

00528
. 94



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA

***ENSEÑANZA EXPERIMENTAL EN ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA***

T E S I S

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

P R E S E N T A

ELSA ADRIANA ZAVALA GÓMEZ



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F.

2003



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**TESIS CON
FALLA DE
ORIGEN**

PAGINACION DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO:

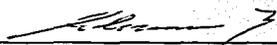
Presidente:	Prof. Ernestina Cervera Flores
Vocal:	Prof. José Federico del Río Portilla
Secretario:	Prof. Lucía Hernández Garcíadiego
1er. Suplente:	Prof. Minerva Carrasco Fuentes
2º. Suplente:	Prof. Evangelina Camacho Frías

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, UNAM
Laboratorio 3-F y 3-B. (anexo)

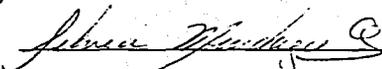
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Prof. Ernestina Cervera Flores



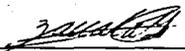
Nombre completo y firma del supervisor técnico

Prof. Silvia Mendoza Arellano



Nombre completo y firma del sustentante:

Elsa Adriana Zavala Gómez



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de su trabajo académico.
NOMBRE: ZAVALA GOMEZ
ELSA ADRIANA
CNA: 11/Jul/03
CA: 

AGRADECIMIENTOS

DIOS, gracias por haberme dado tantas cosas maravillosas y permitirme llegar hasta este punto tan importante en mi vida.

A mis padres por el apoyo , cariño y por ser los mejores de este mundo.

A mi hermana Sandy por ser tan comprensiva y diplomática, sabes que te quiero mucho.

A Rafa que desde donde te encuentres, esto también es por tí!!!.

A mis tías que son maravillosas, los ángeles que me cuidan siempre, GRACIAS y a toda mi familia.

A mi novio Oliver, por su gran cariño, apoyo y todo lo que me ha brindado, GRACIAS.

A mis amigas y amigos, que he conocido a la largo de mi vida, he aprendido tanto

A mis asesoras, Ernestina Cervera y Silvia Mendoza por todo el apoyo y paciencia.

A la UNAM, por haberme acogido tantos años y haberme dado las mejores amigas.

A la compañía Perkin Elmer por todo el apoyo para la realización de éste trabajo.

No me queda nada más que decir *GRACIAS!!!!*

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN

1.- ANTECEDENTES	1
1.1 RADIACION ELECTROMAGNÉTICA: TEORÍA ONDULATORIA Y TEORIA CORPUSCULAR	1
1.2 RADIACIÓN INFRARROJA	3
1.3 VIBRACIONES MOLECULARES	4
1.4 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	6
2.- INSTRUMENTACIÓN	14
2.1 ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO DISPERSIVO	14
2.1.1 Fuentes de Radiación	14
2.1.2 Compartimiento de Muestra	15
2.1.3 Monocromador	15
2.1.4 Detector	16
2.2 ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	16
2.2.1 Fuentes de Radiación	17
2.2.2 Interferómetro	18
2.2.3 Muestra	19
2.2.4 Detectores	19
2.2.5 Computadora	19
3.- TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS	20
3.1 TÉCNICA DE PASTILLA	20
3.1.1 Material y Equipo Necesario para la Elaboración de la Pastilla	21
3.2 TÉCNICA DE SUSPENSIÓN	25
3.3 MASAS FUNDIDAS	27
3.4 PELÍCULA	27
3.5 PIROLISIS	27
3.6 DISOLUCIÓN	28
3.7 TÉCNICA DE REFLECTANCIA	32
4.- ANÁLISIS CUANTITATIVO	34
4.1 LEY DE LAMBERT Y BEER	34
4.2 ADITIVIDAD O SUPERPOSICIÓN DE ONDAS	38
4.3 QUIMIOMETRÍA	39
4.4 RELACIÓN DE ABSORBANCIAS	41

5.- EXPERIMENTACIÓN	42
5.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	42
5.1.1 Preparación de Muestra	43
5.1.2 Registro de Espectros por Disolución por Espectroscopia Infrarroja	52
5.1.3 Reflectancia Total Atenuada	59
6.- ANÁLISIS CUANTITATIVO EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	65
6.1 LEY DE LAMBERT Y BEER	66
6.1.1 Cuantificación de Ácido Acetilsalicílico	66
6.1.2 Grado de Etoxilación de Nonilfenol etoxilados	73
6.2 ANÁLISIS POR RELACIÓN DE ABSORBANCIAS	88
6.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS POR QUIMIOMETRÍA EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	97
7.- GUIONES DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL	120
PRÁCTICA 1	
Estudio del Fenol por Espectroscopia Infrarroja a través de Técnicas de Preparación de Muestra: pastilla, película, disolución y suspensión	115
PRÁCTICA 2	
Registro del Espectro del Ácido Acetilsalicílico por Espectroscopia Infrarroja utilizando diferentes disolventes	124
PRÁCTICA 3	
Análisis de Harinas por Espectroscopia Infrarroja, Utilizando la Técnica de Pastilla y Reflectancia Total Atenuada	127
PRÁCTICA 4	
Determinación Cuantitativa del Ácido Acetilsalicílico	129
PRÁCTICA 5	
Grado de Etoxilación de Tensoactivos Etoxilados por Espectroscopia Infrarroja	131
PRÁCTICA 6	
Determinación de la Concentración Relativa de Metilos y Fenilos en Resinas de Silicón	133
PRÁCTICA 7	
Análisis Cuantitativo de Mezclas de Tres Disolventes por Quimiometría en Espectroscopia Infrarroja Utilizando el Software QUANT +.	135
8.- ANEXOS	
ESPECTROS DE DISOLVENTES	
9.- BIBLIOGRAFÍA	

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

INDICE DE TABLAS

TABLA 1	Regiones de Infrarojo	4
TABLA 2	Frecuencias de Absorción de Alcanos	7
TABLA 3	Frecuencias de Absorción de Grupos Funcionales	7
TABLA 4	Frecuencias de Absorción de Sobretonos y Bandas de Torsión (C-H) de Compuestos Aromáticos	9
TABLA 5	Frecuencias de Absorción de Grupos Funcionales (continuación)	10
TABLA 6	Propiedades de Algunos Materiales de Soporte para Infrarojo	24
TABLA 7	Frecuencias de Absorción de Disolventes de Uso Común	31
TABLA 8	Nonilfenol Etoxilado con 4 moles de Óxido de Etileno	76
TABLA 9	Nonilfenol Etoxilado con 5 moles de Óxido de Etileno	76
TABLA 10	Nonilfenol Etoxilado con 7 moles de Óxido de Etileno	77
TABLA 11	Nonilfenol Etoxilado con 8 moles de Óxido de Etileno	78
TABLA 12	Nonilfenol Etoxilado con 9 moles de Óxido de Etileno	78
TABLA 13	Nonilfenol Etoxilado con 10 moles de Óxido de Etileno	79
TABLA 14	Nonilfenol Etoxilado con 12 moles de Óxido de Etileno	79
TABLA 15	Nonilfenol Etoxilado con 13 moles de Óxido de Etileno	80
TABLA 16	Nonilfenol Etoxilado con 15 moles de Óxido de Etileno	81
TABLA 17	Nonilfenol Etoxilado con 20 moles de Óxido de Etileno	81
TABLA 18	Nonilfenol Etoxilado con 25 moles de Óxido de Etileno	82
TABLA 19	Nonilfenol Etoxilado con 30 moles de Óxido de Etileno	83
TABLA 20	Nonilfenol Etoxilado con 40 moles de Óxido de Etileno	83
TABLA 21	Valores de Absorbancia y Área Calculados con una Concentración de 20 mg/mL	85
TABLA 22	Muestra Dimetil/Metil Silicón, OV 101, 100% Metilos	90
TABLA 23	Muestra de Silicón, OV 17, 50% Metilos, 50% Fenilos	90

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

TABLA 24	Muestra de Silicón, OV 25, 25% Metilos, 75% Fenilos	90
TABLA 25	Muestra de Silicón, OV 61, 67% Metilos, 33% Fenilos	91
TABLA 26	Muestra de Silicón, OV 2, 55% Metilos, 45% Fenilos	91
TABLA 27	Muestra de Silicón, OV 3, 40% Metilos, 60% Fenilos	91
TABLA 28	Muestra de Silicón, OV 4, 54% Metilos, 46% Fenilos	92
TABLA 29	Muestra de Silicón, OV 5, 73% Metilos, 27% Fenilos	92
TABLA 30	Relación de Absorbancia de las Bandas Elegidas 1260/1400	93
TABLA 31	Pesos de Disolventes en la Curva de Calibración	107
TABLA 32	Porcentaje de Disolventes en la Curva de Calibración	108
TABLA 33	Resultados de Varianza: Eliminación de Ruido	110
TABLA 34	Resultados de Varianza: Factor de Normalización	110
TABLA 35	Resultados de Varianza: Corrección de Línea Base	111
TABLA 36	Resultados de Varianza: Absorbancia de Trabajo	113
TABLA 37	Resultados de Varianza: Número de Factores	114
TABLA 38	Resultados de Varianza: Regiones Blanco	115

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1		
Espectro de Radiación Electromagnética		1
FIGURA 2		
Ondas Electromagnéticas		2
FIGURA 3		
Paso de Electrones de un Nivel a otro		5
FIGURA 4		
Dibujo de Vibraciones Moleculares		5
FIGURA 5		
Espectrofotómetro Dispersivo		14
FIGURA 6		
Monocromador de prisma		16
FIGURA 7		
Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier		17
FIGURA 8		
Interferómetro		18
FIGURA 9		
Mortero de Ágata		21
FIGURA 10		
a) Dado para preparar pastilla. b) Pastilladora		22
FIGURA 11		
Prensa		22
FIGURA 12		
Portamuestra		23
FIGURA 13		
Espectro de Nujol		25
FIGURA 14		
Espectro de Fluorolube		26
FIGURA 15		
Cámara de Gases para Análisis en Infrarrojo		28
FIGURA 16		
A) Celda Desmontable, B) Celda Sellada		28
FIGURA 17		
Espectro de Fenol con Cloroformo		29
FIGURA 18		
Espectro de Cloroformo		30
FIGURA 19		
Espectro de Fenol sin Cloroformo		30
FIGURA 20		
Diagrama de ATR		33
FIGURA 21		
Ley de Lambert y Beer		34
FIGURA 22		
Desviaciones de la Ley de Lambert y Beer		37
FIGURA 23		
Corrección de Línea Base		38
FIGURA 24		
Espectro de Fenol, Técnica empleada: Pastilla		44

