Por otra parte, aquellos polímeros en los que un monómero contribuye con más del 95% se considera como homopolímero. En los casos límite, es difícil decidir si un producto analizado es un copolímero o un homopolímero. Tales casos se encuentran frecuentemente en los copolímeros de E/VAC (etileno/acetato de vinilo) con un contenido bajo de acetato de vinilo (VAC), donde se pueden aplicar las subpartidas 39.01.10 y 39.01.30. En esta instancia resulta crítica la determinación exacta del contenido del monómero.

EL E/VAC se utiliza ampliamente en la industria, y las aplicaciones dependen del contenido en acetato de vinilo. Los ejemplos incluyen las películas transparentes para la industria del empaquetado (2 a 5% de VAC (m/m)), las películas de alta calidad funcional (7.5 a 12% de VAC (m/m)), los adhesivos de fusión en caliente (21 a 40% de VAC (m/m)), o los materiales para ingeniería de cables (menor del 30% de VAC (m/m)).

En este trabajo se aplica la espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR) para determinar el porcentaje de VAC relativo a la unidad del monómero de etileno (E) en el E/VAC, teniendo un contenido bajo de VAC. Esta técnica es rápida y confiable, se ha conducido a un estudio corto para extender las investigaciones previas enfocando en la optimización de la selección de la banda para mejorar la precisión analítica.

El método consiste en moldear una película delgada de EVAC, y calcular las relaciones ópticas seleccionadas (DO), correspondientes a las bandas de VAC y de E. Las relaciones ópticas se determinaron utilizando las alturas de los picos y las áreas de los picos.

## II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.

### A. POLÍMEROS.

#### 1. GENERALIDADES.

Con el nombre de polímero (del griego, poly=varios, meros=parte) se designan aquellos productos cuya molécula se ha formado, natural o sintéticamente, por enlace químico entre moléculas sencillas de una o varias especies, que al enlazarse repetidamente unas a otras, constituyen el edificio macromolécula del polímero en cuestión. A las moléculas constituyentes de los polímeros se les denomina monómeros (mono=uno) y son comparables a los ladrillos o piezas fundamentales de los grandes edificios modernos.

Si un polímero está constituido por monómeros de una sola especie química, se dice que se trata de un homopolímero (homo=igual, homogéneo). Si en la formación del polímero intervienen monómeros de diferentes especies químicas se dice que se trata de un copolímero (polimerización conjunta de monómeros) y los monómeros individuales se denominan en este caso, comonómeros.

Datos fundamentales a considerar en los polímeros son su peso molecular medio y su grado de polimerización. Los polímeros no son, generalmente, productos de constitución química definida y están constituidos por mezcla de macromoléculas de análoga estructura y constitución química pero número de unidades monoméricas diferentes. La distribución del peso molecular individual de las macromoléculas que constituyen sigue las leyes

de la probabilidad estadística, con predominio de una magnitud molecular determinada. El peso molecular medio es la medida aritmética de todos los pesos moleculares de las macromoléculas constituyentes. El grado de polimerización, representado corrientemente con la indicación  $n$ , representa el número de unidades monoméricas de la macromolécula de peso molecular medio. Es evidente que, multiplicando el grado de polimerización,  $n$ , por el peso molecular del monómero, se obtiene el peso molecular medio de un homopolímero.

Los polímeros, naturales o sintéticos, suelen tener pesos moleculares muy elevados, generalmente de 10,000 a 1,000,000 y aún superior (grado de polimerización de 500 a 50,000). Suelen ser sólidos, aún cuando los monómeros de partida sean gases o líquidos. Estos polímeros, conocidos corrientemente en la terminología comercial y técnica como altos polímeros, son los constituyentes habituales de las materias plásticas artificiales y de las resinas artificiales.

Tradicionalmente se consideran materias plásticas (o simplemente plásticos) altos polímeros de estructura unidimensional (lineal), rígidos a temperatura ambiente, que se vuelven blandos y flexibles por aumento de la temperatura (termoplasticidad) pudiendo moldearse por el calor o presión. El concepto de resinas artificiales no aparece, definido en la literatura de la especialidad de una forma muy precisa, pero parece que, con el se ha querido designar un grupo de polímeros, obtenidos artificialmente, especialmente aptos para la elaboración de pinturas y barnices, en sustitución de las resinas naturales clásicas en este sector, gracias a su solubilidad en solventes orgánicos y las características técnicas de sus películas delgadas. Algunas materias plásticas, que presentan una termoplasticidad inicial, son termoconvertibles,

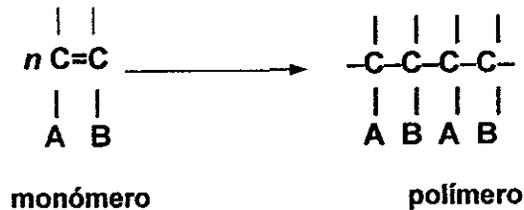
mediante la acción del calor y/o catalizadores adecuados y pierden rápidamente su estado termoplástico inicial para dar polímeros duros e infusibles. Las materias plásticas que conservan su termoplasticidad se destinan a la elaboración de objetos por inyección, extrusión, etc., en tanto que las termoconvertibles se elaboran por el método de líquido o polvo de moldeo. En la termoconversión (curado, reticulación) se produce un notorio aumento de la magnitud molecular del polímero, por creación de enlaces reticulares intermoleculares y el polímero adquiere su forma o situación definitiva, como ocurre en el caso de los barnices "al horno".

Otras propiedades de los polímeros como son, su viscosidad, punto de transición, cristalinidad, grado de reticulación, refuerzo, propiedades eléctricas, etc. influyen notoriamente sobre el dominio de aplicación.

## **2. PRODUCTOS DE POLIMERIZACIÓN.**

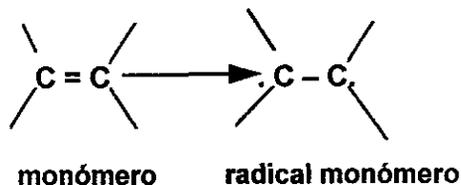
Los productos de polimerización, denominados también homopolímeros, proceden de la unión de varias moléculas simples, de la misma especie química (monómeros), con uniones múltiples entre átomos de carbono directamente; las moléculas simples se unen a consecuencia de la apertura de estas uniones, para formar macromoléculas con ayuda de uniones directas entre átomos de carbono. Si la unión se produce entre moléculas de especies químicas diferentes (monómeros diferentes) se obtienen los productos de copolimerización, también denominados copolímeros.

Se puede representar esquemáticamente un proceso de polimerización (homopolimerización) de un monómero cualquiera del siguiente modo:

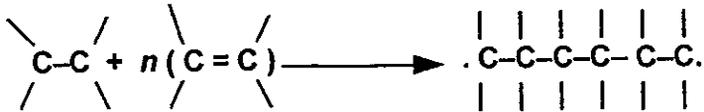


### 3. PROCESOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN.

La polimerización de los monómeros con enlaces múltiples carbono-carbono se produce por un mecanismo conocido como "polimerización de adición" y a expensas de los electrones pi de los enlaces múltiples del carbono, con lo que tiene lugar la aparición de radicales libres, iniciadores de la polimerización:



Este radical se produce generalmente por la acción de un catalizador, iniciador de polimerización. Como tales se emplean peróxidos orgánicos, capaces de facilitar la formación de radicales libres del monómero (propagación de la polimerización):



propagación de la polimerización

El proceso puede detenerse y regularse adecuadamente mediante la presencia de reguladores de cadena que evitan el crecimiento excesivo de la molécula, o detenerse en un momento dado mediante la adición de inhibidores de polimerización.

En cuanto al modo de realizar industrialmente la polimerización se distinguen los siguientes:

Polimerización en masa

- " en emulsión
- " en suspensión
- " en disolvente
- " en disolvente/no disolvente.

En el método de **polimerización en masa** es el propio monómero el que actúa de disolvente del polímero, que al final de la polimerización, se separa del monómero que no ha reaccionado.

En la **polimerización en emulsión** se emplea agua como fase dispersante, un iniciador promotor de la formación de radicales libres y un agente emulsionante tensoactivo para disminuir la tensión superficial entre la fase acuosa y el monómero. Los polímeros quedan en forma de látex,

generalmente con un tamaño de partícula entre 0.01 y 1.0 micras, que se venden como látex para usarlos en formulaciones de pinturas, acabados textiles, adhesivos, ligantes para papel, ceras, pulimentos, etc., pero pueden también coagularse para obtener el polímero en estado sólido (se coagulan los látex de policloruro de vinilo, los de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, los de politetrafluoretileno y los de politrifuorcloroetileno).

En la **polimerización en suspensión** el polímero aparece en forma de pequeñas esferas de 50 a 2,000 micras (polimerización en perla), que se separan al final de la operación. De esta forma se obtienen polvos de moldeo de polimetacrilato, poliestireno, copolímero cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, policloruro de vinilo y acetato de polivinilo. Las perlas pueden mezclarse con colorante, plastificantes, estabilizantes, etc., con facilidad.

En la **polimerización en solución** del monómero y el catalizador de polimerización se disuelven en un disolvente inerte, que se separa al final del proceso. Como disolventes se pueden utilizar hidrocarburos aromáticos (tolueno, etilbenceno) y como catalizadores se emplean también catalizadores iónicos (cloruro de aluminio, fluorhídrico). Por este procedimiento se obtienen por ejemplo, copolímeros estireno-acrilonitrilo, resinas del petróleo, etc.

En la **polimerización en suspensión** el polímero se va precipitando gradualmente a medida que progresa la polimerización, a causa de la insolubilidad en el medio de reacción. Eventualmente, en este proceso suelen emplearse disolventes que disminuyen la solubilidad del polímero, el cual se separa por filtración o centrifugación.

Por este procedimiento se obtienen copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo y el politetrafluorcloroetileno.

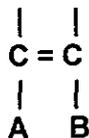
Según sean las condiciones de la polimerización y la estructura del monómero utilizado, se observan diferencias en las moléculas de los polímeros, que se resumen a continuación:

- a) Polímeros de estructura lineal ramificada, incluso reticulada, con eslabones cabeza-cola o cabeza-cabeza (cola-cola).
- b) Polímeros estereoespecíficos, generalmente obtenidos mediante un proceso de polimerización estereoespecífica dirigida.

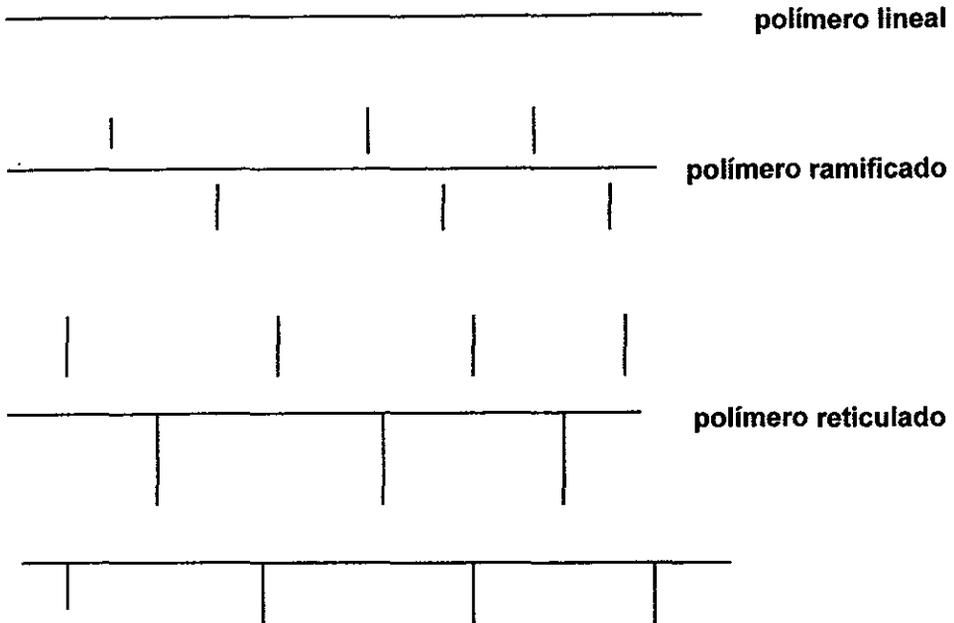
Los polímeros de los apartados a) y b) pueden presentar cierto grado de cristalinidad (orientación molecular).

- c) Los telómeros, homopolímeros que se caracterizan por la saturación de los extremos de la molécula por átomos o grupos atómicos procedentes de un telógeno.

En los monómeros asimétricos, existe la doble posibilidad de un encadenamiento cabeza-cola o la de cabeza-cabeza (cola-cola).



La molécula polimérica puede ser lineal, ramificada o reticulada:



En los homopolímeros con carbonos asimétricos (carbonos con sustituyentes diferentes), la molécula del polímero presenta un tipo de estereoisomería, según sea la disposición espacial de los sustituyentes con relación al plano de la molécula.

**Polímero isotáctico** (todos los sustituyentes "R" están situados a un mismo lado de la cadena carbonada).

**Polímero sindiotáctico** (la posición de los sustituyentes "R" es alternativa a uno y otro lado de la cadena).

**Polímero atáctico** (la disposición de los sustituyentes "R" es totalmente irregular).

Los polímeros presentan en ocasiones cierto grado de cristalinidad que se puede atribuir a una disposición ordenada de las moléculas de aquel, dentro del conjunto molecular. La cristalinidad se pone de manifiesto, especialmente, mediante diagramas de interferencia con rayos X e influye poderosamente en las propiedades físicas y mecánicas del polímero.

#### **4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.**

Propiedades de los polímeros, tales como el peso molecular medio, viscosidad, punto de transición, cristalinidad, grado de reticulación, refuerzo, propiedades eléctricas, propiedades ópticas y otras, influyen grandemente sobre el campo de utilización de los polímeros. La determinación del peso molecular medio se efectúa por medidas físicas, tales como viscosidad, difusión, presión osmótica, etc., y de un sólo tipo, sino por mezclas de moléculas de distinta magnitud molecular, siendo, por tanto, el peso molecular medio un valor representativo.

#### **5. POLÍMEROS MODIFICADOS.**

Una vez efectuada la polimerización y obtenido el polímero, pueden introducirse varias modificaciones en el mismo. Son las más importantes son:

**Cloración.** Que consiste en la introducción de átomos de cloro, con distribución irregular en la molécula, mediante la acción generalmente de cloro elemental. Los polímeros clorados (por ejemplo, cloropolietileno) poseen propiedades algo diferentes del polímero original.

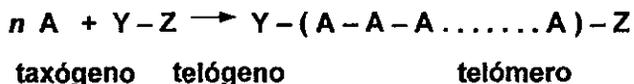
**Cloro-sulfonación.** Tratamiento simultáneo del polímero con cloro y anhídrido sulfuroso, con introducción de átomos de cloro y grupos clorosulfonilo (por ejemplo, clorosulfopolietileno). Los polímeros así modificados son vulcanizables por óxidos metálicos.

**Irradiación.** Tratamiento del polímero con rayos gamma, con formación de enlaces cruzados intermoleculares. La magnitud molecular del polímero aumenta y adquiere ciertas propiedades especiales.

La policondensación o modificación con productos de policondensación, con lo que el producto adquiere el carácter de un producto mixto de policondensación (o poliadición) y de polimerización.

**Telómeros.** Son un tipo especial de homopolímeros que se distinguen de los ordinarios en que el polímero se satura en los extremos de la molécula con átomos o grupos atómicos determinados (telógenos).

El monómero polimerizable, denominado taxógeno, que representaremos por A, puede ser etileno, acetileno, compuestos vinílicos, tetrafluoretileno, etc.; es decir; compuestos orgánicos con enlaces múltiples carbono-carbono. El telógeno puede ser cloruro de acetilo, cloruro de tionilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, etc. (representada por la Y-Z):



La telomerización, al igual que la homopolimerización, se inicia mediante la formación de radicales libres (mediante iniciadores basado en, peróxidos orgánicos). Los telómeros se emplean como auxiliares textiles, plastificantes, lubricantes, materias primas para fibras sintéticas, pulimentos, ceras sintéticas y otras aplicaciones. Su peso molecular no suele ser muy elevado.

## 6. PRODUCTOS DE COPOLIMERIZACIÓN.

En este concepto quedan comprendidos los productos obtenidos por vía de síntesis química y que respondan a las descripciones siguientes:

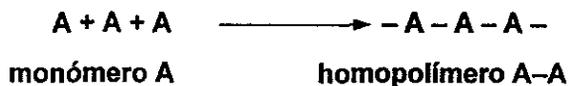
- a) Materias artificiales, incluidas las resinas artificiales, productos de copolimerización.
- b) Productos artificiales similares de copolimerización, aún cuando su grado de copolimerización no sea tan elevado, a condición, sin embargo, de que mantengan el carácter de producto de copolimerización.

El proceso de copolimerización es un caso particular del proceso mas general denominado de polimerización, proceso en el cual se unen varias moléculas simples (monómeros) de la misma especie química, que contienen enlaces múltiples entre átomos de carbono; las moléculas simples se unen, a consecuencia de la apertura de estos enlaces múltiples, para formar las macromoléculas, mediante uniones directas carbono-carbono.

Por tanto, conforme a esta definición, que coincide con los conceptos científicos y tecnológicos actuales, los productos de polimerización, denominados habitualmente homopolímeros, son consecuencia de un proceso que se caracteriza por la participación de un solo monómero, que, en adelante, designaremos abreviadamente por "A" conteniendo en su molécula enlaces carbono-carbono múltiples. La macromolécula del homopolímero esta basada, en consecuencia, sobre un esqueleto carbonado en el que intervienen exclusivamente átomos de carbono.

Independientemente de la cadena carbonada, el homopolímero puede llevar lateralmente a ella grupos funcionales distintos de los grupos constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno; por ejemplo, grupos carboxilo, sulfónico, radicales halogenados, etc., dependiendo de la estructura funcional de los monómeros de partida.

Se puede representar simplificadaamente el proceso de homopolimerización de la siguiente forma:



Por el contrario los productos de copolimerización (copolímeros) se caracterizan por la intervención de dos o más monómeros, A, B; C....., de especies químicas diferentes en la formación del esqueleto macromolécula del copolímero, aun cuando este esqueleto está basado igualmente en uniones directas carbono-carbono, exclusivamente. El copolímero presenta eslabones diferentes en su molécula procedentes de los monómeros participantes.



Al igual que con los homopolímeros, los copolímeros suelen poseer en la molécula cadenas laterales con grupos atómicos distintos de los puramente hidrocarbonados, según sea la naturaleza de los monómeros de partida.

## 7. CLASES DE COPOLÍMEROS.

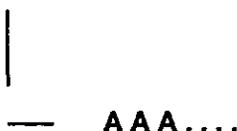
Según el número de especies de monómeros diferentes que intervengan en la formación del copolímero, la manera de conducir la copolimerización (determinante en gran medida de la estructura final del copolímero) y otras características, se distinguen diversas clases de copolímeros:

a) Copolímeros estadísticos o al azar. Resultan en un proceso de copolimerización en el que intervienen dos monómeros, A y B, y la copolimerización se produce, bien espontáneamente o mediante la iniciación con catalizadores adecuados (generalmente peróxidos orgánicos). La distribución de los eslabones A y B en la cadena carbonada del copolímero sigue las leyes de probabilidad estadística, de donde recibe nombre este grupo. Pueden representarse esquemáticamente así:



La formación del esqueleto carbonado del copolímero puede no tener lugar exclusivamente en sentido lineal, ya que, según sean las condiciones de copolimerización y, especialmente, la funcionalidad de los monómeros

participantes, pueden aparecer esqueletos carbonados ramificados, sobre todo si uno o varios de los monómeros participantes tienen funcionalidad superior a dos.

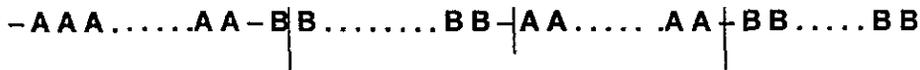


**copolímero estadístico, ramificado, A-B**

b) Copolímeros alternantes:



c) Copolímeros en bloque. Están constituidos por segmentos, lineales o ramificados, mas o menos largos, de homopolímeros A-A y B-B, unidos entre sí.

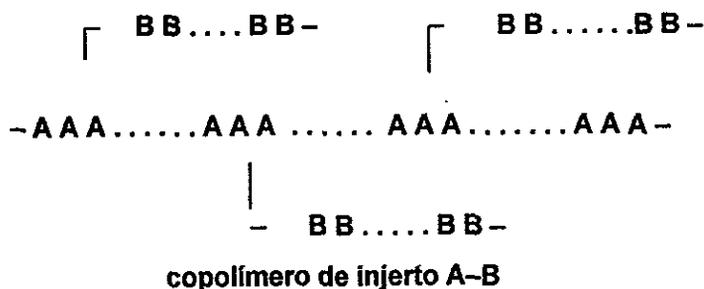


**copolímero en bloque A-B**

Este tipo de copolímeros se obtiene por un proceso especial que consiste en añadir monómero A sobre homopolímero B-B, ya formado, copolimerizando hasta un cierto grado, en que se detiene voluntariamente el proceso.

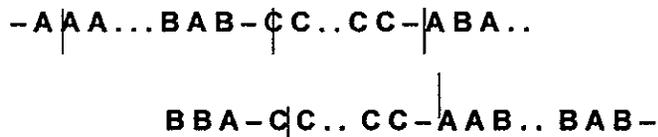
A continuación se añade sobre el copolímero anterior monómero B y se prosigue de igual forma, y así sucesivamente.

d) Copolímeros de injerto. Sobre determinados centros activos, interiores de la cadena carbonada de un homopolímero A-A, ya formado, se introducen lateralmente (se injertan) cadenas laterales de homopolímero B-B, para lo cual se copolimeriza monómero B con homopolímero A-A mediante iniciadores catalíticos adecuados. La introducción de las cadenas laterales B-B se produce en determinados centros especialmente activos del homopolímero A-A.



Este tipo de copolímeros tiene lugar casi siempre, simultáneamente con la formación con la formación del copolímero de injerto A-B, la aparición, en mayor o menor proporción, de homopolímero B-B, debido a la tendencia del monómero B a polimerizarse consigo mismo. Por ello consisten generalmente en una mezcla de copolímero de injerto A-B / homopolímero B-B.

e) Terpolímeros. Reciben este nombre los copolímeros en los que intervienen tres monómeros, A, B, C, diferentes. Al igual que los copolímeros binarios A-B, los terpolímeros pueden poseer estructuras correspondientes al tipo de los copolímeros estadísticos (lineales o ramificados).



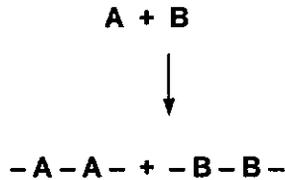
terpolímero en bloque A-B-C



terpolímero de injerto A-B-C

Como en el caso de los copolímeros binarios, de injerto, los terpolímeros A-B-C suelen ir acompañados, en la práctica, de cierta proporción de copolímero estadístico B-C y, a veces, de proporciones mínimas de homopolímeros B-B y C-C.

f) Falsos copolímeros. Reciben este nombre productos que resultan en la polimerización conjunta de dos monómeros A y B, los cuales, a causa de la incompatibilidad mutua y de la escasa afinidad reactiva entre sí, no conducen a un verdadero copolímero A-B sino a una mezcla física de homopolímero A-A + homopolímero B-B. Este tipo de copolimerización conjunta no puede considerarse como un verdadero proceso de copolimerización.



homopolímero A-A + homopolímero B-B  
falso copolímero A-B

g) Telómeros. Se obtienen mediante un proceso similar a la polimerización ordinaria, pero que se distingue de esta en que el polimerizado (telómero) se satura en los extremos de su molécula con átomos o grupos atómicos determinados (telógeno).

El monómero polimerizable, denominado taxógeno, que representaremos por "A", suele ser etileno, acetileno, compuestos vinílicos, tetrafluoretileno, etc., es decir, compuestos orgánicos con enlaces múltiples carbono-carbono. El telógeno suele ser cloruro de acetilo, cloruro de tionilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, etc., y los representaremos por Y-Z.



h) Telomerización. Obtención de polímeros de bajo peso molecular a partir de compuestos no saturados.

## B. COPOLÍMEROS DE (ETILENO-ACETATO DE VINILO)

### 1. COMPOSICIÓN.

Acetato: 30-15 %

Etileno: 70-85 %

### 2. FORMAS DE PRESENTACIÓN.

Se presentan en forma sólida, en dispersiones acuosas o en disolución en disolventes orgánicos.

### 3. PROPIEDADES.

Vulcanizables con peróxidos, flexibilidad, solubilidad en tolueno y benceno a temperatura ambiente, resistencia a la tracción de alrededor de 70.30 Kg/cm<sup>2</sup>, peso específico 0.95, tenacidad y resistencia a la rotura bajo tensión de medios activos.

#### **4. APLICACIONES.**

Materiales termoplásticos para moldeo e inyección (discos de gramófono, placas onduladas, etc.) Materias primas para barnices. Recubrimientos textiles y de papel. Adhesivos para textiles. Espesantes para lacas de cabello. Pavimentos plásticos.

#### **C. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.**

##### **1. GENERALIDADES.**

Los principios del espectro infrarrojo fueron desarrollados principalmente en 1940, y los instrumentos registradores sencillos de uso diario fueron adquiridos por muchos laboratorios en 1950. Con la llegada de los instrumentos que emplean las Transformadas de Fourier esta técnica ha adquirido nuevamente mucha importancia en sus aplicaciones cualitativas y cuantitativas.

Todos los átomos y moléculas son capaces de absorber energía. La energía se puede proporcionar en forma de radiación electromagnética. El tipo y cantidad de radiación absorbida por una molécula guarda relación con la estructura y con el número de moléculas que interaccionan con la radiación. El estudio de estas dependencias se conoce como espectroscopia de absorción.

Un haz de energía luminosa está formado por radiaciones de diferente longitud de onda y frecuencia, el conjunto constituye el espectro electromagnético el cual se ilustra en la Tabla 1.

De acuerdo con la longitud de onda de las radiaciones se tienen diferentes regiones entre las que se encuentra el infrarrojo, el cual se subdivide en:

**Infrarrojo cercano.** ( $14286-4000\text{ cm}^{-1}$ ) en esta región se observan picos debidos a vibraciones de estiramiento entre el hidrógeno y otros átomos, así como bandas de sobretono y bandas de combinación.

**Infrarrojo medio o fundamental.** Se observan vibraciones fundamentales entre  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , se emplea en la determinación de grupos funcionales orgánicos, es la región que tiene más aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo.