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 25	Espectro de Fenol, Técnica empleada: Película de Depósito	45
FIGURA 26	Espectro de Fenol, Técnica empleada: Disolución de Cloroformo	46
FIGURA 27	Espectro de Fenol, Técnica empleada: Disolución en Etanol	47
FIGURA 28	Espectro de Fenol, Técnica empleada: Suspensión en Nujol	48
FIGURA 29	Espectro de Fenol, Técnica empleada: Suspensión en Fluorolube	49
FIGURA 30	Espectro de Ácido Acetilsalicílico, Disolución en Cloroformo	53
FIGURA 31	Espectro de Ácido Acetilsalicílico, Disolución en Etanol	54
FIGURA 32	Espectro de Ácido Acetilsalicílico, Disolución en Alcohol Isopropílico	55
FIGURA 33	Espectro de Ácido Acetilsalicílico, Disolución en Metilisobutilcetona	56
FIGURA 34	Espectro de Harina de Trigo. Técnica en Pastilla	61
FIGURA 35	Espectro de Harina de Trigo. Técnica ATR	62
FIGURA 36	Espectro del Ácido Acetilsalicílico por la Técnica de Pastilla	66
FIGURA 37	Espectro del Ácido Acetilsalicílico en Cloroformo	68
FIGURA 38	Curva Patrón. Absorbancia 1700 cm^{-1} contra Concentración	69
FIGURA 39	Curva Patrón. Absorbancia 1768 cm^{-1} contra Concentración	69
FIGURA 40	Curva Patrón. Área 1822 cm^{-1} a 1643 cm^{-1} contra Concentración	70
FIGURA 41	Espectro del Tensoactivo Nonilfenil Etoxilado con 4 moles (transmitancia)	74
FIGURA 42	Espectro del Tensoactivo Nonilfenil Etoxilado con 4 moles (absorbancia)	75
FIGURA 43	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 4 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	76
FIGURA 44	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 5 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	77
FIGURA 45	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 7 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	77
FIGURA 46	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 8 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	78
FIGURA 47	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 9 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	78
FIGURA 48	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 10 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	79

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FIGURA 49	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 12 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	80
FIGURA 50	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 13 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	80
FIGURA 51	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 15 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	81
FIGURA 52	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 20 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	82
FIGURA 53	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 25 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	82
FIGURA 54	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 30 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	83
FIGURA 55	Curvas Patrón de Nonilfenol Etoxilado con 40 moles de Óxido de Etileno: Absorbancia y área & Concentración	84
FIGURA 56	Curvas de Absorbancia (A) y Área (B) contra el número de moles con una Concentración 20 mg/mL	85
FIGURA 57	Espectro de Resina de metilfenil silicón, OV-61	89
FIGURA 58	Curva Patrón de Resinas de metilfenil, Relación de Bandas contra Concentración de metilos, a) 1260/1400, b) 2960/3060	93
FIGURA 59	Curva Patrón de Resinas de metilfenil, Relación de Bandas contra Concentración de fenilos, a) 1260/1400, b) 2960/3060	94
FIGURA 60	Curva Patrón de Resinas de metilfenil silicón, Relación de absorbancias contra Concentración metilos/fenilos, a) 1260/1400, b) 2960/3060	95
FIGURA 61	Espectro de Infrarrojo del Tolueno, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido en la bibliografía	98
FIGURA 62	Espectro de IR del Ciclohexano, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido en la bibliografía	98
FIGURA 63	Espectro de IR del Metilsobutilcetona, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido en la bibliografía	98
FIGURA 64	Espectro de IR de la Mezcla de Tolueno, Ciclohexano, Metilsobutilcetona	101

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

11

INTRODUCCIÓN

Por mucho tiempo la química analítica se ha encargado de analizar y cuantificar la composición química de la materia utilizando sus características fisicoquímicas.

Hasta hace aproximadamente 25 años, la aplicación de la espectroscopia infrarroja estaba limitada a la caracterización de las estructuras químicas a través de la interpretación de los espectros o por comparación de éstos con estándares de sustancias puras. Los usuarios no requerían de un amplio conocimiento en este ámbito, tan solo de una buena técnica para la preparación de las muestras y del manejo adecuado de las metodologías de interpretación.

En los últimos años la nueva instrumentación en espectroscopia infrarroja ha aumentado sus aplicaciones cualitativas y cuantitativas por lo que es de gran interés para estudiantes, profesores y profesionistas en cualquier área de la Química, el contar con material experimental que comprenda los aspectos técnicos modernos.

Los temas a tratar en esta tesis son:

- Instrumentación en química analítica
- Preparación de muestras en espectroscopia infrarroja.
- Espectroscopia infrarroja por reflectancia
- Análisis cuantitativo

En la Facultad de Química de la UNAM se imparten dos asignaturas que incluyen la espectroscopia infrarroja en su currícula: Química Analítica Instrumental II y Espectroscopia Aplicada, en la primera se imparten los fundamentos teóricos de la técnica y la metodología de interpretación de diferentes grupos funcionales; en la segunda

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

se insiste sobre lo mismo y se empiezan a ver la aplicaciones específicas del infrarrojo para resolver problemas analíticos espectroscópicos. Con respecto a la enseñanza experimental de la espectroscopia infrarroja sólo se imparte en los grupos de Química Analítica Instrumental II.

El Programa de la Reforma de la Enseñanza Experimental en la Facultad de Química, promueve la creación y mejora de los programas de estudio en las materias experimentales impartidas en esta facultad, esta tesis consta de una breve selección de información sobre lo que es la espectroscopia infrarroja, instrumentación, técnicas de preparación y 7 nuevas prácticas de laboratorio que brindarán un mayor y mejor conocimiento sobre espectroscopia infrarroja que se han dividido en dos partes: la primera en el ámbito cualitativo y la segunda en el cuantitativo, con el fin de proponer mejoras en el laboratorio de Química Analítica Instrumental II en el área de infrarrojo.

1 ANTECEDENTES

1.1 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA: TEORIA ONDULATORIA Y TEORIA CORPUSCULAR

Los métodos espectroscópicos instrumentales están basados en la interacción de la energía radiante con la materia.

El espectro de radiación electromagnética está constituido por diferentes radiaciones: rayos cósmicos, rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y ondas de radio (figura # 1).

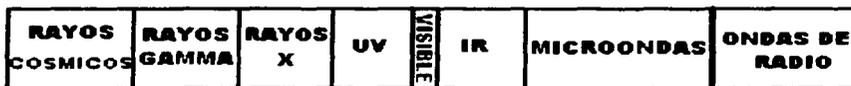


Figura # 1. Espectro de la radiación electromagnética.

Al hacer incidir radiación electromagnética sobre los compuestos, éstos presentan cierto comportamiento, que depende de la energía que posee la radiación, el registro de esta interacción nos permite identificar compuestos, establecer o confirmar estructuras moleculares.

La radiación electromagnética se representa como un campo magnético y otro eléctrico que están en fase y perpendicular entre sí. La naturaleza de la radiación la podemos explicar con dos teorías: Teoría ondulatoria y Teoría corpuscular.

La teoría ondulatoria nos dice que la energía de radiación se propaga en ondas electromagnéticas, en todas direcciones y está formada por dos componentes: ondas eléctricas y magnéticas, una viaja en el plano y la otra perpendicular a la anterior. En el

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

vacío las dos se desplazan a una misma velocidad. En la figura # 2 observamos las características de una onda electromagnética.

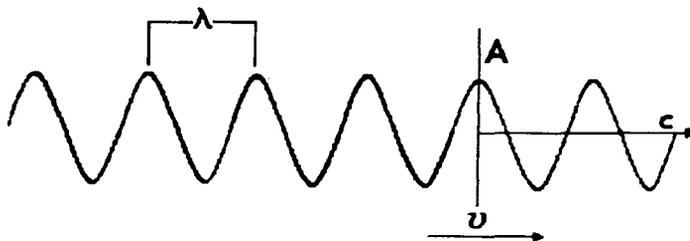


Figura # 2. Ondas electromagnéticas

donde tenemos:

λ = longitud de onda: distancia entre dos nodos sucesivos de la onda.

ν = frecuencia: número de ondas que pasan por un punto ("A") en un segundo.

La longitud de onda y la frecuencia están relacionados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\nu = c / \lambda \quad (I)$$

donde c es la velocidad de la radiación electromagnética al vacío.

La frecuencia de la radiación infrarroja alcanza números muy grandes, para evitar su manejo se utiliza el número de onda ($\bar{\nu}$), que es el inverso de la longitud de onda medida en centímetros.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (II)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La teoría corpuscular considera cada parte del espectro electromagnético como un paquete de energía (fotones), con una frecuencia y energía determinada. Planck determinó la siguiente ecuación:

$$E = h \nu \quad (III)$$

Si ν la sustituimos por la frecuencia de la teoría ondulatoria (ecuación I) se obtiene lo siguiente:

$$E = hc / \lambda \quad (IV)$$

Donde

E es la energía en joules

h es la constante de Planck 6.6256×10^{-34} J

1.2 RADIACIÓN INFRARROJA

La región infrarroja del espectro electromagnético está situada después de la parte roja de la región visible, con números de onda comprendidos entre $13,300$ a 10 cm^{-1} (0.75 a $1,000 \mu\text{m}^1$). Esta región para su estudio se divide en: cercana, media y lejana. El intervalo de frecuencias y longitudes de onda se indican en la tabla # 1. La región media que es motivo de nuestro estudio, está dividida en dos, la zona de 4000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} llamada **región de bandas fundamentales** y a la zona de 1500 cm^{-1} a 200 cm^{-1} llamada **región de huellas digitales**.

La interacción de esta radiación con la materia permite obtener información de los grupos funcionales presentes en los compuestos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN 3

Tabla # 1. Regiones del infrarrojo

<i>Región de Infrarrojo</i>	<i>Intervalo de frecuencias (cm⁻¹)</i>	<i>Intervalo de longitudes de onda (μm)</i>
Cercano	13,300 – 4,000	0.75 - 2.5
Medio	4,000 - 400	2.5 – 25
Lejano	400 - 20	25 - 5000

Los espectros en el infrarrojo de absorción, emisión y reflexión de compuestos son el resultado de cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas a otros estados de energía vibracionales y rotacionales al hacer incidir la energía del infrarrojo. La energía promedio del infrarrojo medio es de 10 kcal/mol y la frecuencia de radiación es de 3×10^{14} Hz.

1.3 VIBRACIONES MOLECULARES.

Los orbitales moleculares (uniones σ o π) se encuentran vibrando, en su nivel cuántico basal o fundamental ($v = 0$) a frecuencias que dependen de la constante de fuerza de las uniones químicas y de la masa de los átomos involucrados en dicha unión.

Al hacer incidir la radiación infrarroja sobre la molécula, se induce a la modificación del estado basal de energía ($v = 0$) a un estado excitado ($v = 1, 2, 3$, etc) absorbiendo esta radiación. La medida de esta energía absorbida representada gráficamente nos proporcionaría una banda en un espectro de infrarrojo.