**Infrarrojo lejano.** La longitud de onda de esta región del espectro se encuentra entre  $200-20\text{ cm}^{-1}$ , en ella se observan vibraciones y rotaciones de baja frecuencia.

**TABLA 1**  
**REGIONES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO**

REGIONES	INTERVALOS DE LONGITUD DE ONDA
Rayos $\gamma$	$1.0 \times 10^{-10} - 1.0 \times 10^{-14}$ m
Rayos x	$1.0 \times 10^{-19} - 6.0 \times 10^{-12}$ m
Ultravioleta	$3.8 \times 10^{-7.0} - 1.0 \times 10^{-9.0}$ m
Visible	$7.8 \times 10^{-7.0} - 3.8 \times 10^{-7.0}$ m
Infrarrojo	$1.0 \times 10^{-3.0} - 7.8 \times 10^{-7.0}$ m
Infrarrojo lejano	$1.0 \times 10^{-3.0} - 3.0 \times 10^{-5.0}$ m
Infrarrojo medio	$1.0 \times 10^{-5.0} - 3.0 \times 10^{-6.0}$ m
Infrarrojo cercano	$1.0 \times 10^{-6.0} - 7.8 \times 10^{-7.0}$ m
Microondas	$0.3 - 1.0 \times 10^{-3.0}$ m

En la Tabla 2 se muestran algunos enlaces que causan absorción en la región de infrarrojo medio.

**TABLA 2**  
**ANÁLISIS ESPECTRAL**

REGIÓN ESPECTRAL	NÚMERO DE ONDA cm <sup>-1</sup>	ENLACE QUE CAUSA LA ABSORCIÓN
2.70 – 3.30	3750 – 3000	OH, NH, alargamiento
3.00 – 3.40	3300 – 2900	C≡C–H, >C=C<, Ar–H ( C–H alargamiento )
3.30 – 3.70	3000 – 2700	H <sub>3</sub> C–, –CH <sub>2</sub> , ( C–H alargamiento )
4.20 – 4.90	2400 – 2100	C≡C, C≡N, alargamiento
5.30 – 6.10	1900 – 1650	C=O ácidos, aldehidos, cetonas, amidas, ésteres, anhídridos ( alargamiento )
5.90 – 6.20	1675 – 1500	>C=C< alifático y aromático >C=N– alargamiento
6.80 – 7.70	1475 – 1300	C–H flexión
10.0 – 15.4	1000 – 0650	>C=C<, Ar–H, flexión fuera del plano

La espectroscopia en el FT-IR a través del análisis del espectro correspondiente, permite distinguir a un grupo funcional de otro y proporciona las características estructurales más importantes de un compuesto, la variación de intensidad de una banda en particular respecto a la concentración permite su aplicación en el análisis cuantitativo.

La absorción en el IR origina cambios vibracionales moleculares a valores de energía específicos que originan bandas de absorción.

Para que se verifique la absorción infrarroja deben cumplirse dos condiciones: a) La energía de radiación debe coincidir con la diferencia de energía vibracional entre el estado excitado y el basal, la molécula absorberá entonces la energía radiante aumentando su vibración molecular. b) Debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolo.

Las vibraciones fundamentales pueden ser longitudinales (stretching) y de deformación (bending), las primeras no alteran el eje ni los ángulos de enlace a diferencia de las vibraciones de deformación que requieren mas energía.

Las vibraciones longitudinales o stretching pueden ser:

Vibración simétrica (A). Es aquella para la que el vector de desplazamiento con respecto a cualquier otro átomo, cuando se refleja en el centro de simetría, coincidirá con el vector del correspondiente átomo que sea su imagen especular. Las vibraciones que son simétricas al centro de simetría y que no producen un cambio en el momento dipolo son inactivas en el infrarrojo.

Vibración asimétrica (B). Se presenta un cambio en el momento dipolo durante estas vibraciones, el centro donde se concentra la carga positiva y negativa se mueve de tal manera que el centro eléctrico del grupo se desplaza alejándose del átomo positivo.

Las vibraciones de deformación o bending por que el ángulo entre dos enlaces varía en forma continua, se emplea el símbolo  $\delta$  si la vibración se presenta en el mismo plano de la molécula y  $\gamma$  si se encuentra fuera del plano, se clasifican como:

Oscilación o flexión especial (C).

Balanceo o flexión plana (D).

Torsión (E).

Deformación o tijereteo (F). Ver fig. 1

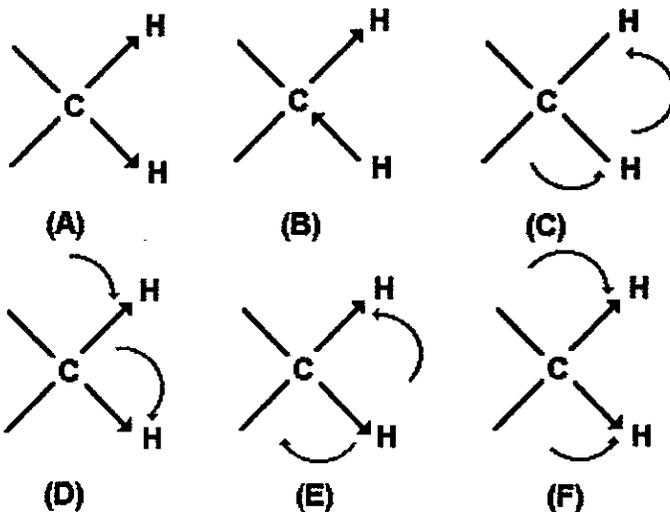


FIG. 1. VIBRACIONES LONGITUDINALES Y DE DEFORMACIÓN EN LOS ENLACES.

## 2. DEFINICIONES.

**Frecuencia  $\nu$ .** Es el número de ondas que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo.

**Numero de onda  $\bar{\nu}$ .** Es el inverso de la longitud de onda (cuando la longitud de se expresa en centímetros). Su dimensión en el recíproco de la longitud, y su unidad  $\text{cm}^{-1}$ , esta es la unidad más empleada en el IR.

**Absorción de la radiación.** Cuando una radiación electromagnética pasa a través de un compuesto químico, este puede absorber una parte de esta. Cada frecuencia de dicha radiación tiene una energía característica, cuando las moléculas absorben radiación pasan de un estado basal ( $E_1$ ) a un estado excitado ( $E_2$ ). Ver fig. 2.



FIG. 2. ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Como parte de la radiación se absorbe a una frecuencia determinada, su intensidad disminuye y esta propiedad se aprovecha para la identificación o cuantificación de compuestos.

### 3. INSTRUMENTACIÓN.

Los instrumentos empleados para el análisis por infrarrojo son de dos tipos: los dispersivos que actualmente están discontinuados y los que emplean Transformadas de Fourier. Las dos clases de instrumentos proporcionen el espectro en el IR, la interpretación final es la misma a pesar de que los instrumentos modernos ofrecen mas ventajas.

#### 3.1 INFRARROJO DISPERSIVO.

Esta instrumentación se basa en la dispersión de la radiación infrarroja proveniente de una fuente por medio de una rejilla de difracción.

La luz policromática de una fuente infrarroja, se divide en dos haces iguales, el de referencia y el de muestra, que pasan a través de un espejo sectorial o Chooper cuya función es permitir el paso de manera intermitente; estas dos señales pasan al monocromador a través de una rejilla de difracción, la luz monocromada pasa a través de la rejilla de salida del monocromador al detector y posteriormente la señal se amplifica, dando como resultado un espectro. Ver fig. 3.

Los componentes básicos que se caracterizan a los instrumentos dispersivos son:

Fuente de radiación infrarroja.

Región para la muestra.

Monocromador (con rejilla de difracción).

Detector y Sistema de registro.

**Fuente de radiación.**

Dos tipos de materiales se emplean de ordinario para suministrar la energía radiante necesaria para el trabajo en la región infrarroja. Estos materiales son sustancias refractarias que se calientan al rojo a un arrollamiento de hilo de Nicrom que se calienta por resistencia hasta la incandescencia.

Las fuentes de radiación más empleadas son:

**Filamento de Nernst.** Es un tubo de óxidos de circonio e itrio formando un cilindro de diámetro de 1 a 2 mm y una longitud de 20 mm, en los extremos del cilindro hay alambres de platino para el paso de corriente, se calienta eléctricamente a unos 1750 °C. Se requiere además de un sistema de enfriamiento para evitar que el calentamiento sea máximo. El filamento de Nernst produce una radiación más intensa, pero, debido a su mayor temperatura de trabajo, es menos duradero.

**Globar.** Es una barra de carburo de silicio calentada eléctricamente, generalmente de 5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro, que opera a temperaturas entre 750 a 1200 °C, a causa de su susceptibilidad a la oxidación, no puede trabajar a temperaturas mas altas sin una manifiesta reducción de su vida y tiene la ventaja de un coeficiente positivo de resistencia. Se requiere enfriamiento por agua de los contactos eléctricos.

**Fuente de Nicromo.** Es de intensidad menor, pero de mayor duración y menos requerimientos instrumentales. Es una espiral muy apretada de un alambre de níquel/cromo calentado por el paso de la corriente.

**Monocromador.** Un monocromador sirve para eliminar o rechazar la radiación de longitud de onda no deseada. Es un sistema dispersivo donde la radiación policromática emitida por la fuente es convertida en haces monocromáticos a través de una o más rejillas de difracción.

### **Sistema de detección.**

La cantidad de energía que se detecta es muy baja, por lo que los detectores deben ser muy sensibles. Los más utilizados, convierten la radiación incidente en una señal eléctrica proporcional que se produce como una señal alterna que es amplificada y medida.

**Detectores de fotones.** Consisten de una película delgada de material semiconductor tal como el sulfuro de plomo, telurio de plomo, antimonio de indio o gotas de un vidrio no conductor. La absorción de fotones de suficiente energía, originan una disminución en la resistencia del material. Estos detectores se emplean en el infrarrojo lejano.

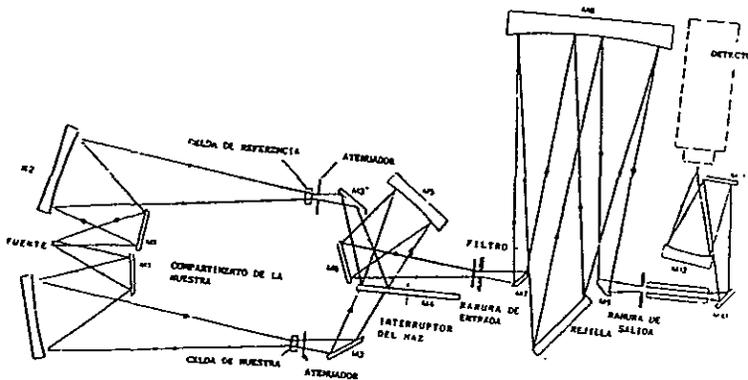
**Detectores térmicos.** Pueden ser de varios tipos:

a) **Bolómetro o Termómetros de Resistencia.** Cambian su resistencia dependiendo de la temperatura. Es una resistencia sensible a la temperatura, con un alambre de platino o un termistor. Cuando el sensor absorbe la radiación infrarroja incidente, el circuito se desequilibra y esta señal es medida y amplificada.

b) **Termopar.** Desarrollan un voltaje en función de la temperatura. Es el detector de infrarrojo más ampliamente utilizado, generalmente consiste en

un trozo de metal noble ennegrecido (por ejemplo oro) que actúa como un verdadero absorbente de la radiación, la hoja se solda a dos metales de potencial termoeléctrico muy diferente por lo cual se mide una diferencia de voltaje.

c) **Célula neumática de Golay o Termómetros de gas.** Se basan en el incremento de la presión con la temperatura de un gas inerte encerrado en un tubo.



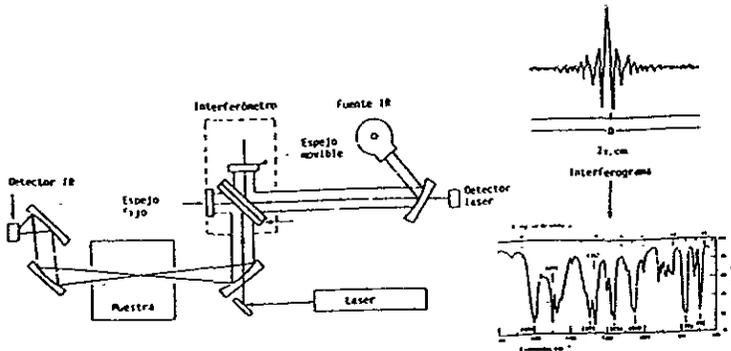
**FIG. 3. DIAGRAMA ÓPTICO DE UN ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO DISPERSIVO**

### 3.2 INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER.

Llamado así porque en lugar de dispersar la luz, utiliza un interferómetro del que se obtiene una señal llamada interferograma que es convertida en un espectrograma por medio de una computadora utilizando las ecuaciones de Transformadas de Fourier.

El espectrofotómetro de Transformadas de Fourier tiene una fuente luminosa que emite radiación infrarroja policromática, la cual llega a un divisor de haz hecho normalmente de KBr o Csi colocado en una posición de 45 grados y con un pequeño recubrimiento de germanio en la parte posterior. La función de este es dividir el haz procedente de la fuente en dos partes iguales: la primera de ellas se refleja hacia un espejo fijo colocado en la parte superior y cuya función es volver a reflejar el haz hacia el divisor de éste. El segundo haz no se refleja, pasa por el divisor hacia un espejo que tiene movimiento lineal el cual servirá para introducir una variable llamada "Diferencia del paso óptico". Los dos haces son recombinados de nuevo en el divisor de haz interfiriéndose constructiva y destructivamente, dependiendo de la diferencia de paso óptico entre el divisor de haz y los espejos. La radiación recambiada pasa a través de la muestra hacia el detector.