Las bandas producidas por el paso del estado fundamental ($v = 0$) a el primer estado excitado ($v = 1$) se les llama **fundamentales**; mientras que si pasa al nivel vibracional 2 se les nombra **sobretonos** que son bandas que aparecen aproximadamente al doble de la frecuencia fundamental (figura # 3).

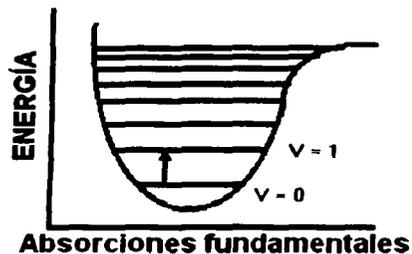


Figura # 3. Paso de electrones de un nivel a otro.

Los movimientos vibracionales moleculares son de estiramiento donde se afecta a la unión química y pueden ser asimétricos, simétricos y de flexión que son los que afectan el ángulo formado por la unión de 3 átomos, pueden ser en el plano (tijera y balanceo) y fuera del plano (torsión y aleteo), como se muestra en la figura # 4:

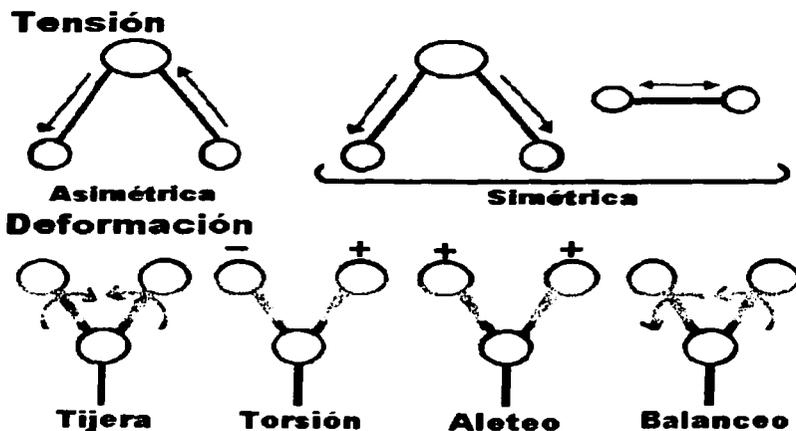


Figura # 4. Dibujo de vibraciones moleculares

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El requisito para que una unión química absorba radiación infrarroja es que una molécula experimente un cambio en el **momento dipolar** como consecuencia de su movimiento rotacional o vibracional, es decir, la distribución de cargas alrededor de una molécula no debe ser simétrica¹.

1.4 FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Las uniones químicas de cada grupo funcional presentan movimientos vibracionales a frecuencias características y por lo tanto absorben radiación infrarroja de diferentes frecuencias. El espectro de infrarrojo es la gráfica donde se muestran las frecuencias de absorción de energía de cada grupo funcional. Por lo que de cada compuesto se obtiene un espectro característico, para indicar la posición de las bandas se emplea el número de onda (cm^{-1}), el cual también es nombrado frecuencia, ya que ambos son proporcionales a la energía.

Experimentalmente se han generado tablas que nos indican las frecuencias de absorción de cada grupo funcional (tablas # 2, 3, 4 y 5)². Para la interpretación de espectros es recomendable explicar la absorción de cada grupo funcional en el siguiente orden:

- 1.- Alcanos, alquenos, alquinos y compuestos aromáticos
- 2.- Éteres y alcoholes
- 3.- Grupo carbonilo (cetonas, aldehídos), ácidos carboxílicos y grupos ésteres
- 4.- Grupos nitrogenados (aminas, amidas, nitrilos y grupos nitro)
- 5.- Grupos sulfonados, etc.

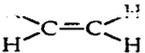
¹ Química Analítica. Douglas Skoog. 1994 Ed. Mc GrawHill

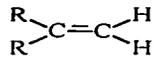
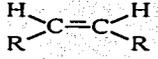
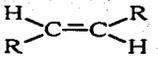
² Facultad de Química, UNAM. Química Analítica Instrumental II. Ernestina Cervera y Silvia Mendoza.

Tabla # 2. Frecuencias de absorción de alcanos

GRUPO	TIPO DE VIBRACIONES	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
Metilos (-CH ₃)	Estilamiento $C \leftrightarrow H$	3000-2850
	Torsión C+ - H-	1450 y 1375
Metilenos (-CH ₂ -)	Estiramiento $C \leftrightarrow H$	3000-2850
	Tijera 	1475-1450
	Balanceo (-CH ₂) _n n >= 4 	720-725
Metinos (CH-)	Estiramiento	3000-2850

Tabla # 3. Frecuencias de absorción de grupos funcionales

GRUPO	TIPO DE VIBRACIONES	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
ALQUENOS		
C - H		
Vinilo 	Estiramiento asimétrico	3000-3200
	Estiramiento simétrico	2975
	Tijera	1420
	Torsión	990-910
	Sobretono de deformación C-H fuera del plano C + - H	1850-1800

Metileno terminal	Estiramiento asimétrico 	3000-3200
	Estiramiento simétrico 	2975
	Tijera 	1420
	Torsión	900-880
	Sobretono de deformación C-H fuera del plano C+ - H-	1850-1780
	Cis 	Estiramiento C-H
	Torsión	730-650
Trans 	Estiramiento C-H	3020
	Torsión	965
	> C = C <	
Vinilo, metileno, cis, trans	Estiramiento	1650-1600
Polienos	Estiramiento	1650-1580

ALQUINOS		
-C≡H	Estiramiento $C\equiv C \leftrightarrow H$	3340-3250
	Torsión $\equiv C^+ H^-$	750-650
$C\equiv C$ terminal	Estiramiento $C\equiv C$	2140-2100
$C\equiv C$ central	Estiramiento $C\equiv C$	2260-2190
COMPUESTOS AROMÁTICOS		
C-H	Estiramiento	3000-3150
	Torsión	950-650*
	Sobretonos	2000-1600*
C=C	Estiramiento	1600-1550 y 1550-1450

Tabla # 4. Frecuencias de absorción de sobretonos y bandas de torsión (C-H) de compuestos aromáticos.

2000 cm ⁻¹ 1600 cm ⁻¹	TIPO DE SUSTITUCIÓN	950 cm ⁻¹ 650 cm ⁻¹	
	Monosustitución		770-730 710-690
	1,2-disustitución (orto)		770-735
	1,3-disustitución (meta)		810-750 710-690
	1,4-disustitución (para)		840-810

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

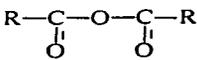
2000 cm^{-1} 1600 cm^{-1}	TIPO DE SUSTITUCIÓN	950 cm^{-1} 650 cm^{-1}	
	1,2,3-trisustitución		780-750 745-705
	1,3,5-trisustitución		865-810 730-675
	1,2,4-trisustitución		825-805 885-870
	1,2,3,4-tetrasustitución		810-800
	1,2,4,5-tetrasustitución		870-855
	1,2,3,5-tetrasustitución		850-840
	1,2,3,4,5-pentasustitución		870
	1,2,3,4,5,6-hexasustitución		

Tabla # 5. Frecuencias de absorción de grupos funcionales.

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm^{-1})
ALCOHOL	Estiramiento O-H	3000-3550
	torsión	1500-1200 650-250
	Estiramiento C-O	1200-1050 primario - 1050
	Bandas anchas	secundario - 1100 tercario - 1150

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
ÉTER (alifático y cíclico) $\begin{array}{c} R \\ \\ R-O \end{array}$	Estiramiento asimétrico	1150-1070
ÉTER (aromático y vinílico)	Estiramiento asimétrico	1275-1200
	Estiramiento simétrico	1075-1020
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS $\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$	Estiramiento O - H	3000-2500
	Torsión	1420
	Estiramiento C - O	1300-1200
	Estiramiento C = O	1725-1700
ALDEHÍDO (1900-1600) $\begin{array}{c} R \\ \\ H-C=O \end{array}$	Estiramiento C - H	2900-2800 y 2750-2700
	Estiramiento C = O	1725
CETONAS $\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=O \end{array}$	Estiramiento C = O	Unido a grupo alquilo 1715 Unido a una insaturación 1680
	Deformación	1100 a 1300
ÉSTER $\begin{array}{c} R-C-O-R \\ \\ O \end{array}$	Estiramiento C = O	1750-1735
	Estiramiento simétrico y asimétrico C - O	Dos bandas entre 1300-1050
	Estiramiento	1300-1000

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
ANHÍDRIDO 	Estiramiento simétrico y asimétrico	Dos bandas intensas 1820 y 1760 Dos bandas intensas entre 1300 - 1050
AMINAS Y AMIDAS		
R-NH₂	Estiramiento	3500
Ar-NH₂		3400
R-NH-R	Estiramiento 	3350-3310
Ar-NH-R	Estiramiento 	3450
-NH₂ 	Torsión en el plano	1640-1560
	Torsión fuera del plano	900-650
-NH-	Torsión 	1580-1490
R-CO-NH₂	Estiramiento 	3350 y 3175-3150
R-CO-NH-R	Estiramiento 	3325-3050

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GRUPO	TIPO DE VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
R-CO-NH ₂	Torsión 	1655-1610
R-CO-NH-R	Torsión 	1575-1510
R-NH ₂	Estiramiento 	1230-1030
Ar-NH-R	Estiramiento 	1360-1250
C=O (amida)	Estiramiento 	1670-1640

2 INSTRUMENTACIÓN

La espectroscopia infrarroja como técnica analítica data del año 1935. En la actualidad existen dos modalidades instrumentales para registrar espectros: el Espectrofotómetro Dispersivo y el que trabaja con Transformada de Fourier.

2.1 ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO DISPERSIVO

Un Espectrofotómetro dispersivo consta de las siguientes partes (figura # 5):

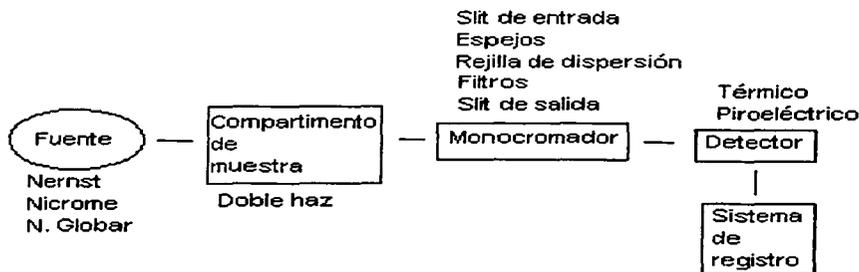


Figura # 5. Espectrofotómetro dispersivo.

2.1.1) Fuentes de radiación:

La función primordial de éstas, como su nombre lo indica, es emitir radiación infrarroja. Se obtienen a partir de materiales con alto grado de emisión de radiación infrarroja e corrientes eléctricas hasta alcanzar altas temperaturas (2000°C). La radiación obtenida es continua con valores de longitud de onda de 670 cm^{-1} hasta 5900 cm^{-1} .