En el trayecto del haz infrarrojo corre paralelamente un rayo laser de Helio Neón que proporciona la exactitud en la frecuencia. La señal que se obtiene al final de este proceso es un interferograma, que por las ecuaciones de Transformadas de Fourier convierte en un espectrograma. Ver fig. 4.



**FIG. 4. DIAGRAMA ÓPTICO DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER.**

Los componentes básicos de los instrumentos por transformadas de Fourier en el IR son:

Fuente de radiación.

Interferómetro de Michelson.

Detectores.

Sistema de procesamiento de datos.

#### **Interferómetro de Michelson.**

Es un sistema utilizados para dividir un haz de radiación en dos y luego volver a combinar los haces, introduciendo una diferencia en su trayectoria.

Este haz combinado pasa a través de la muestra y va hacia el detector. La división del haz se logra con un separador que transmite aproximadamente el 50% y refleja el resto, obteniendo un patrón de interferencia.

### **Detectores Piroeléctricos.**

Están formados por cristales como: sulfato de triglicina (TGS), sulfato de triglicina deuterada (DTGS), tantalato de litio, mercurio-cadmio-telurio que tienen una respuesta más rápida que el termopar. Estos detectores poseen una polarización eléctrica interna a lo largo de un eje, originando un alineamiento del momento dipolo, la alteración térmica del espacio de la red causada por la absorción de radiación infrarroja origina un cambio en la polarización eléctrica que se detecta en los electrodos conectados de cristal. Los detectores de este tipo tienen una velocidad de respuesta muy rápida y se emplean en los instrumentos con Transformadas de Fourier.

### **Sistema de procesamiento de datos.**

Consiste de una computadora capaz de realizar operaciones matemáticas de las ecuaciones de Transformadas de Fourier, para su procesamiento y lograr un interferograma es necesario digitalizar y almacenar la potencia radiante a intervalos iguales de retardo. Es decir, se necesita descomponer un interferograma en elementos de resolución, medir la potencia de cada uno de ellos, digitalizarlos y almacenarlos en la memoria de la computadora. La teoría de la información hace posible calcular el número mínimo de elementos de resolución  $X$  que permitan reconstruir un espectro a partir de un interferograma, sin pérdida de detalles.

#### 4. VENTAJAS DEL ESPECTROFOTÓMETRO FT-IR RESPECTO AL DISPERSIVO.

Espectrofotómetro FT-IR.

Ventajas Múltiples (Ventajas de Fellgett).

*Se mide en forma simultánea todas las frecuencias.*

Mayor rapidez.

Mayo número de barridos.

Ventaja de Jaquirnot.

El 95 % de la energía de las lámparas se aprovecha (no hay rendijas).

Existe una misma relación señal-ruido.

Ventaja de Connes.

Usa una referencia de rayo laser Helio-Neón.

Ofrece una calibración de 0.01  $\text{cm}^{-1}$ .

Ventajas de resolución.

Resolución constante en todas las longitudes de onda.

No hay discontinuidad en el espectro.

Velocidad.

*La electrónica que se utiliza tiene una respuesta de segundos.*

Debido a la rapidez se puede acoplar a un cromatógrafo de gases.

Ventajas de operación.

Capacidad de memoria para guardar de tres a miles de espectros según se amplíe la memoria del instrumento.

Puede hacer uno o más barridos de fondo (Background).

Puede hacer la diferencia de espectros que es de gran ayuda para el análisis cualitativo.

**Espectrofotómetro Dispersivo.**

Se miden sucesivamente las frecuencias.

Un solo barrido.

Solo el 10 % de la energía de la lámpara se aprovecha.

Una rejilla de difracción con menor resolución.

La resolución varía por las rejillas.

Hay discontinuidad por la rejilla y los filtros.

## **5. MANEJO DE MUESTRAS.**

La muestra para un examen de infrarrojo se puede ser muestras en estado de gas, solución, líquido puro o sólido suspendido en una matriz apropiada.

### **Muestras de gases.**

Pueden obtenerse espectros de un líquido de bajo punto de ebullición o gas permitiendo la expansión de la muestra en una celda evacuada: Existe una gran variedad de celdas para este objeto con longitudes de trayectoria que varían de unos pocos centímetros a varios metros. Las mayores longitudes de trayectoria se obtienen en celdas compactas proporcionando superficies

reflectoras internas, de modo que el haz pasa numerosas veces por la muestra antes de salir de la celda.

### **Soluciones.**

El empleo de soluciones diluidas para estudios de infrarrojo ofrece muchas ventajas como: la facilidad de preparación de la muestra, uniformidad de dispersión del soluto, posibilidad de fijar la concentración y reproducibilidad de los datos.

Los disolventes mas utilizados en los estudios de espectros en solución son: cloroformo, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono. En la selección se debe considerar los intervalos del espectro donde las absorciones de estos son *significativamente fuertes*.

### **Líquidos Puros.**

Cuando la cantidad de muestra es pequeña o cuando no se dispone del disolvente apropiado, es práctica común obtener espectros de líquido puro. Comúnmente, una gota de líquido puro es comprimida entre dos ventanas de cloruro de sodio.

### **Sólidos.**

Los sólidos que no pueden disolverse adecuadamente pueden ser suspendidos en un medio transparente formando una mezcla de dos fases.

Se emplean dos métodos; en la primera, de 2 a 5 mg de la muestra finamente triturada se mezclan con una o dos gotas de un aceite pesado (Nujol). Si interfieren las bandas de hidrocarburo, puede usarse Fluoroluble,

un polímero halogenado. La mezcla de dos fases resultante se examina como una delgada película entre dos ventanas de NaCl.

En el segundo método 1 mg de la muestra finamente triturada con 100 mg de bromuro de potasio se comprime para obtener una pastilla de KBr.

## 6. RELACIÓN DE LAMBERT-BEER Y SU APLICACIÓN CUANTITATIVA.

El análisis cuantitativo infrarrojo se fundamenta en la ley de Lambert-Beer que se basa en la intensidad relativa de radiación que llega al detector o el porcentaje de transmisión de la radiación incidente al pasar por la muestra.

La ley de Beer expresa la relación directa entre la cantidad de energía absorbida y la concentración del compuesto a cuantificar: la absorbancia es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución y a la concentración de la especie que produce la absorción. Dependiendo de las unidades de medida, esta ley puede ser escrita en una variedad de formas:

$$A = \epsilon c l / P.M. = abc = \log I_0 / I = -\log T = \log 100\%T = I/I_0$$

donde:

A = absorbancia.

c = concentración en gramos por litro o mol por litro.

l = b = grosor de la celda en cm.

a =  $\epsilon / P.M.$  = coeficiente de absortividad, es una constante de proporcionalidad y es característica del compuesto para esa absorción particular.

e = coeficiente de absortividad molar.

Esta es una característica de la muestra en una frecuencia particular y casi es la misma para un grupo de compuestos, si la banda de absorción es característica de ese grupo.

$I_0$  = intensidad de la radiación incidente.

$I$  = intensidad de radiación transmitida.

$T$  = transmitancia.

El procedimiento para la cuantificación de un componente, es la medida de la absorbancia a diferentes concentraciones del compuesto puro.

## **7. MEDIDAS DE LA ABSORBANCIA EN INFRARROJO Y SU APLICACIÓN CUANTITATIVA.**

El método de la línea base consiste en dibujar una línea para representar la línea base de la banda de absorción. Como se observa en la figura 5, la línea base representativa puede dibujarse de varias formas, dependiendo de la forma de la señal seleccionada. El método de la línea base tiene las siguientes ventajas: a) La absorción de la celda y otras absorciones no relacionadas con la banda en estudio se hacen mínimas. b) La recopilación de datos experimentales es rápida, puesto que se necesita un número relativamente pequeño de determinaciones espectrales. c) Los cálculos numéricos son sencillos y rápidos.

En la elección de la línea base debe considerarse lo siguiente:

- a) Si no existen sustancias perturbadoras, se dibuja la línea 1.

b) Si esta presente una sustancia perturbadora, puede dibujarse la línea base a partir de un solo punto) líneas 2 y 3 =, que depende de la posición de la interferencia ya sea del lado de mayor o menor longitud de onda de la banda que se estudia.

c) Si la banda perturbadora esta cerca de la banda analítica, pero su efecto es esencialmente constante sobre el intervalo de análisis, sería aplicable la línea 4.

Cuando la transmitancia del disolvente es constante o al menos cambia linealmente entre los hombros de la banda analítica, se puede aplicar la línea 5 o la 6. La desviación de efectos instrumentales o químicos.

En todos los casos se escoge la línea base dibujada teniendo en cuenta la reproducibilidad relativa de esta entre los espectros que se comparan. Ver fig. 5.

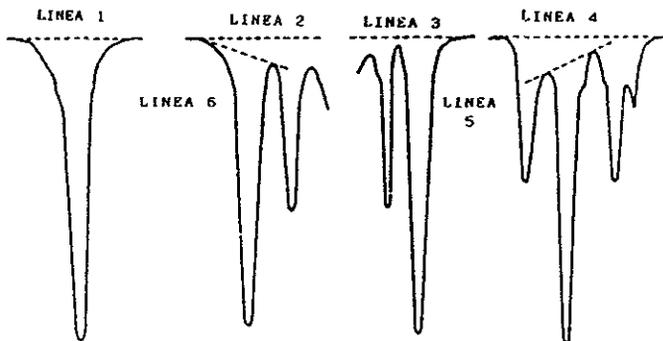


FIG. 5. FORMAS DE DIBUJAR UNA LÍNEA BASE EN UNA BANDA DE ABSORCIÓN

## D. CLASIFICACIÓN ARANCELARIA.

La clasificación arancelaria es decir, la designación y codificación con el que se identifican las mercancías, es uno de los elementos que han de observarse minuciosamente en el momento de realizar el reconocimiento aduanero de las mercancías, toda vez, que en torno a esta codificación se establecen los aranceles, restricciones, requisitos no arancelarios y cuotas compensatorias así como las reglas de origen, es decir, alrededor de la clasificación se aplican los requisitos y normatividad exigible para cada régimen aduanero, de acuerdo a la legislación aduanera, la cual hará válida y legal la introducción o extracción de mercancías al territorio nacional, de ahí la importancia de la exactitud en su determinación.

La designación y codificación de las mercancías de comercio exterior esta contenida en nuestro país en las tarifas de impuestos generales de importación y exportación, misma que forma parte del convenio del sistema armonizado para la designación y codificación de las mercancías de que nuestro país es parte.

Luego entonces, para comprender las leyes de los impuestos generales de importación y exportación, es necesario conocer el sistema armonizado que codifica a las mercancías en el ámbito de subpartida, es decir a seis dígitos dejando libertad a las partes contratantes del convenio de especificar las mercancías por medio de la adición de otros dígitos siempre que se respete el código numérico a seis cifras, nuestro país adiciona un séptimo y un octavo dígito para definir a la mercancía en fracciones arancelarias.

## **1. SISTEMA ARMONIZADO DE DESIGNACIÓN Y CODIFICACIÓN DE MERCANCÍAS.**

Este tema, se aborda, toda vez que, el “Sistema Armonizado de Designación y codificación de Mercancías” es la nomenclatura que fundamenta nuestras tarifas arancelarias contenidas en las leyes de los impuestos generales de importación y exportación.

Para su mejor comprensión, comenzaremos por citar sus antecedentes así pues, la mayoría de los países motivados por el comercio exterior, que a diario practican, después de la Segunda Guerra Mundial, han venido estableciendo una serie de convenios o tratados bilaterales o multilaterales, mismos que pretenden regular las actividades más importantes desarrolladas en el comercio internacional, tal es el caso de las importaciones y exportaciones de toda clase de mercancías existentes hoy en día y como sabemos se requiere en todas las ramas industriales para la transformación y elaboración de productos que posteriormente se comercializan y estas satisfacen diariamente necesidades de todos los seres humanos que habitamos este mundo.

Es por esto que ha existido siempre un gran interés en clasificar dichas mercancías o productos, creando para ello diferentes tarifas, algunas tarifas nacionales que fueron elaboradas empíricamente, otras, aunque originalmente se basaban en un plan metódico pero generalmente obsoleto, fueron reformadas y alteradas para dar lugar a las subsecuentes medidas. Nacionales proteccionistas, disposiciones comerciales internacionales o acuerdos arancelarios multilaterales.

Lo que era de vital importancia y casi una verdadera necesidad de que existiera una nomenclatura aduanera internacional que tuviera y cumpliera con lo siguiente:

**a)** La clasificación sistemática de todas las mercancías que se encuentran en el comercio internacional.

**b)** Una clasificación internacional uniforme de todas las mercancías sobre una base lógica en las tarifas de todos los países que adoptaran esta nomenclatura.

**c)** La adopción de un lenguaje aduanero común aceptado en el ámbito internacional para que la terminología fuera fácilmente entendible entre expertos y para el público en general; con lo cual se logrará simplificar la tarea de importadores, exportadores, productores, transportistas y administraciones de aduanas.

**d)** Simplicidad y certeza de significado en la negociación, aplicación e interpretación correcta de acuerdos bilaterales o multilaterales de carácter aduanal.

**e)** Una recopilación de datos uniforme en el ámbito mundial para facilitar el análisis y la comprobación de las estadísticas del comercio internacional.

## 2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.

A fines de la década de los 60's, hubo un creciente interés entre todas aquellas personas relacionadas con el comercio internacional, en la necesidad de racionalizar y armonizar la nomina de datos de los documentos comerciales y, en particular, de armonizar la designación y codificación de países, unidades de cantidad, modos de transporte, instrucciones de manejo y nada menos que de mercancías, de hecho, se encontró que un artículo podría ser designado 17 veces en el curso de una sola transacción internacional. Es verdad que el desarrollo de las técnicas de transmisión automática de datos, ofrecía una solución a este problema, pero sólo si existe un código reconocido internacionalmente para identificación de bienes, esto ahorraría muchos problemas. El centro principal de estos estudios fue la comisión económica para Europa, a través de su grupo de trabajo sobre facilitación de procedimientos de comercio internacional y un grupo de expertos en requisitos y documentación.

A principios de 1970, representantes del Consejo de Cooperación Aduanera (CCA) discutieron sobre este desarrollo con otras organizaciones internacionales, en una reunión de la Comisión Económica para Europa, se acordó que el CCA era la organización más adecuada para dirigir un estudio de los problemas relacionados con la designación y codificación de mercancías.

Los estudios exploratorios y el trabajo preparatorio llevado a cabo bajo los auspicios del consejo, tuvieron como resultado, unos 13 años después, la versión del Sistema Armonizado de Designación y Codificación de

Mercancías (SA), y el establecimiento de un convenio internacional para su implementación.

Como principal objetivo del Sistema Armonizado es satisfacer las necesidades de todos aquellos elementos relacionados con el comercio mundial (aduana, estadísticas de comercio internacional, transportes, etc.), era importante que el comité del Sistema Armonizado establecido por el consejo para preparar el sistema fuera representativo de todos los interesados. Por consecuencia, además de los delegados de las Administraciones Aduaneras de varios estados miembros del consejo, el comité incluye a representantes de algunas organizaciones nacionales e internacionales.

El hecho de que casi 60 países y más de 20 organizaciones nacionales e internacionales tomaron parte en las actividades del comité sobre el Sistema Armonizado (SA) y su grupo de trabajo, con respuestas, comentarios sobre estas, o participación en las decisiones a tomar, es una medida de demostración de amplio interés que surgió por este proyecto y el apoyo que recibió finalmente, se logra su consecución y a través del convenio de (SA) se acordó que entrara en vigor en 1988.

Actualmente, se maneja la versión del sistema armonizado que contempla la segunda enmienda, la cual entró en vigor el día 1o de enero de 1996.

### 3. ESTRUCTURA.

Con el fin de que las personas no conocedoras de la Nomenclatura del Sistema conozcan en forma sencilla y breve, como se compone la Nomenclatura del Sistema Armonizado enseguida presentamos su estructura:

El Sistema Armonizado se encuentra organizado de la siguiente manera:

- veintiún secciones numeradas con números romanos (I - XXI)
- noventa y seis capítulos numerados en numeración arábica del 01 al 97
- mildoscias cuarenta y siete partidas
- seis reglas de carácter general
- notas legales de sección y de capítulo
- notas de subpartida
- seis reglas de carácter general
- diez reglas complementarias

Los capítulos se identifican por los primeros números de la nomenclatura del 01 al 97 a excepción del 77 que ha sido reservado para usos posteriores de la organización mundial de aduanas.

Nota: La fracción 99 se reserva para clasificar a las mercancías que no se cubren en las fracciones específicas.

Para poder dominar las tarifas del impuesto general de importación o exportación, es decir, para clasificar arancelariamente una mercancía que se importa o exporta, se requiere de tener conocimientos muy amplios en

casí todo el universo de las mismas, por ésto para evitar problemas con el contribuyente se presente una consulta correspondiente de clasificación arancelaria de sus mercancías a la autoridad aduanal.

### III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En el Laboratorio Central de Aduanas se analizan mercancías de importación y de exportación comprendidas en los Capítulos 2 al 81 de la Nomenclatura del Sistema Armonizado, que son de difícil identificación en la aduana cuando se hace su reconocimiento, o en otras instancias en términos de la normatividad vigente.

Los dictámenes técnicos emitidos por el laboratorio tienen aplicación en la descripción, uso y clasificación arancelaria de las mercancías, para la determinación exacta de las contribuciones que causan, las regulaciones a las que estén sujetas y para detectar drogas y contrabando. Con lo anterior se mejoran los controles en la aduana, se evita la evasión fiscal y se logran estadísticas de comercio exterior más confiables.

La clasificación arancelaria de una mercancía que pertenece al Capítulo 39 del Sistema Armonizado de Designación y Codificación de Mercancías, por tratarse de polímeros y copolímeros, es necesario saber su composición y que comonomero predomina en peso, según lo descrito en la nota 4 de este mismo Capítulo.

En el caso de los copolímeros es necesario saber la proporción en que se encuentran los comonomeros, clasificándose entonces en la partida de los polímeros del comonomero predominante.

El análisis cuantitativo de los polímeros presenta a veces grandes dificultades y problemas. Para su resolución se han utilizado métodos instrumentales y métodos químicos clásicos.

Los métodos químicos clásicos suelen ser muy laboriosos y a menudo presentan problemas de solubilidad no esperados.

Entre los métodos instrumentales utilizados se encuentran; la espectroscopia de infrarrojo (IR), la resonancia magnética nuclear (RMN), la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Todos los métodos presentan sus limitaciones y debe de cuidarse muchas variables para que tengan una buena precisión.

La RMN, tiene la ventaja de no necesitar patrones, presenta el inconveniente de requerir una solubilidad superior al 10 % de la mezcla polimérica o del copolímero en un solvente que este libre de protones o algún solvente deuterado disponible en el comercio, lo cual no es siempre posible.

En el caso de TG puede ocurrir que las temperaturas de descomposición de los polímeros presentes en la mezcla a analizar sean demasiado próximas para que pueda efectuarse una estimación cuantitativa. Para averiguar la composición química cuantitativa de un copolímero, el método de TG es aplicable solamente cuando el copolímero esta formado por no más de dos monómeros, uno de los cuales descomponen en dos etapas y la primera tiene una temperatura de descomposición muy separada de la del resto.

El DSC esta limitado por la dificultad de conocer el comportamiento real de polímeros puros o de estándares, para así, poder hacer una aplicación real a un copolímero.

La determinación cuantitativa de una mezcla de polímeros o de un copolímero por IR presenta la principal dificultad de tener al menos una muestra patrón de composición conocida que sirva de referencia. A demás en ciertos casos es imposible obtener un buen espectro de IR con bandas intensas y definidas, específicas del grupo funcional responsable de la banda de absorción.

Este trabajo pretende adecuar las condiciones óptimas de trabajo, para el diseño de un método de cuantificación de unidades comonoméricas en copolímero de (etileno-acetato de vinilo), por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier, ya que este es uno de los métodos instrumentales más convencional que existe en la mayoría de los laboratorios.

Para garantizar que el método cumpla con las características para las cuales fue diseñado, y como parte fundamental del desarrollo de un nuevo método analítico, se efectuarán los parámetros mínimos necesarios de la validación del mismo.

#### IV. OBJETIVOS.

##### OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar un método analítico para la cuantificación de unidades comonómericas en copolímero de (etileno-acetato de vinilo), por Espectroscopia de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR).

##### OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

\* Establecer las condiciones óptimas de trabajo para la cuantificación de *unidades monómericas en copolímero de (etileno-acetato de vinilo)*, como lo son; manipulación adecuada de la muestra, elección del disolvente, concentración ideal de la muestra en solución para obtener un espectro de infrarrojo con el cual se pueda seleccionar las bandas de absorción características para cada monómero, con el fin de que puedan ser cuantificables por el método de línea base y área bajo la curva, y así correspondan cuantitativamente con la ley de Lambert-Beer.

\* Desarrollar el método de cuantificación de unidades comonómericas en copolímero de (etileno-acetato de vinilo), en unidades porcentuales; bajo las condiciones óptimas de trabajo.

## V. HIPÓTESIS.

Puesto que la frecuencia e intensidad de las bandas de absorción infrarroja, debidas a los grupos funcionales de un compuesto orgánico, lo caracterizan únicamente a él, y considerando que la Espectroscopia en la región de Infrarrojo con transformadas de Fourier es más sensible, tiene mejor resolución y mayor precisión en sus medidas, por lo tanto, al obtener un espectro de infrarrojo se pueden elegir las bandas de absorción características de cada uno de los monómeros presentes en el copolímero de (etileno-acetato de vinilo), pudiéndose medir la absorción presente por el método de la línea base y área bajo la curva; y aplicarlo al análisis cuantitativo de las muestras de este copolímero con la ayuda de la ley de Lambert-Beer, además mediante la reproducibilidad del método podrá establecerse si éste satisface con los requisitos para su aplicación en el laboratorio.

## VI. PARTE EXPERIMENTAL.

### 1. MATERIAL.

- \* Vasos de precipitado Pyrex de 50 y 100 ml.
- \* Pizeta de plástico.
- \* Pipetas Pasteur.
- \* Agitadores de vidrio.
- \* Espátula de acero inoxidable.
- \* Frascos de vidrio color ámbar y transparentes con tapa.
- \* Tubos de ensaye 13×100 y 18×150
- \* Gradilla metálica.
- \* Pipetas graduadas de 1,2 y 5 ml.

### 2. EQUIPO E INSTRUMENTOS.

- \* Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), modelo 1600, marca Perkin Elmer, con un intervalo de longitud de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .
- \* Balanza analítica, Marca Fisher Scientific, Modelo A-250
- \* Estufa eléctrica, Marca Thelco, con controlador de temperatura
- \* Parrilla de calentamiento, Marca Cormex, Modelo PCM-35.
- \* Celdas para líquidos con ventanas de cloruro de sodio
- \* Placa con sujetador para películas, adaptado para el holder del Espectrofotómetro
  
- \* Placas de vidrio (Micro Slides, Plain, Corning Glass Works, Pre-Cleaned  $75 \times 50\text{ mm}$ , Thickness: 0.96 to 1.06 mm; No. 2947 ½ Gross)

### 3. REACTIVOS.

- \* Cloroformo grado espectroscópico.
- \* Estándares de copolímero de (etileno-acetato de vinilo), en diferentes concentraciones de comonomeros

### 4. PROCEDIMIENTO.

#### 4. Procedimiento.

##### 4.1 Preparación de las películas.

Se prepara una solución al 1 % del copolímero en disolvente (cloroformo), si es necesario calentar, se coloca aproximadamente 1 ml de la solución en una placa de vidrio y se hace un film con ayuda de otra placa de vidrio sobreponiéndolas presionando un poco y desplazándolas, todo al mismo tiempo, se mete la placa preparada a una estufa de calentamiento a 80 °C durante 7 minutos aproximadamente, se saca y desprende la película seca y se escoge la parte mas uniforme para cortarla, colocarla en la placa porta muestras para trazar los infrarrojos, lo recomendable es que la película tenga un espesor entre los 50 y 75 $\mu$ .

##### 4.2 Medición.

4.2.1 Trazar el espectro del medio ambiente (background), con 10 barridos de 4.0  $\text{cm}^{-1}$  de resolución.

**4.2.2** Trazar el espectro de las películas del copolímero con el mismo número de barridos que el background.

**4.2.3** Hacer la conversión en absorbancia de los espectros obtenidos.

**4.2.4** Seleccionar el pico con mejor resolución entre 610, 1020, ó 3460  $\text{cm}^{-1}$ , de las bandas obtenidas de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, definir bien la línea base trazando una línea a través de los valles adyacentes, para medir la longitud y área de los picos.

**4.2.5** Determinar las relaciones ópticas seleccionadas correspondientes a las bandas de acetato de vinilo y las bandas de etileno.

### **Notas.**

1. Los barridos para el trazo de los espectros de Infrarrojo fueron 10 para cada una de las muestras y el background (barrido de fondo), con una resolución de 4.0  $\text{cm}^{-1}$ .

2. El background (barrido de fondo), en todos los casos se trazó antes de cada una de las corridas de los espectros de las películas.

3. Para la realización de las curvas de calibración se hicieron las corridas con un mínimo de 3 repeticiones para cada caso.

4. Las alturas y las áreas de los picos se midieron a partir del trazo de una línea base con pendiente, trazada a través de los valles adyacentes, haciendo los cálculos con ayuda del software integrado al equipo.

5. Para la realización de las películas, procurar que el copolímero este perfectamente bien disuelto, en el caso de no ser así, se puede calentar un poco, buscar otro disolvente o intentarlo con mezclas de disolventes.
  
6. Al hacer las películas evitar los grumos y burbujas de aire, que ocasionan dificultad en el desprendimiento de la película así como el atrapamiento innecesario de disolvente que perturbaría la medición.
  
7. La estufa debe de estar a una temperatura no mayor de los 100°C, para evitar la descomposición de la muestra.
  
8. Para facilitar la liberación de la película de la placa de vidrio, no dejar enfriar completamente y ayudarse con una navaja de acero inoxidable.
  