Las fuentes más utilizadas en el espectrofotómetro dispersivo son:

- I) Filamento de NERST: formado por un tubo de cerámica (óxidos de zirconio, itrio y torio), que al ser calentado eléctricamente alcanza hasta 1900°C y produce radiación infrarroja con valores de λ de 400 a 20,000 nm (25,000 – 500 cm^{-1}).
- II) GLOBAR: el cual es una barra de carburo de silicio sinterizado y trabaja a 1200°C, presenta la desventaja de ser susceptible a la oxidación, produce una radiación infrarroja en el intervalo de λ de 1,200 a 40,000 nm (8,300 – 250 cm^{-1}).
- III) BOBINA DE NICROME: formada por espirales de Níquel - Cromo, que al ser sometidos a la corriente eléctrica alcanzan una temperatura de hasta 1100°C, produce una radiación infrarroja en el intervalo de λ de 750 a 20,000 nm (13,300 – 50 cm^{-1}).

2.1.2) Compartimiento de muestra:

En esta área se coloca la muestra, la cual deberá montarse en accesorios especiales, que serán descritos más adelante.

2.1.3) Monocromador:

Un monocromador es un dispositivo para producir un haz de radiación de gran pureza, es decir, la luz policromática (emitida por la fuente) se convierte en haces monocromáticos. El monocromador de prisma está constituido por (figura # 6):

1. Rendija de entrada: proporciona una imagen óptica rectangular.
2. Colimador (lente o espejo): produce un haz paralelo de radiación.
3. Dispersor (prisma o red): dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales.
4. Elemento de enfoque (lente o espejo): recombina la radiación nuevamente y la enfoca para dirigirla a una superficie plana nombrada plano focal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. Rendija de salida: aísla la banda espectral deseada.

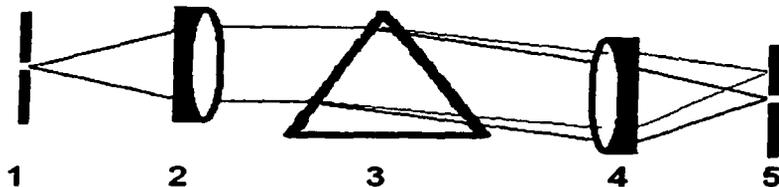


Figura # 6. Monocromador de prisma.

2.1.4) Detector:

El detector es un dispositivo que convierte la radiación que le llega en una señal eléctrica.

Detector térmico: cuya respuesta depende del efecto calorífico de la radiación³ y tenemos:

Termopar y bolómetro

Detector piroeléctrico: consta de dos láminas cristalinas de materiales piroeléctricos, que son aislantes con propiedades térmicas y eléctricas especiales.

2.2) ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

El Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier consta de los siguientes elementos (figura # 7):

³ Principios de Análisis Instrumental. Douglas Skoog. Ed. Mc GrawHill. 5ta. Edición. 2001

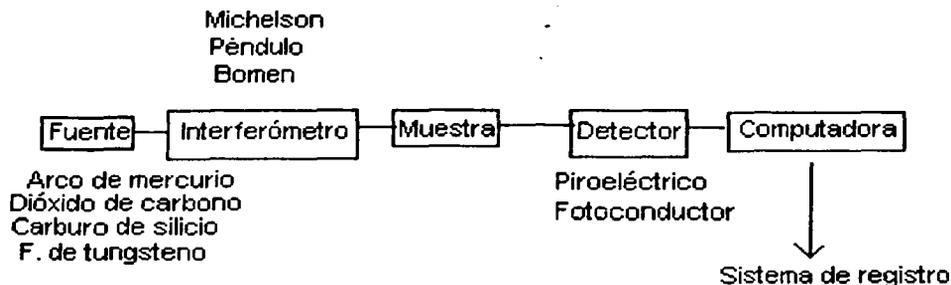


Figura # 7. Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

2.2.1) Fuente de radiación:

Las fuentes de radiación utilizadas en infrarrojo dispersivo también son utilizadas en estos espectrofotómetros, pero han surgido nuevas que cubren zonas específicas de radiación infrarroja entre ellas tenemos:

- I) Arco de Mercurio: Es un tubo de cuarzo que contiene mercurio a más de una atmósfera de presión, al pasar electricidad sobre el vapor se origina energía radiante. Este dispositivo es utilizado para la región de infrarrojo lejano, con números de onda menores a 200 cm^{-1} ($\lambda > 50 \mu\text{m}$).
- II) Dióxido de carbono: Es un láser de dióxido de carbono que produce una radiación en el intervalo de 900 a 1100 cm^{-1} (λ de $11 - 9 \mu\text{m}$), utilizado en equipos destinados para la determinación de contaminantes atmosféricos.
- II) Lámpara de Tungsteno: Es una lámpara con un filamento de tungsteno que al ser calentada genera una radiación en la región del infrarrojo cercano (NIR) de 4000 a $12,800 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 - 0.78 \mu\text{m}$).

2.2.2) Interferómetro:

El FTIR no contiene elementos de dispersión, mide todas las longitudes de onda simultáneamente, emplea un interferómetro que utiliza patrones de interferencia constructiva y destructiva⁴.

El primer interferómetro utilizado en espectroscopia infrarroja es el de Michelson (figura # 8).

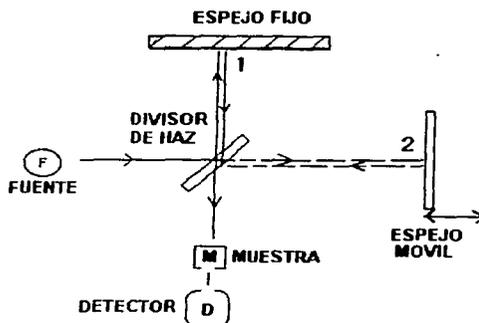


Figura # 8. Interferómetro

Los componentes del interferómetro son:

I) DIVISOR DE HAZ

El divisor de haz es un cristal de bromuro de potasio (KBr) o de yoduro de cesio (CsI) con un pequeño recubrimiento de germanio y colocado a una posición de 45° con respecto a la fuente, tiene la capacidad de transmitir el 50% de la radiación y reflejar el otro 50%, dividiendo así el haz en dos rayos para después recombinarlos, antes de pasar por la muestra.

II) EL ESPEJO MOVIL.

El 50% de radiación (número 2 de la figura # 8) pasa a través del divisor de haz hacia el espejo móvil (que tiene una trayectoria lineal). A cada movimiento de este espejo se refleja la radiación al divisor.

III) EL ESPEJO FIJO

El espejo fijo está colocado en la parte superior del divisor de haz y su función es de volver a reflejar el haz luminoso hacia éste (número 1 de la figura # 8).

⁴ Química Analítica. Douglas Skoog. Ed. Mc GrawHill. 7ta. Edición. 2000

2.2.3) Muestra:

Después de dividir y recombinar la radiación, proveniente del interferómetro se hace pasar por la muestra para que los compuestos de ésta la absorban y transmitan hacia el detector.

2.2.4) Detectores:

Aparte de los detectores piroeléctricos y fotoeléctricos, también se cuenta con los fotoconductores utilizados en FTIR, los cuales constan de una delgada película de material semiconductor, depositada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara de vacío y son:

- I) Detector de Sulfato de Triglicina- Deuterado (DTGS)
- II) Detector de Mercurio-Cadmio-Telurio (MCT)
- III) Detector de Tantalato de Litio (LiTaO)

2.2.5) Computadora:

La respuesta gráfica de la absorción de la energía en un equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se llama interferograma y se deben utilizar computadoras que tengan la capacidad de aplicar funciones matemáticas de Transformada de Fourier a los interferogramas para convertir estas señales en espectros como los obtenidos en espectroscopia dispersiva.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Debido a las características fisicoquímicas de los compuestos a analizar (estado físico, solubilidad, grupos funcionales, reactividad) es importante seleccionar un adecuado método de preparación de muestra, para evitar la pérdida de información durante el registro de los espectros.

En este apartado trataremos con detalle cada una de las técnicas, con el fin de que el lector conozca y comprenda sus limitaciones y ventajas, y pueda tomar decisiones adecuadas cuando le sea pertinente.

Las diferentes técnicas de preparación de muestra de uso común en espectroscopia infrarroja son:

1. Pastilla o disco en haluros inorgánicos
2. Suspensión en aceite mineral (Nujol, Fluorolube, etc)
3. Masas fundidas
4. Película
5. Pirólisis
6. Disolución
7. Reflectancia

3.1 TÉCNICA DE PASTILLA

Esta técnica es muy útil para muestras sólidas, consiste en pulverizar en un mortero de ágata 2 o 3 mg de muestra y de 200 a 300 mg de un medio de soporte. La mezcla se

coloca uniformemente en un dado al que se le aplica la presión necesaria para obtener una pastilla transparente. Las propiedades de algunos materiales de soporte se encuentran en la tabla # 6.

3.1.1 Material y equipo necesario para la elaboración de una pastilla.

Medio de soporte:

Se utilizan diversos tipos de sales (tabla # 6), de los cuales el más utilizado es el KBr, bajo las siguientes condiciones:

Pureza del 99.5% (grado espectroscópico).

Humedad máxima del 0.05%.

Tamaño de partícula de 100 - 200 mallas (micras).

El KBr como medio de soporte tiene las ventajas de no absorber radiación en la región del infrarrojo medio y gran estabilidad química, pero presenta el problema de ser altamente higroscópico por lo que se debe tener cuidado de mantenerlo en un lugar seco.

Mortero de ágata

Mortero de ágata: material que cuenta con una superficie completamente lisa, evitando en la molienda la pérdida de muestra (figura # 9).



Figura # 9. Mortero de ágata.

Dado y pastilladora:

El dado al igual que la pastilladora están constituidos por dos émbolos con un pulido grado de espejo y un anillo el cual soporta a la muestra; los dos émbolos embonan y a la pieza completa se le aplica la presión suficiente para obtener la pastilla (figura # 10).

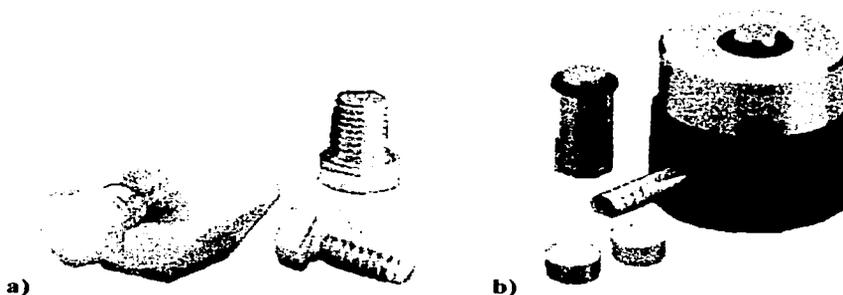


Figura # 10. a) Dado para preparar pastilla, b) pastilladora

Prensas:

Prensa hidráulica (figura # 11): capaz de alcanzar una presión de 25,000 lbs/cm de carga total, esta presión debe aplicarse a la pastilladora (figura # 10) al menos por 30 segundos.



Figura # 11. Prensa

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Porta muestras:

Es un accesorio metálico que sostiene el anillo (dado) en donde esta sujeta la pastilla, figura # 12.

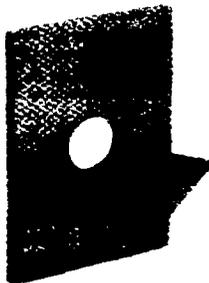


Figura # 12. Portamuestra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla # 6. Propiedades de algunos materiales de soporte para infrarrojo⁵.

Material	Intervalo de transmisión útil		Índice de refracción 1000 cm ⁻¹ (10 μm)	Solubilidad en agua (g/g de agua)	Observaciones
	Micrometros (μm)	cm ⁻¹			
Cloruro de sodio, NaCl	0.25 - 16	40,000 - 625	1.49	36 (a 20°C)	Higroscópico
Bromuro de potasio, KBr	0.25 - 26	40,000 - 385	1.52	65.2 (a 20°C)	Higroscópico
Cloruro de potasio, KCl	0.25 - 20	40,000 - 500	1.46	34.7 (a 20°C)	Higroscópico
Yoduro de cesio, CsI	0.3 - 50	33,000 - 200	1.74	160 (a 61°C)	Higroscópico y se raya fácilmente, no se puede fraccionar
Sílica fundida, SiO ₂	0.2 - 4	50,000 - 2,500	1.42	Insoluble	Soluble en ácido fluorhídrico, ligeramente soluble en soluciones alcalinas, no se fracciona usualmente muestra una banda mediana o fuera cerca de 3,700 cm ⁻¹
Fluoruro de calcio, CaF ₂	0.2 - 9	50,000 - 1,100	1.39	1.51x10 ⁻³ (a 20°C)	No se use en condiciones de sales de amonio
Fluoruro de Bario, BaF ₂	0.2 - 13	50,000 - 770	1.42	0.12 (a 25°C)	No se use en condiciones de sales de amonio.
Bromuro-Ioduro de Talio	0.6 - 40	16,600 - 250	2.37	4.76x10 ⁻³ (a 20°C)	Tóxico, se raya fácilmente, no se fragmenta soluble en bases insolubles en ácido ligeramente soluble en agua, no se use en condiciones de sales de amonio.
Bromuro de Plata, AgBr	0.5 - 35	20,000 - 285	2.2	12x10 ⁻⁶ (a 20°C)	Se raya fácilmente, se oscurece bajo exposición de rayos ultravioleta, no se fragmenta
Sulfuro de zinc policristalino, ZnS	1 - 14	10,000 - 715	2.2	Insoluble	El ácido sulfúrico, nítrico y el hidróxido de potasio lo atacan ligeramente.
Selenio de Zinc policristalino, ZnSe	1 - 19.5	10,000 - 515	2.41	Insoluble	Ligeramente soluble en ácidos.
Telurio de cadmio, CdTe	2 - 28	5,000 - 360	2.67	Insoluble	Ligeramente soluble en ácidos
Poliétileno de alta densidad	16 - 333	625 - 30	1.54	Insoluble	Económico y difícil de limpiar.

⁵ Introducción a la Espectroscopia de Infrarrojo. Cano. 1985. Perkin Elmer

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.2 TÉCNICA DE SUSPENSIÓN

La muestra sólida se pulveriza en un mortero de ágata, posteriormente se agregan unas gotas de un compuesto que sirve como dispersante, y se mezcla hasta obtener una pasta uniforme. Esta mezcla se coloca entre dos ventanas (tabla # 6), las cuales se presionan manualmente para obtener una película muy fina. Finalmente se coloca en el portamuestra y se registra el espectro.

Se utilizan diversos agentes de dispersión tales como: el aceite mineral refinado (Nujol), Fluorolube o Hexaclorobutadieno.

El **Nujol** es muy adecuado para la dispersión de materiales orgánicos pulverizados. Dicho aceite mineral es una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena lineal, el cual presenta cuatro sitios de absorción, desde 4000 a 650 cm^{-1} , como lo podemos observar en la figura # 13.

Las bandas son debidas a las vibraciones de:

Tensión del C-H ($2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$)

Flexión de C-H (1468 cm^{-1} y 1379 cm^{-1})

De más de 4 metilenos, una banda débil (720 cm^{-1}).

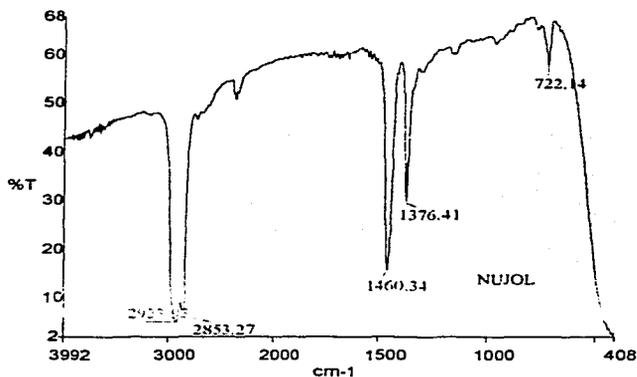


Figura # 13. Espectro de nujol.

El Nujol es muy útil para trabajar con compuestos que absorban en el intervalo de 1320 a 400 cm^{-1} , ya que este intervalo está libre de absorciones.

Para el estudio de C-H alifáticos se utilizan como medios de suspensión hidrocarburos halogenados, tales como: **Hexaclorobutadieno o Fluorolube** (perfluoruro de queroseno).

El espectro del Fluorolube se muestra en la figura # 14.

Este medio es adecuado para realizar análisis en el intervalo de 4000 a 1320 cm^{-1} debido a que en esta región no presenta bandas de absorción.

En la región de 400 a 1200 cm^{-1} se observan vibraciones de las uniones C-F.

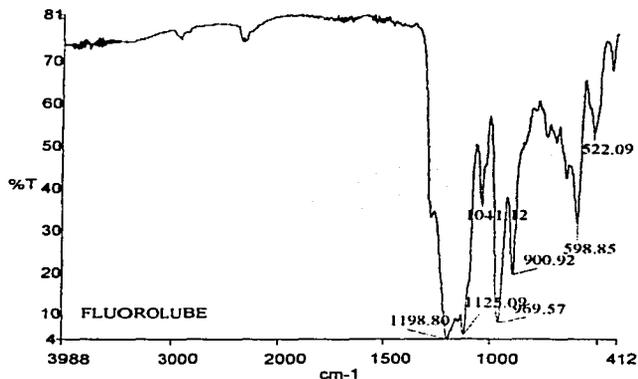


Figura # 14. Espectro de fluorolube.

Los espectros obtenidos con ésta técnica son reproducibles, pero se debe poner especial atención en la molienda, ya que si el tamaño de partícula no es lo suficientemente pequeño, se provoca una dispersión excesiva en la región de las ondas bajas del espectro, para mejorar la molienda, en algunos casos conviene disolverla en agentes volátiles mientras se lleva acabo dicho proceso. Otra técnica de pulverización para materiales amorfos como polímeros, es el uso de nitrógeno, ya que a bajas temperaturas estos materiales algunas veces se vuelven quebradizos y facilitan la reducción del tamaño de partícula. Ambos métodos absorben mucha humedad al momento de la molienda, lo cual afecta al espectro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 MASAS FUNDIDAS

Esta técnica se utiliza para compuestos de bajo punto de fusión; la muestra se coloca con cuidado entre dos ventanas de material seleccionado (Tabla # 6: NaCl, KBr) y se calienta a no más de 90°C o hasta que se funda el material sin descomponerse, quedando así la muestra como una masa fundida.

Este método es práctico y sencillo pero tiene el inconveniente de que los espectros son afectados debido a la solidificación que sufren las muestras al enfriarse.

3.4 PELÍCULA

Las muestras líquidas se colocan uniformemente en las ventanas (tabla # 6) haciendo presión y evitando la formación de burbujas.

Si la muestra no es líquida se disuelven de 2 a 4 mg con un mínimo de disolvente (tabla # 7) y se coloca una pequeña porción de ésta disolución sobre la ventana, se espera a que volatilice el disolvente antes de cubrirlo con la otra ventana. Las dos partes se colocan en el portamuestras para registrar el espectro.

3.5 PIRÓLISIS

La pirólisis es un método útil principalmente para sustancias poliméricas; los compuestos se colocan en una cámara para calentarse alcanzando temperaturas de 700 – 900°C, los vapores que se desprenden son arrastrados a otra cámara especial donde se capturan para ser transferidos en una celda para gases (figura # 15) formada de ventanas transparentes de KBr o NaCl que permiten el paso de la radiación.

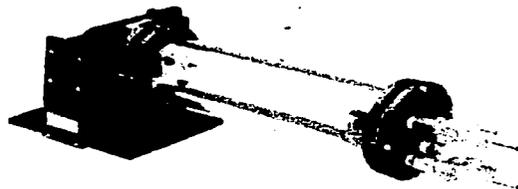


Figura # 15. Cámara de gases para análisis infrarrojo.

Las muestras gaseosas presentan libre rotación y sus interacciones moleculares son muy bajas, por lo que los espectros de estas sustancias presentan bandas muy finas.

Si los gases producidos en la pirólisis se condensan, se procede a hacer películas de éstos condensados para su análisis.

3.6 DISOLUCIÓN

Los espectros infrarrojos de sustancias líquidas se prefiere que sean realizados de manera directa (utilizando la técnica de película), es decir, que sean sin disolvente con el fin de que no existan interacciones moleculares entre ambos, pero si son líquidos viscosos es preferible usar la técnica de disolución, para este análisis se utilizan otro tipo de celdas: desmontables y selladas (figura # 16).

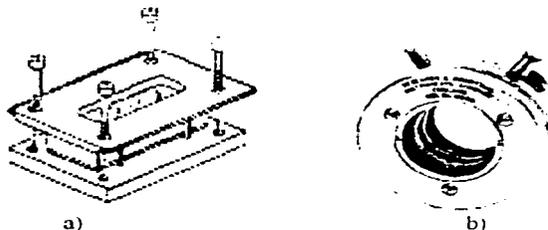


Figura # 16. a) Celda desmontable, b) Celda sellada.

Si la muestra es un sólido, se disuelven de 3 – 4 mg en la mínima cantidad un disolvente adecuado (tabla # 7), de preferencia que sus bandas de absorción no interfieran con la muestra, se transfiere la disolución a una celda desmontable o sellada para registrar el espectro.

El utilizar celdas selladas presenta diversas ventajas, la más importante es que se puede controlar la cantidad de muestra, por lo tanto se obtendrá reproducibilidad en los espectros, haciéndola indispensable en el análisis cuantitativo.