9. Para medir el espesor de la película auxiliarse con un micrómetro.
  
10. Es necesario tener conocimiento de las longitudes de onda donde absorbe el disolvente que se esta utilizando, para que al momento de trazar nuestro infrarrojo estemos seguros de que no existe disolvente.
  
11. Elegir las bandas características de absorción para cada una de las unidades comonoméricas, tomando en cuenta las consideraciones propuestas por el método de la línea base.
  
12. Comparar la reproducibilidad de cada una de las bandas elegidas con diferentes muestras, diferentes concentraciones de las muestras y con la bibliografía específica.

## VII. RESULTADOS.

\*Para un contenido de en acetato de vinilo (VAC) menor o igual a 25% (m/m), se obtuvo lo siguiente.

Se estableció el contenido de acetato de vinilo como porciento en peso aplicando las relaciones ópticas seleccionadas como se indica en el inciso 4.2.4 y 4.2.5. A continuación se presentan las ecuaciones resultantes de las curvas de calibración obtenidas por el método de mínimos cuadrados; tanto como para el área de los picos como la longitud de ellos. Ver Gráficas 1, 2 y 3.

### Altura de los picos.

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 380 \times ( \text{RO} ( 3640 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^h ) - 1.1 \} \\ \pm 3.4 \text{ (m/m)}$$

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 11.8 \times ( \text{RO} ( 1020 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^h ) + 1.6 \} \\ \pm 1.5 \text{ (m/m)}$$

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 58.2 \times ( \text{RO} ( 610 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^h ) + 0.7 \} \\ \pm 2.6 \text{ (m/m)}$$

**Área de los picos.**

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 192 \times (\text{RO} ( 3640 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^a) - 0.3 \} \\ \pm 2.2 \text{ (m/m)}$$

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 6.9 \times (\text{RO} ( 1020 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^a) + 1.5 \} \\ \pm 1.4 \text{ (m/m)}$$

$$\text{VAC \% (m/m)} = \{ 90.0 \times (\text{RO} ( 610 \text{ cm}^{-1}/720 \text{ cm}^{-1} )^a) + 0.6 \} \\ \pm 2.2 \text{ (m/m)}$$

Donde:

**VAC % (m/m)**, representa la cantidad de acetato de vinilo en por ciento masa/masa en la muestra.

**380, 11.8, 58.2, 192, 6.9 y 90.0**; representan los valores de las pendientes de las curvas de calibración correspondientes, determinados por el método de mínimos cuadrados. Ver Gráficas 1,2 y 3.

**-1.1, 1.6, 0.7,0.3, 1.5 y 0.6**; representa los valores de intersección de las curvas de calibración correspondientes, determinadas por el método de mínimos cuadrados. Ver Gráficas 1, 2 y 3.

**RO ( 3640 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>h</sup>, RO ( 1020 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>h</sup> y RO ( 610 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>h</sup>**; representan los valores de las relaciones ópticas, determinadas en el inciso 4.2.5, utilizando las alturas de los picos.

**RO ( 3640 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>a</sup>, RO ( 1020 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>a</sup> y RO ( 610 cm<sup>-1</sup>/720 cm<sup>-1</sup> )<sup>a</sup>**; representan los valores de las relaciones ópticas, determinadas en el inciso 4.2.5, utilizando el área de los picos.

**± 3.4, ± 1.5, ± 2.6, ± 2.2, ± 1.4 y ± 2.2 (m/m)**, representan el error estándar de estimación de los datos obtenidos para las curvas de calibración realizadas, respectivamente.

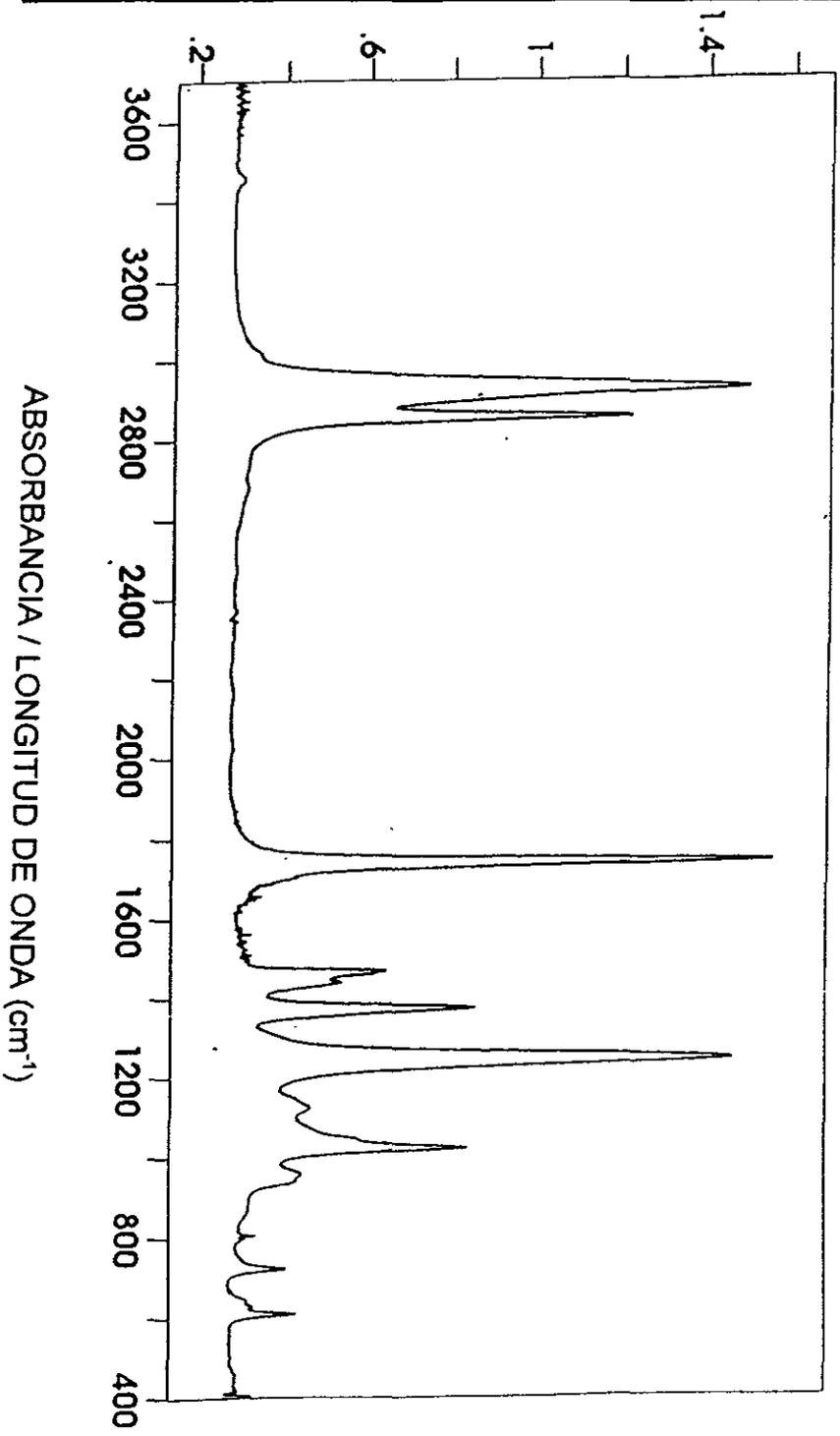
\*Para un contenido de VAC que varía entre 25 y 45% (m/m), se obtuvo lo siguiente:

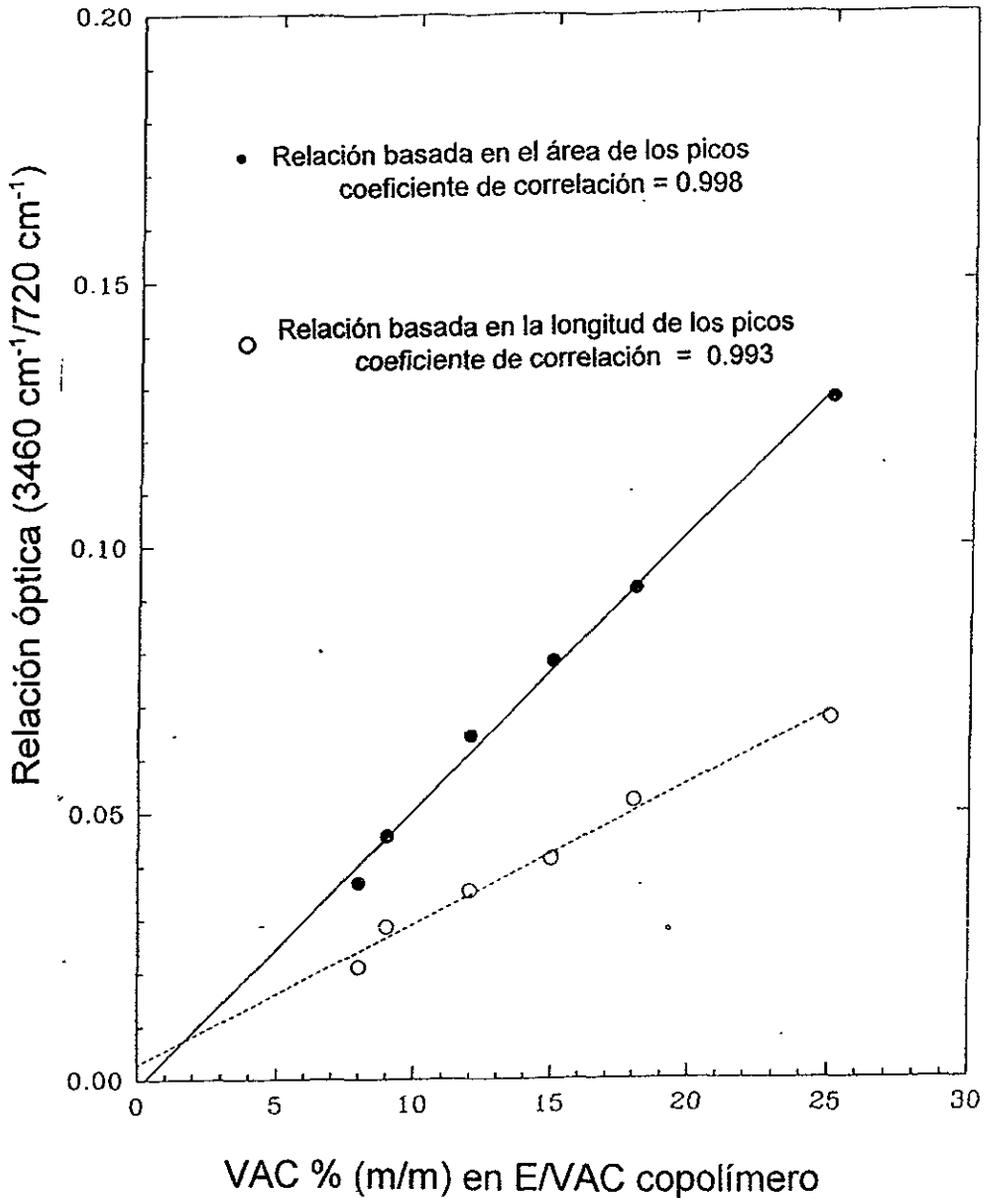
Se estableció el contenido de acetato de vinilo como porcentaje en peso aplicando las relaciones ópticas seleccionadas como se indica en el inciso 4.2.4 y 4.2.5. (usando ya sea las alturas de los picos, o las áreas de los picos) y leyendo el valor de VAC% (m/m) directamente en la curva de calibración correspondiente. Ver Gráficas. 4, 5 y 6.