Actualmente se pueden restar instrumentalmente las bandas correspondientes al disolvente, pero se corre el riesgo de que si el compuesto al que se le registra el espectro también presenta bandas de absorción a la misma frecuencia del disolvente éstas quedarán eliminadas del espectro.

El espectro siguiente (figura #17) corresponde a una muestra de fenol disuelto en cloroformo, en la figura #18 se muestra el espectro del cloroformo utilizado como disolvente y en la figura #19 el espectro del fenol después de haber realizado la resta del disolvente.

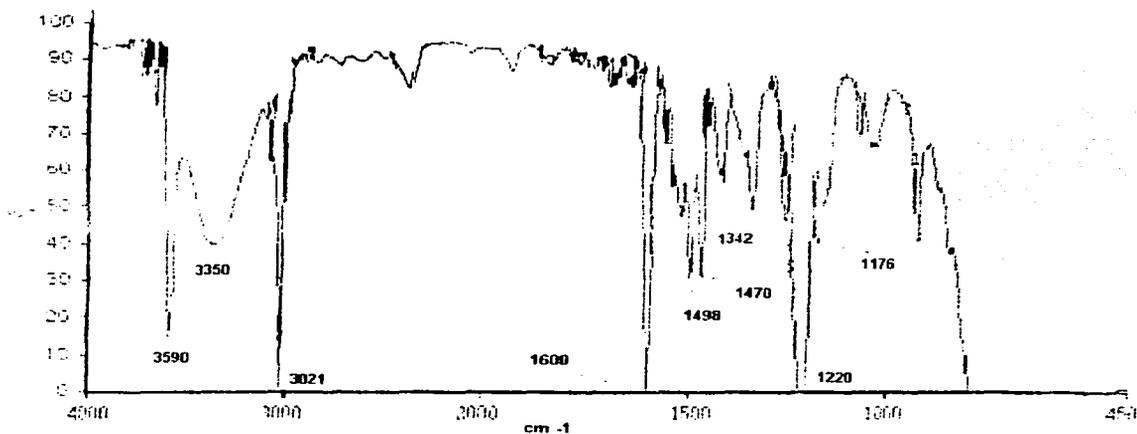


Figura # 17. Espectro de fenol disuelto en cloroformo.

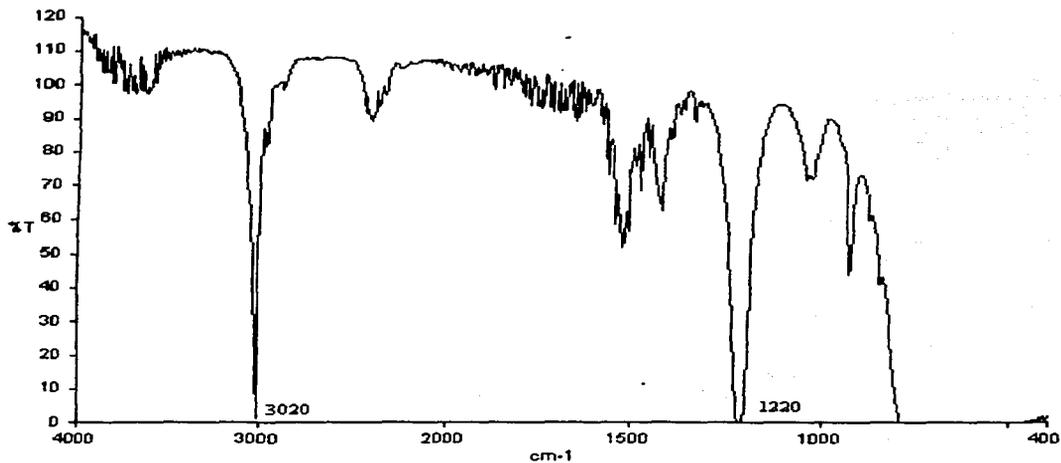


Figura # 18. Espectro de cloroformo.

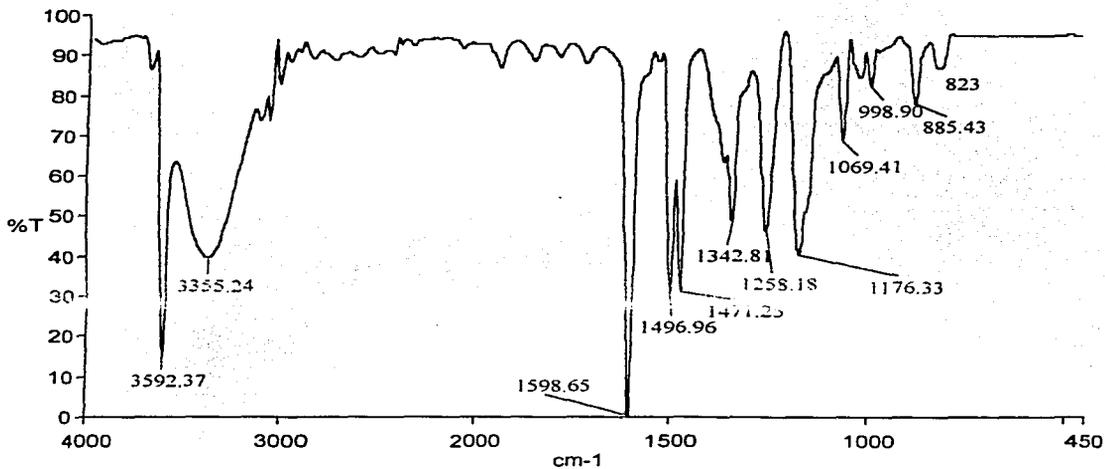


Figura # 19. Espectro de fenol sin cloroformo.

En la tabla # 7 se muestra una lista de los disolventes más utilizados así como las regiones de absorción de cada uno de ellos⁶.

Tabla # 7. Frecuencias de absorción de disolventes de uso común

Disolvente	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	Regiones de absorción	
Acetato de metilo	1800-1700	1000-960
	1480-1360	840-650
	1300-1200	
	1080-1000	
Acetona	1800-1170	910-830
	1100-1080	
Acetonitrilo	1500-1350	930-910
	1060-1030	
Agua	1750-1580	930-650
Alcohol isopropilico	1540-1090	990-960
		830-650
Benceno	1820-1800	
	1490-1450	680-650
	1050-1020	
Bromoformo	1350-1280	880-860
	1220-1070	760-650
	1190-1000	710-650
Ciclohexano	1480-1430	910-850
Cloroformo	1555-1410	940-910
	1290-1155	860-650
	1240-1200	
Dimetilformamida	1780-1020	870-860
		680-650
Dioxano	1750-1700	910-830
	1480-1030	
Disulfuro de carbono	1640-1385	
	1595-1460	875-845
Éter etílico	1500-1010	850-830
Metanol	1500-1370	1000-970
	1150-1000	700-650
Metilciclopentano	1480-1440	980-960
	1390-1350	
Nitrometano	1770-1070	925-910
		690-650
Piridina	1620-1420	1000-980
	1230-1000	780-650
Tracloroetileno	1370-1340	
	1180-1090	1000-650
	1015-1000	

⁶ Introducción a la Espectroscopia de Infrarroja. Cano. 1985. Perkin Elmer.

Disolvente	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	Regiones de absorción	
Tetracloruro de carbono	1610-1500	1000-960
	1270-1200	860-650
	1020-1000	
Tetrahidrofurano	1500-1425	1000-810
	1375-1000	775-742

3.7 TÉCNICA DE REFLECTANCIA

Otra técnica para la preparación de muestras absorbentes es el método de Reflectancia Interna también conocida como Reflectancia Total Atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection) ideada por J. Fahrenfort ⁷ y utilizada desde los años 70'

Esta técnica permite obtener rápidamente espectros de infrarrojo de muestras sólidas y líquidas, se utiliza principalmente en aquellas que requieren una preparación previa compleja, como pueden ser los textiles, polímeros, alimentos, gomas y adhesivos.

En la celda de reflectancia (figura # 20), la muestra se coloca sobre la ventana reflectora formada por un material de alta densidad. El haz de radiación de infrarrojo incide sobre la ventana con un cierto ángulo, la radiación al pasar de un medio denso (ventana) a otro menos denso (muestra) se refleja⁸, la reflexión se vuelve a repetir varias veces a lo largo de la ventana. La penetración del haz infrarrojo en la muestra depende del ángulo con que incide sobre la ventana y del índice de refracción de la muestra y sólo penetra unos pocos micrómetros en la muestra.

La radiación que penetra en la muestra se llama "onda evanescente", y ésta es absorbida por la muestra produciendo una atenuación, lo que es conocido como Reflectancia Total Atenuada (ATR)⁹.

⁷ Radiación Infrarroja. Simon. 1968. Ed Reverté.

⁸ Principles and Practices of Infrared Spectroscopy. Osland.

⁹ Principios de Análisis Instrumental. Skoog, D. 2001. Mc Graw Hill.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El accesorio de ATR consiste en dos componentes: un sistema de espejos y una ventana que tienen un alto índice de reflexión.

Los espejos están recubiertos en una sola cara por oro o aluminio, este sistema se encarga de dirigir la radiación de la fuente a la ventana y de ésta última al detector.

La ventana reflectora puede ser de: cristales de cuarzo, KRS-5 (cristal mixto de yoduro de talio y bromuro de talio), cloruro de plata, germanio y zinc.



Figura # 20. Diagrama de ATR.

Los espectros obtenidos por éste método son semejantes a los obtenidos por absorción normal pero con las bandas mejor definidas.

4 ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja aplicando la ley de Lambert y Beer es limitado, debido a la complejidad de los espectros, la absorptividad es baja¹⁰, por lo que se cuenta con otros métodos de cuantificación como relación de áreas y quimiometría, los cuales serán descritos más adelante.

4.1 LEY DE LAMBERT Y BEER

Esta ley nos indica la relación entre la radiación que incide y absorbe una muestra respecto a su concentración, es decir: la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a la concentración del analito absorbente. En la figura # 21 se esquematiza la disminución de energía debido a la absorción de la radiación por la presencia de un analito absorbente.

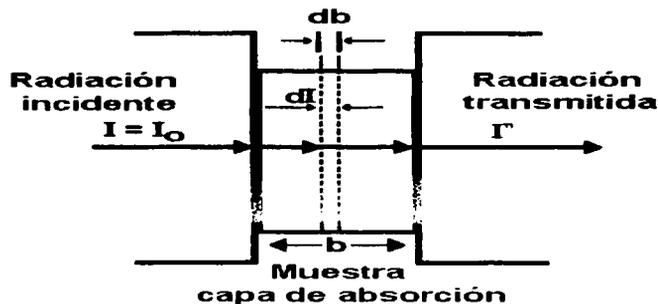


Figura # 21. Ley de Lambert y Beer.

¹⁰ Química Analítica. Douglas Skoog, 2001. Mc Graw Hill.

Donde se tiene que:

$$I = I_0$$

I_0 = es la intensidad de energía radiante que pasa a través de 1 cm^2 sobre la superficie de la muestra por segundo.

I' es la intensidad de energía radiante transmitida por la muestra.

b representa el espesor de la celda.

Si tomamos un segmento del espesor de la muestra (b), obtenemos un fragmento db , que representa el número de moléculas capaces de absorber energía de radiación, y es proporcional a la concentración de la muestra (c).

Ahora bien, en cuanto a la intensidad de energía que incide sobre este fragmento, será dI su valor es negativo debido a que es la energía de absorción.

Para expresarlo en una ecuación agregamos un factor de proporcionalidad, al que llamaremos a . Obteniendo la siguiente ecuación:

$$-dI = a c I db \quad (I)$$

si integramos esta ecuación obtenemos que:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -ac \int_0^b db \quad (II)$$

Donde

$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = -abc \quad (III)$$

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (IV)$$

el término $\frac{I}{I_0}$ representa la intensidad de energía de transmisión, así que al cambiar al signo se tiene:

$$\log \frac{1}{T} = abc \quad (V)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = A \quad (\text{VI})$$

por lo tanto

$$A = abc \quad (\text{VII})$$

Esta relación es conocida como **absorbancia**, "A", donde la constante de proporcionalidad (a) tiene las unidades de [L g⁻¹ cm⁻¹].

Cuando la concentración de la ecuación anterior está dada por moles por litro y la longitud de la celda son centímetros, a la absorbancia se le agrega el término molar y se expresa como sigue:

$$A = \epsilon bc \quad (\text{VIII})$$

Donde ϵ es el coeficiente de absortividad molar sus unidades son [L mol⁻¹ cm⁻¹].

Por lo anterior la Ley de Lamber y Beer concluye que la absorbancia de una muestra homogénea que contiene una sustancia absorbente es directamente proporcional a la concentración de la misma.

Existen desviaciones de ésta ley originadas por factores como:

Desviaciones químicas:

Cuando se presentan cambios en la concentración del analito absorbente debido a que se disocia, asocia o reacciona con el disolvente, generando un espectro diferente al del analito original.

Desviaciones instrumentales:

Este tipo de desviaciones son originadas por la radiación policromática, factores ambientales, presencia de radiación extraña (parásita).

Desviaciones por errores experimentales:

Se presentan desviaciones depende de acciones que el analista realiza al momento de trabajar, como, aforar, pesar, etc.

La siguiente figura presenta desviaciones de esta ley (figura # 22).

En la primera gráfica (a) se obtiene una línea recta, en donde el valor de la ordenada al origen no es cero, y en la segunda (b) se obtiene una curva logarítmica, por lo que es recomendable trabajar en la zona donde exista linealidad para que se cumpla la Ley de Lambert y Beer.

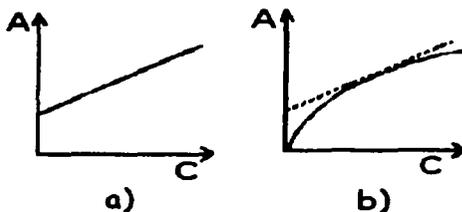


Figura # 22. Desviaciones de la Ley de Lambert y Beer.

Para conocer el comportamiento de una disolución absorbente ante la radiación se realiza una curva de trabajo colocando los valores de la absorbancia de las disoluciones de diferente concentración en el eje de las ordenadas y en las abscisas las concentraciones del analito absorbente.

Las bandas elegidas para realizar el análisis además de cumplir con la ley de Lambert y Beer deben preferentemente estar en una región del espectro libres de interferencias de otros compuestos o del disolvente, punto importante a considerar es que la intensidad de cada banda se encuentre en un intervalo de 0.2 – 1.5 de absorbancia.

En algunos casos se requiere corregir la línea base (figura # 23), trazando una línea tangente (A) de la banda elegida para el análisis, que conecte el punto máximo al otro extremo de la banda (B), para así poder reportar un valor de absorbancia o transmitancia desde el punto C.

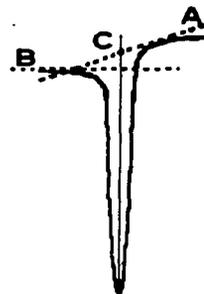


Figura # 23. Corrección de línea base.

Se puede relacionar la concentración con respecto al área de las bandas en lugar de la absorbancia.

4.2 ADITIVIDAD O SUPERPOSICIÓN DE ONDAS

Para realizar el análisis cuantitativo de una mezcla es necesario tomar en cuenta que la absorbancia a una frecuencia particular es la suma de las absorbancias de todas las especies que absorben en ese punto.

Por ejemplo, si 3 componentes de una mezcla absorben en 1710 cm^{-1} , la absorbancia en ese punto será las sumas de las absorbancias de los 3 componentes, tal como se describe en las ecuaciones siguientes (IX y X):

$$A(1710\text{ cm}^{-1}) = A_1(1710\text{ cm}^{-1}) + A_2(1710\text{ cm}^{-1}) + A_3(1710\text{ cm}^{-1}) \quad (\text{IX})$$

Y por la ley de Lambert y Beer (VII) obtenemos:

$$A = \epsilon_1 b_1 c_1 + \epsilon_2 b_2 c_2 + \epsilon_3 b_3 c_3 + \epsilon_i b_i c_i \quad (\text{X})$$

$$b_1 = b_2 = b_3 = b_i \quad (\text{XI})$$

Para aplicar el análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja, primero se debe registrar el espectro de infrarrojo de cada componente de la mezcla y determinar sus respectivas frecuencias de absorción, después registrar el espectro de la mezcla de los componentes, para determinar las frecuencias de absorción donde existe sobreposición de bandas y elegir en este tantos puntos de sobreposición como analitos tenga la mezcla.

Es necesario también, calcular el comportamiento lineal (ϵ) de cada componente puro en las frecuencias de absorción elegidas en el espectro de la mezcla.

En el espectro de la mezcla problema se determinan las absorbancias en los puntos de sobreposición elegidos y se establecen tantas ecuaciones (ecuación X) como componentes tenga la mezcla, donde la incógnita será la concentración de cada analito en la mezcla.

Matemáticamente se resuelve el sistema de ecuaciones generado, dependiendo del número de analitos mezclados. Se podrá resolver manualmente o utilizando programas de computadora adecuados al caso.

4.3 QUIMIOMETRÍA^{11,12}

En las industrias agropecuarias, de alimentos y áreas médicas, los métodos de calibración de multivariantes son muy utilizados para monitorear procesos, determinar proteínas, grasas y análisis de sangre entre otros. La quimiometría es una disciplina que se encarga de aplicar métodos estadísticos, matemáticos y lógicos para el diseño de experimentos y análisis de datos químicos.

El método de calibración de multivariantes, al igual que el método simple consiste en dos pasos: calibración y predicción. En la calibración se construye un modelo de regresión

¹¹ Lora O. Análisis Cuantitativo de Mezclas de Sulfametoxazol y Trimetoprim por IR. 1998 UNAM.

(PCR) con las medidas instrumentales obtenidas (absorbancia) y se relacionan con un valor independiente (concentración) para cada especie (mezclas). Modelo que nos ayudará a determinar las medidas de concentración de mezclas de compuestos, obteniendo datos confiables en base a los resultados experimentales, generando a partir de los espectros de las muestras estándar y mezclas de ellos de concentraciones conocidas una serie de ecuaciones, las cuales nos ayudarán a cuantificar mezclas complejas de hasta 20 analitos.

Cuando los espectros de varios compuestos se traslapan, las ecuaciones se deben resolver de manera simultánea:

$$A_{\lambda,1} = b_{a,\lambda,1} \cdot C_a + b_{b,\lambda,1} \cdot C_b + e$$

$$A_{\lambda,2} = b_{b,\lambda,2} \cdot C_b + b_{a,\lambda,2} \cdot C_a + e$$

Donde:

A₁ y A₂ son las absorbancias de dos componentes a una misma frecuencia de absorción.

b_{a,λ,1} y b_{b,λ,2} son los coeficientes de absorptividad para los dos componentes a una longitud de onda.

C_a y C_b son las concentraciones de los componentes a y b

Como toda medida instrumental se tiene un grado de error representado por e

El método de Regresión de sus Componentes Principales (PCR), se encarga de descomponer los espectros de la curva de calibración en "escores" (espectros representados matemáticamente) que son una serie de combinaciones lineales de todas las variables presentes en los datos originales tomando en cuenta las constantes de proporcionalidad para cada componente en la mezcla. Este grupo de "espectros matemáticos" se conocen como factores, los cuales son comparados con los espectros

¹² Edward V. Thomas. A Primer on Multivariate Calibration.. Analytical Chemistry. 1994

originales y relacionados con la concentración de cada componente en la muestra, como podemos darnos cuenta este proceso es muy complicado y se requiere de un software especial, el que se utilizó en este trabajo fue el software llamado " QUANT +", de la compañía de instrumentación Perkin-Elmer Cooperation.

4.4 RELACIÓN DE ABSORBANCIAS

Con la técnica de relación de absorbancias, se puede realizar el análisis cuantitativo de una mezcla de dos componentes cuyas frecuencias de absorción no se sobrepongan o de copolímeros en que sus monómeros absorban a frecuencias diferentes. Para obtener la curva de calibración se eligen dos bandas de absorción, una de cada componente y se grafica la absorbancia de la banda de mayor intensidad entre la de menor intensidad, contra la concentración de los componentes de la muestra por cuantificar.

5 EXPERIMENTACIÓN

El trabajo experimental se dividió en dos partes, en la primera se muestra las diferentes técnicas de preparación de muestras y la importancia de las mismas en: fenol, ácido acetilsalicílico y harina de trigo; en la segunda parte se realiza análisis cuantitativo utilizando diversos métodos: Ley de Lambert y Beer, relación de áreas y quimiometría. Con el desarrollo experimental de éstas prácticas se proponen guiones experimentales que se muestran en el capítulo 7.

5.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS:

➤ **Preparación de muestras:**

Estudio del fenol por espectroscopia infrarroja a través de 4 técnicas de preparación de muestra: pastilla KBr, Película, disolución y suspensión

➤ **Registro de espectros por espectroscopia infrarroja por disolución:**

Determinación de espectros del ácido acetilsalicílico por espectroscopia infrarroja por disolución, utilizando diferentes disolventes.