**TABLA 3**  
**CONTRIBUCIÓN DE LAS BANDAS DE INFRARROJO DE LOS**  
**COMONÓMEROS PRESENTES EN UN COPOLÍMERO E/VAC.**

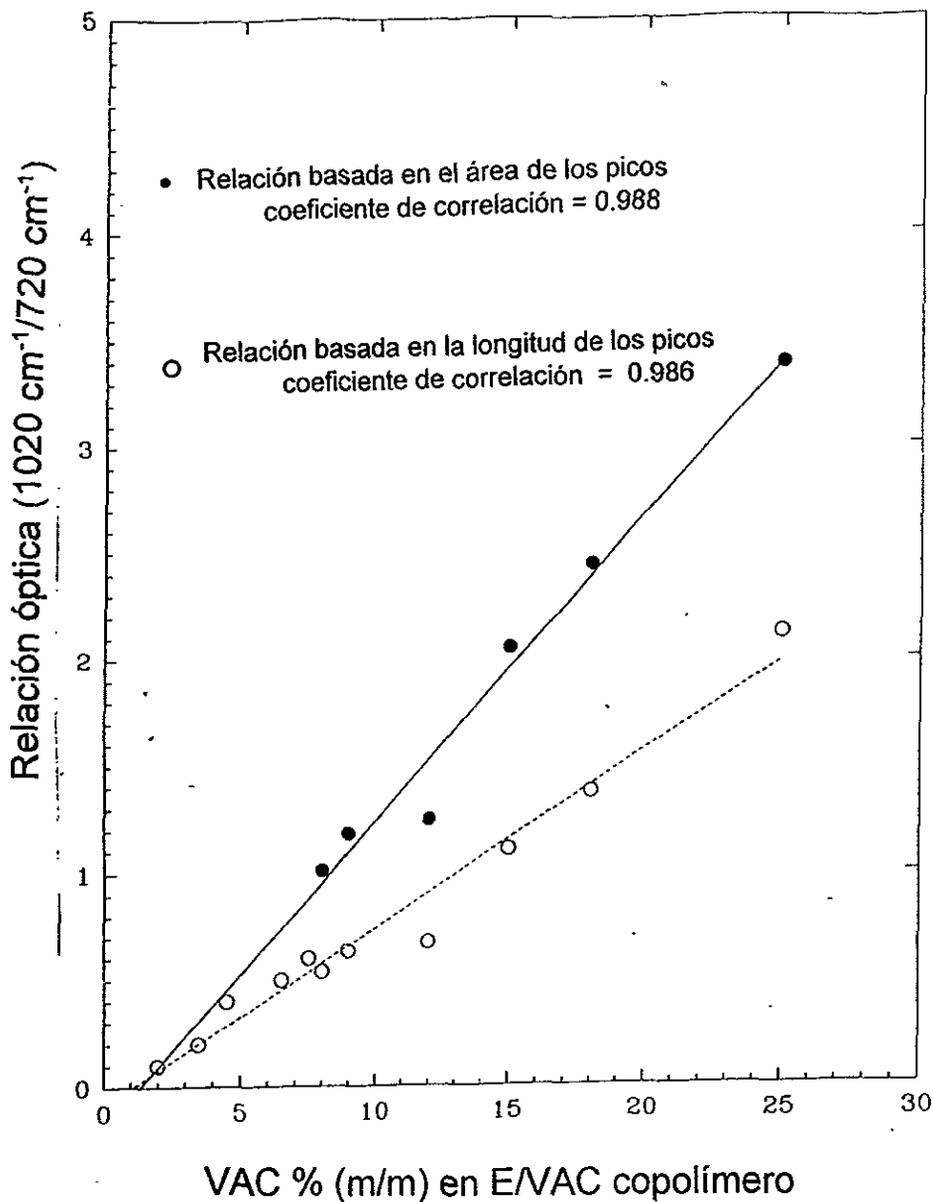
ETILENO cm <sup>-1</sup>	ACETATO DE VINILO cm <sup>-1</sup>	INTERPRETACIÓN DE BANDAS
	3460	sobretono de C=O y 1743 cm <sup>-1</sup>
2678		CH <sub>2</sub> stretching
	1743	C=O stretching
1465		CH <sub>2</sub> bending
	1372	CH <sub>3</sub> bending
	1250	C-O stretching de ( C=O )-O
	1020	C-O stretching de O-OH
720		( CH <sub>2</sub> ) n≥4 rocking
	610	CH <sub>3</sub> -( C=O )-O bending

FIG. 6. ESPECTRO TÍPICO DE FT-IR DE UN COPOLIMERO DE  
(ETILENO-ACETATO DE VINILO)

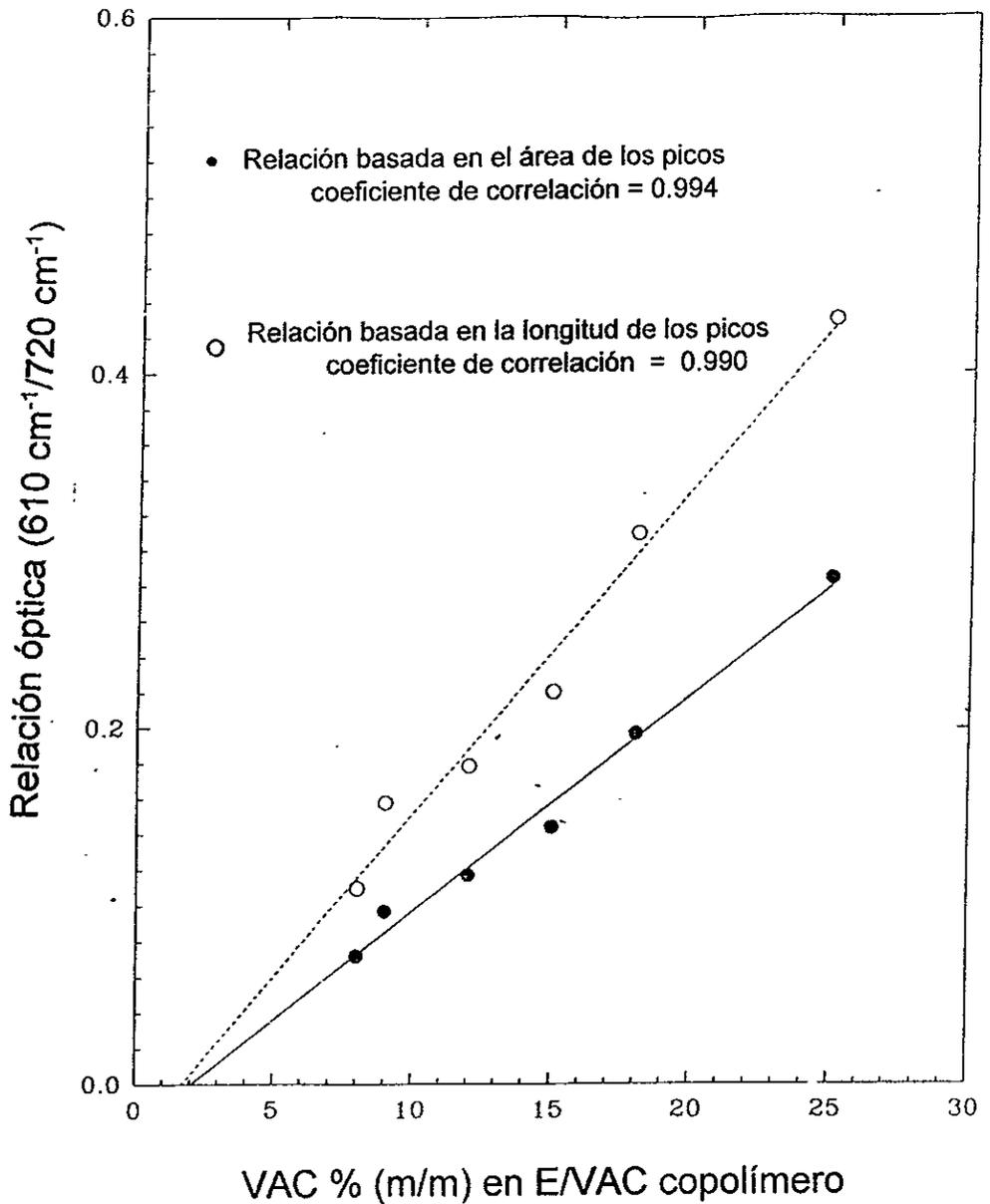




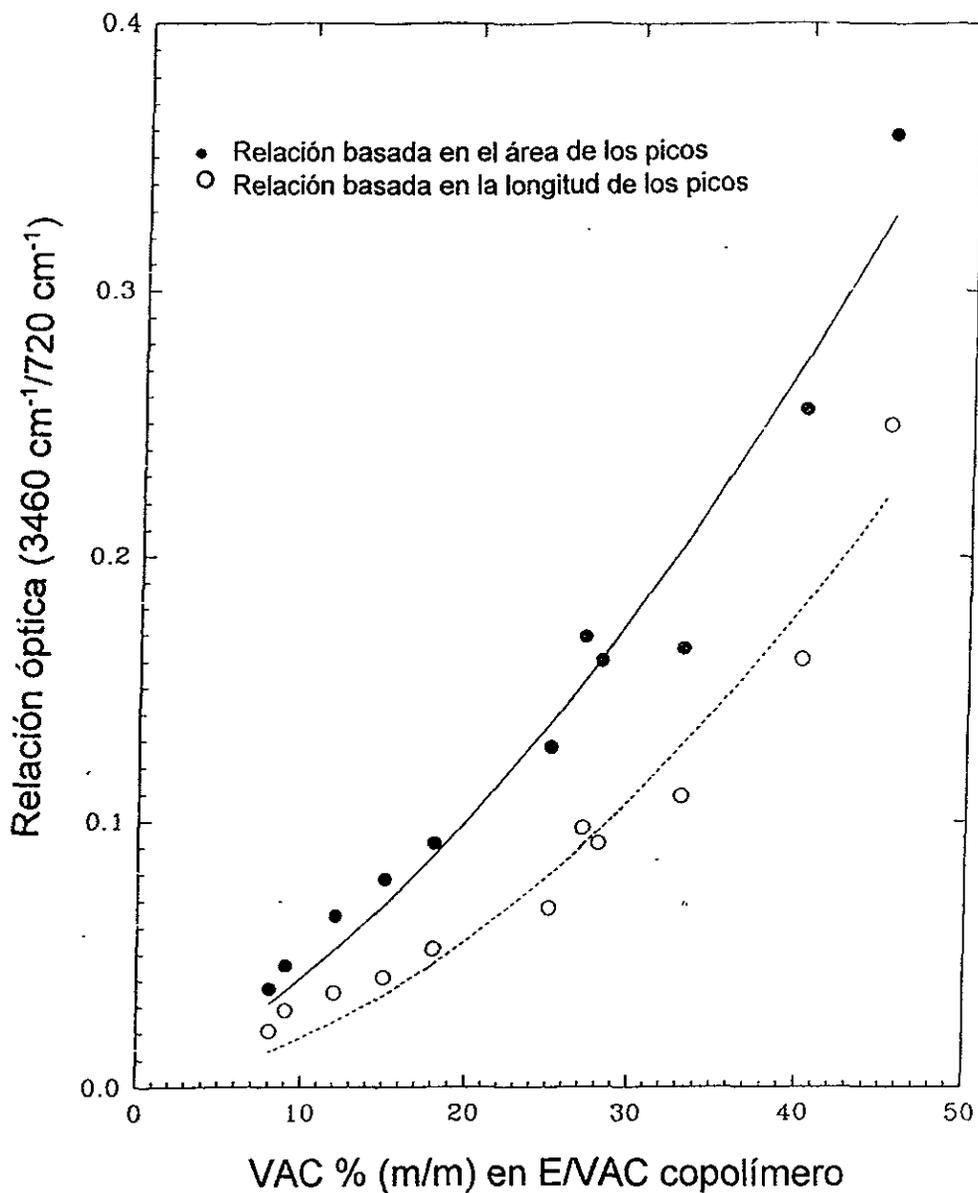
**GRAFICA 1. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDINTE A LA RELACIÓN ÓPTICA ( $3460\text{cm}^{-1}/720\text{cm}^{-1}$ ), PARA UN CONTENIDO MÁXIMO DE VAC DE 25%.**



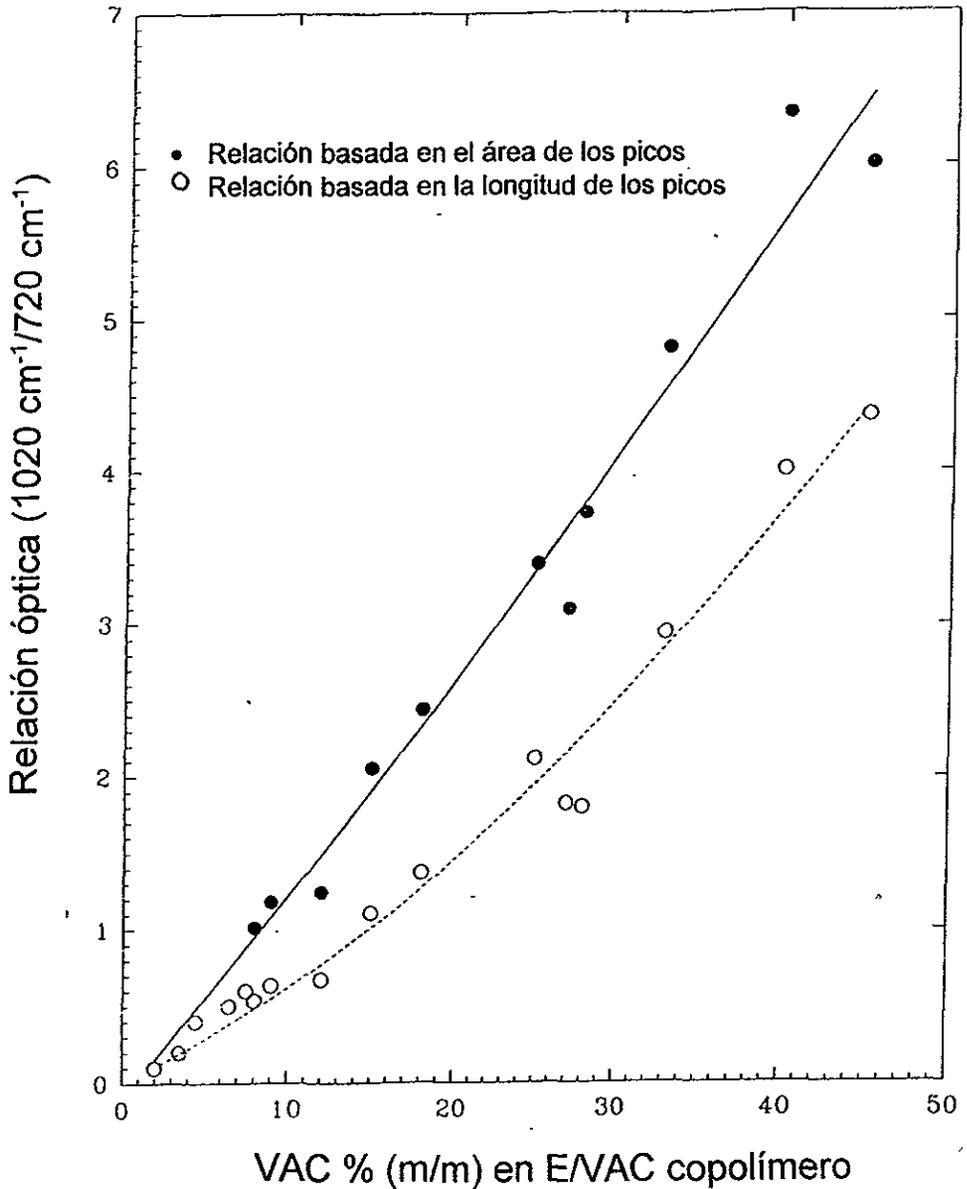
**GRAFICA 2. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDINTE A LA RELACIÓN ÓPTICA ( $1020\text{cm}^{-1}/720\text{cm}^{-1}$ ), PARA UN CONTENIDO MÁXIMO DE VAC DE 25%.**



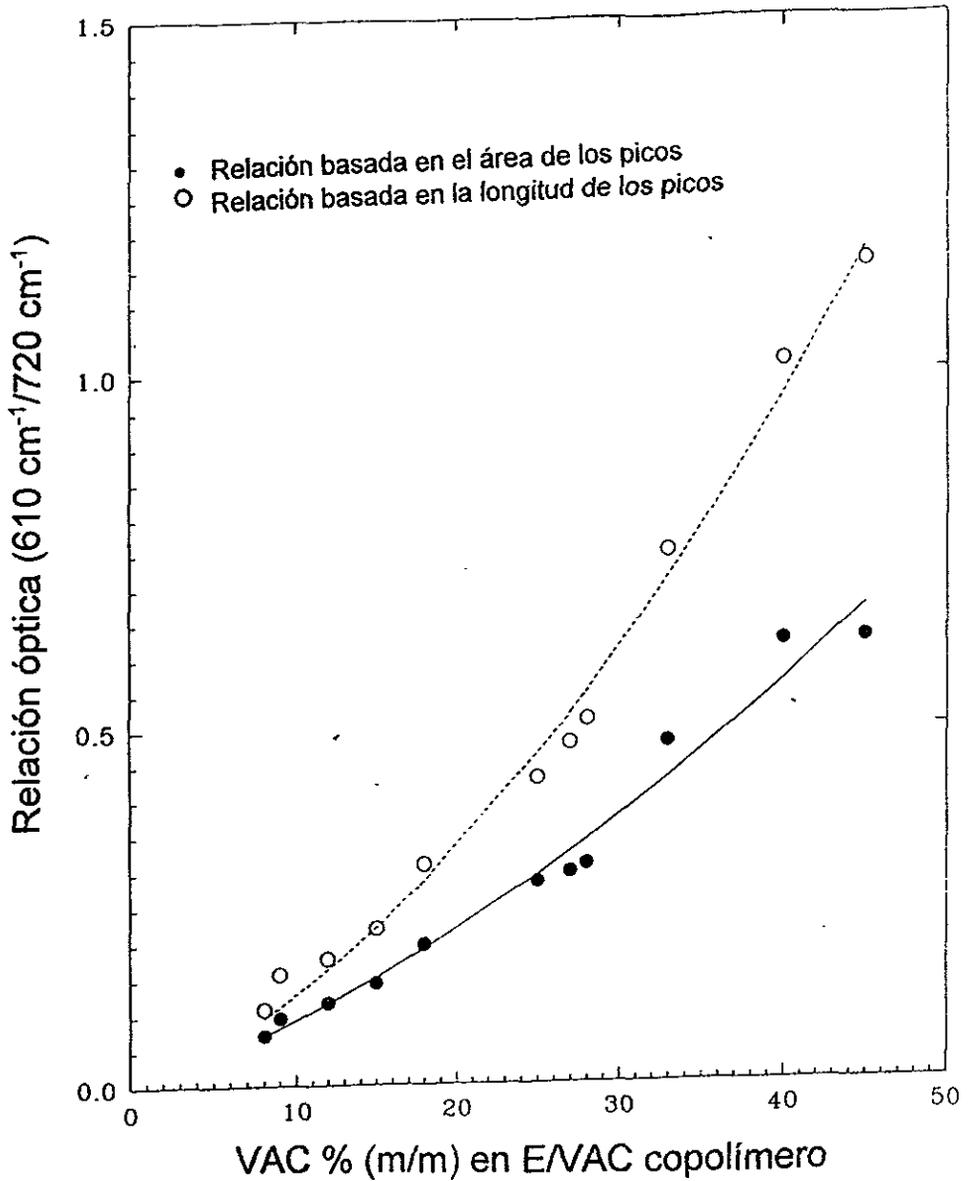
**GRAFICA 3. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDINTE A LA RELACIÓN ÓPTICA ( $610\text{cm}^{-1}/720\text{cm}^{-1}$ ), PARA UN CONTENIDO MÁXIMO DE VAC DE 25%.**



**GRAFICA 4. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDINTE A LA RELACIÓN ÓPTICA ( $3460\text{cm}^{-1}/720\text{cm}^{-1}$ ), PARA UN CONTENIDO DE VAC SUPERIOR AL 25%.**



**GRAFICA 5. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDINTE A LA RELACIÓN ÓPTICA (1020cm<sup>-1</sup>/720cm<sup>-1</sup>), PARA UN CONTENIDO DE VAC SUPERIOR AL 25%.**



**GRAFICA 6. CURVA DE CALIBRACIÓN CORRESPONDIENTE A LA RELACIÓN ÓPTICA (610cm<sup>-1</sup>/720cm<sup>-1</sup>), PARA UN CONTENIDO DE VAC SUPERIOR AL 25%.**

## VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El espectro típico para el copolímero de (etileno-acetato de vinilo) y todas las bandas de monómero relevante, están incluidos respectivamente en la figura 6 y en la tabla 3. Se han hecho las siguientes consideraciones de adaptabilidad para la selección de la banda:

### **3460 $\text{cm}^{-1}$**

Esta banda aislada es apropiada como absorción del comonómero de acetato de vinilo. Sin embargo, puede resultar obstruida por la presencia de las absorciones interferentes -OH y -NH (por ejemplo, de los aditivos antioxidantes), particularmente a niveles bajos del comonómero de acetato de vinilo. Por tanto, podría ser necesario utilizar otras bandas del comonómero de acetato de vinilo.

### **2678 $\text{cm}^{-1}$**

Aunque se ha reportado que esta banda puede usarse satisfactoriamente como una banda del comonómero de etileno, esta banda parece ser una elección no práctica en nuestro método debido a su complejidad (se trata de un saliente sobre una absorción de CH muy fuerte). En particular resulta muy difícil el trazar una línea de base correcta.

### **1743 $\text{cm}^{-1}$**

Se encontró que esta banda es demasiado intensa. Generalmente una densidad óptica deberá ser menor de 0.7 en la escala de absorbancia.

**1465 cm<sup>-1</sup>**

Esta banda no es apropiada porque comprende modalidades de flexión de ambas unidades de monómero constituyente.

**1372 cm<sup>-1</sup>**

Esta banda no constituye la mejor selección debido a que comprende los alargamientos de ambos grupos CH<sub>3</sub> procedentes del comonómero de acetato de vinilo y del comonómero de etileno (ramificación terminal) y posteriormente puede resultar obstruida con aditivos.

**1250 cm<sup>-1</sup>**

Esta banda del comonómero de acetato de vinilo es demasiado intensa.

**1020 cm<sup>-1</sup>**

Esta banda del comonómero de acetato de vinilo, tiene buena resolución en el espectro y es de intensidad media, por ésto se empleó como una de las bandas para realizar curvas de calibración.

**720 cm<sup>-1</sup>**

La banda de preferencia para el comonómero de etileno, no tiene interferencia con el comonómero de acetato de vinilo. Este pico aparece frecuentemente en doblete debido a la escisión del campo cristal.

**610 cm<sup>-1</sup>**

La banda tiene carácter complejo, sin embargo la selección de la línea de base puede efectuarse con facilidad.

Los puntos de los datos de VAC% (m/m) obtenidos por este método se representan en la curva de calibración como un promedio de tres a seis ensayos (Gráficas 1 a 6). Para el intervalo bajo de acetato de vinilo, por ejemplo, de 1.5 a 25% (m/m), en donde se observó una linealidad, se construyó un juego de ecuaciones. Estas ecuaciones incorporan los parámetros a partir de las concordancias de los mínimos cuadrados lineales mostrados en las gráficas 1 a 3. Las gráficas 4 a 6 sirven como curvas de calibración para la determinación de VAC fuera del intervalo lineal.

Para todas las relaciones entre las bandas de este estudio, se obtuvieron parámetros de reproducibilidad relativamente buena. Las áreas de los picos dieron generalmente mejor precisión para las determinaciones del VAC que las alturas de los picos, lo que se manifestó consistentemente en valores más bajos del error experimental calculado. Estos valores relacionan la aproximación lineal de los resultados experimentales y se calcularon a un nivel de confianza de 95%.

Se encontró que si el contenido de VAC está debajo del 8% en peso, el uso de la banda sobretono a  $3460\text{ cm}^{-1}$  se vuelve impracticable debido a la interferencia creciente de humedad y/u otras especies hidroxílicas.

La reproducibilidad del  $\pm 2.2\%$ ,  $1.4\%$  y  $2.2\%$  en VAC (m/m) obtenida por este método, se compara favorablemente con el valor de  $\pm 3.0\%$  para la determinación yodométrica. Cuando el contenido de VAC esta cercano al  $5\%$  (m/m), el método presente puede complementarse con una titulación acidimétrica, reportada como reproducible hasta dentro de un  $0.3$  a un  $0.5\%$  (m/m), según lo reportado en el método ISO 8985.

## IX. CONCLUSIÓN.

Para los análisis de la cuantificación de unidades comonoméricas en copolímero de (etileno-acetato de vinilo) por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier, se encontró que los resultados más precisos se obtuvieron determinando las relaciones ópticas de  $1020\text{ cm}^{-1}/720\text{ cm}^{-1}$  o  $610\text{ cm}^{-1}/720\text{ cm}^{-1}$ , y utilizando la técnica de integración del pico.

---

**X. BIBLIOGRAFÍA.**

1. Alcántara a., "Validación de Métodos Analíticos", Material de apoyo editado por la Asociación Farmacéutica Mexicana, México D.F., 1989.
2. Cano J., Zavala D.; "Introducción a la Espectroscopia de Infrarrojo", México, Perkin Elmer de México, 1985.
3. Castillo G.L., Arteaga M.M., "Notas para el curso de Espectroscopia Infrarroja", FES-Zaragoza, UNAM, 1992.
4. Cátala M. Y., "Validación de procesos en la industria Farmacéutica", Rev. Mex. Cien. Farm., 21(1):17-23, 1990.
5. Cruz M. M. T., "Análisis Cualitativo y Cuantitativo por Espectroscopia de IR de los componentes de las Lacas Acrílicas Usadas como Recubrimiento"; Tesis; ENEP-Zaragoza; UNAM; 1986; pp. 12-14.
6. Fleming I., Williams H. D., "Métodos Espectroscópios en Química Orgánica"; Bilbao, Urmo, 1970.
7. Fontani, F., "Criterios de Validación de Métodos Analíticos", Bol. Chem. Pharm. 126(2). 1987.
8. Guerra J.; "Validation of Analytical Methods by FDA Laboratories", Pharm. Tech., 10(3). 1986.

- 
9. Koenig J.L., "Industrial Problem Solving With Molecular Spectroscopy"; *Anal. Chem.*, 1994; 66(9): 515A-521A.
  10. Larry W. p., "USP Perspectives on Analytical Methods Validation", *Pharm.* 1991; 15(3):130-141.
  11. Perkin Elmer de México, "Notas para el Curso Básico de Espectroscopia Infrarroja"; México, 1995.
  12. Skoog A., Douglas, West M. Donald; "Análisis Instrumental", Interamericana, México; 1982.
  13. Willard H. Hobart, Merrit L. Lynne, Dean A. John; " Métodos Instrumentales de Análisis"; México; Continental; 1981, pp. 175, 177-179, 183-188, 196 y 197.
  14. Márques de Cantú M. J.; " Probabilidad y Estadística para ciencias Químico-Biológicas", México, UNAM, 1988. pp. 431-454.
  15. Haslam, Willis and Squirrell; "Identification and Analysis of Plastics"; London, Ilife Books; 1972. pp. 447.
  16. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Interscience Publishers. New York; London, Sydney, Toronto.
  17. Turi., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", USA; Academic Press Inc.

18. Krause., Lange; "Introducción al Análisis Químico de los Plásticos". Blume., México; 1970.
  
19. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Sec. Ed. Vol. 6 pp. 422 y 828.
  
20. Enciclopedia Tecnológica Arancelaria, Tomo II, Vol. 1. Materias plásticas artificiales y caucho.
  
21. Avela B. J. "Problemática y seguimiento de las mercancías de difícil identificación derivadas del reconocimiento aduanero"; Tesis; Escuela Nacional de Capacitación Aduanera; México D.F. 1996.
  
22. Miramontes P. F. "Reconocimiento Aduanero de Mercancías de difícil identificación", Tesis; Escuela Nacional de Capacitación Aduanera; México D.F. 1996.
  
23. Grajales O. A. " Reconocimiento Aduanero"; Tesis; Escuela Nacional de Capacitación Aduanera; México D.F. 1996.