➤ **Reflectancia total atenuada:**

Análisis de harinas por espectroscopia infrarroja utilizando la técnica de pastilla y reflectancia total atenuada (ATR).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

5.1.1) PREPARACIÓN DE MUESTRAS

TRABAJO PREVIO

MUESTRA ELEGIDA: FENOL

De acuerdo al Index Merck se tiene:

Propiedades físicas del fenol:

Cristales blancos higroscópicos

Punto de fusión : 79°C

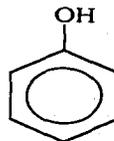
Punto de ignición: 605°C

Soluble en cloroformo, etanol, metanol, glicerina, agua

Toxicidad:

Límites de exposición: 2 - 10 % vol

DL₅₀ (ratas, oral): 530 mg/kg



Para comprobar la reproducibilidad de los resultados en cada una de las técnicas de preparación se registraron los espectros cinco veces bajo condiciones similares.

De acuerdo a las instrucciones de las páginas 20-21, se registra el espectro de fenol por la técnica de pastilla (figura # 24).

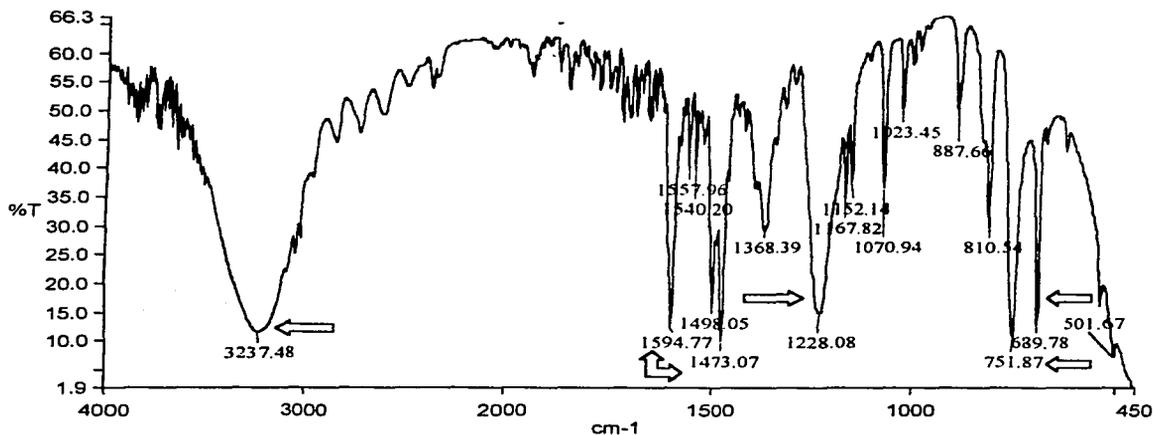


Figura # 24. Espectro de fenol, técnica empleada: pastilla.

INTERPRETACIÓN:

El espectro de infrarrojo del fenol presenta bandas características en los siguientes números de onda:

Anillo aromático	C - H	Intervalo 3000 - 3100 cm^{-1}
Anillo aromático	>C=C<	Bandas 1594 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} y 1473 cm^{-1}
Monosustitución del anillo		Bandas 751 cm^{-1} y 690 cm^{-1}
Grupo O-H		Intervalo 3500 - 3000 cm^{-1}
C-OH		Banda 1228 cm^{-1}

Para registrar los espectros por esta técnica se debe tener cuidado de agregar el KBr completamente seco y realizar la molienda rápidamente.

El siguiente espectro (figura # 25) corresponde al fenol preparando la muestra por la técnica de película de acuerdo a instrucciones de la pagina 27, utilizando una celda de NaCl y de disolvente cloroformo.

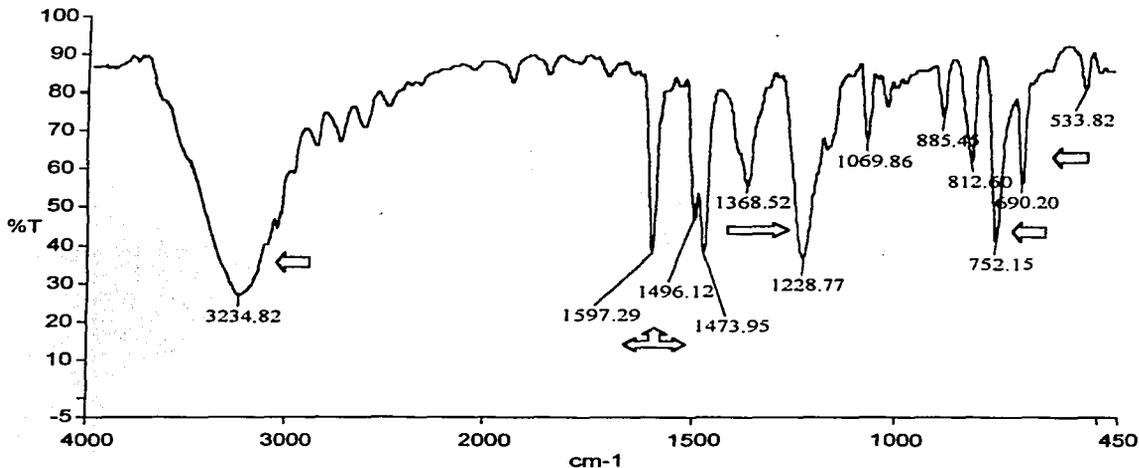


Figura # 25. Espectro de fenol, Técnica empleada: película por depósito

INTERPRETACIÓN:

Anillo aromático	C - H	Intervalo 3000 - 3100 cm^{-1}
Anillo aromático	$>\text{C}=\text{C}<$	Bandas 1597 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} y 1473 cm^{-1}
Monosustitución del anillo		Bandas 752 cm^{-1} y 690 cm^{-1}
Grupo O-H		Intervalo 3500 - 3000 cm^{-1}
C-OH		Banda 1228 cm^{-1}

Se debe tener cuidado de colocar suficiente cantidad de muestra sobre la ventana y en forma homogénea para que al evaporar el disolvente la distribución de cristales sea uniforme y trabajar con rapidez para evitar la presencia de humedad.

De acuerdo a instrucciones de las paginas 28-29 se preparó el espectro del fenol en disolución en cloroformo y etanol utilizando una celda de BaF₂.

En la figura # 26 se muestra el espectro del fenol disuelto en cloroformo, eliminando instrumentalmente las señales de absorción del disolvente. El espectro del cloroformo se presenta al final de la tesis (anexo).

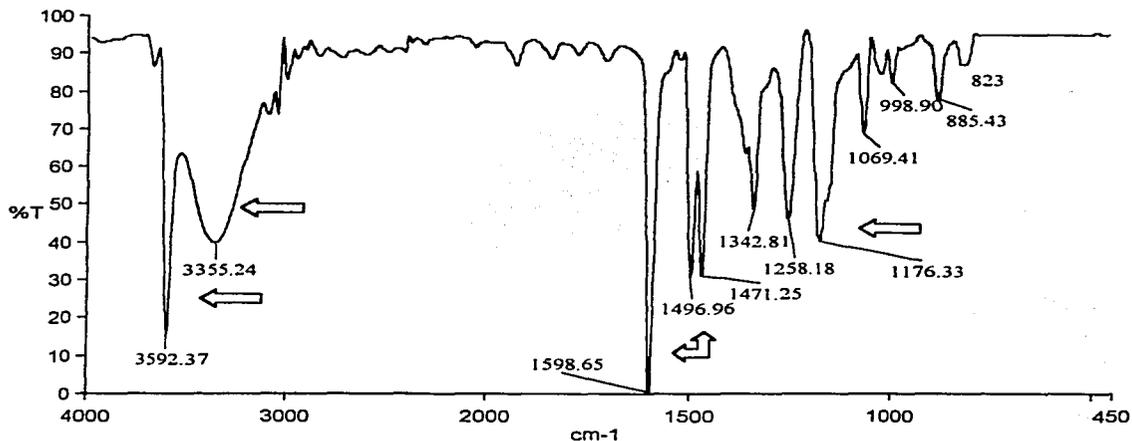


Figura # 26. Espectro de fenol, técnica empleada: disolución en cloroformo.

INTERPRETACIÓN:

Anillo aromático	C - H	Intervalo 3000 - 3100 cm ⁻¹
Anillo aromático	>C=C<	Bandas 1598 cm ⁻¹ , 1496 cm ⁻¹ y 1471 cm ⁻¹
Monosustitución del anillo		No se observa
Grupo O-H		Intervalo 3500 - 3000 cm ⁻¹
-OH (libre)		Banda 3592 cm ⁻¹
C-OH		Banda 1278 cm ⁻¹

En la figura # 27 se muestra el espectro del fenol disuelto en etanol. El espectro del etanol se presenta en el anexo, al final de la tesis.

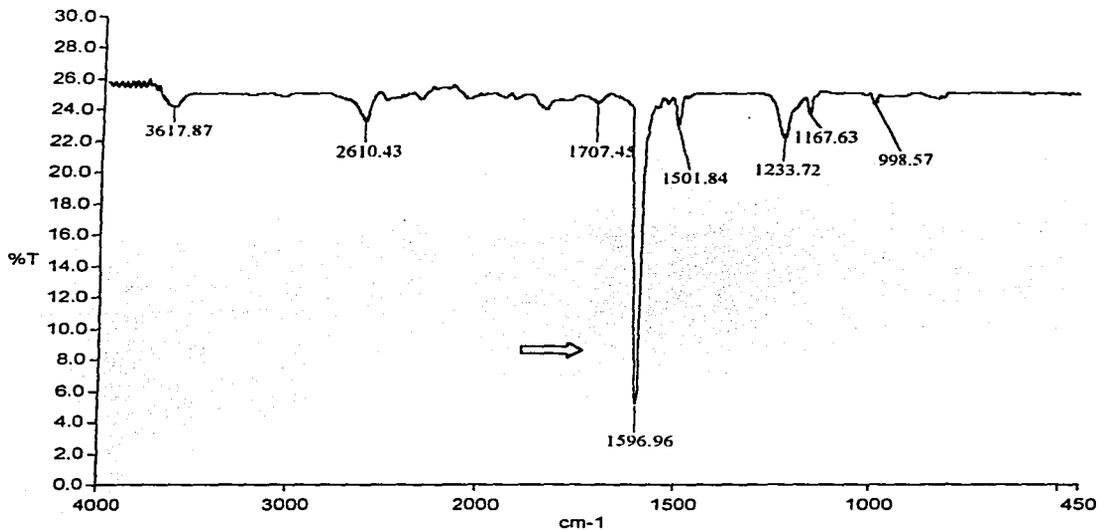


Figura # 27. Espectro de fenol, técnica empleada disolución en etanol.

INTERPRETACIÓN:

Anillo aromático	C - H	No se observa
Anillo aromático	>C=C<	Bandas 1598 cm ⁻¹
Monosustitución del anillo		No se observa
Grupo O-H		No se observa
C-OH		No se observa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a instrucciones de la técnica de suspensión (paginas 25-26) utilizando nujol y fluorolube se registraron los siguientes espectros de fenol (figura # 28 - 29) , utilizando una celda de NaCl. Los espectros de nujol y fluorolube se presentan al final de la tesis (anexo).

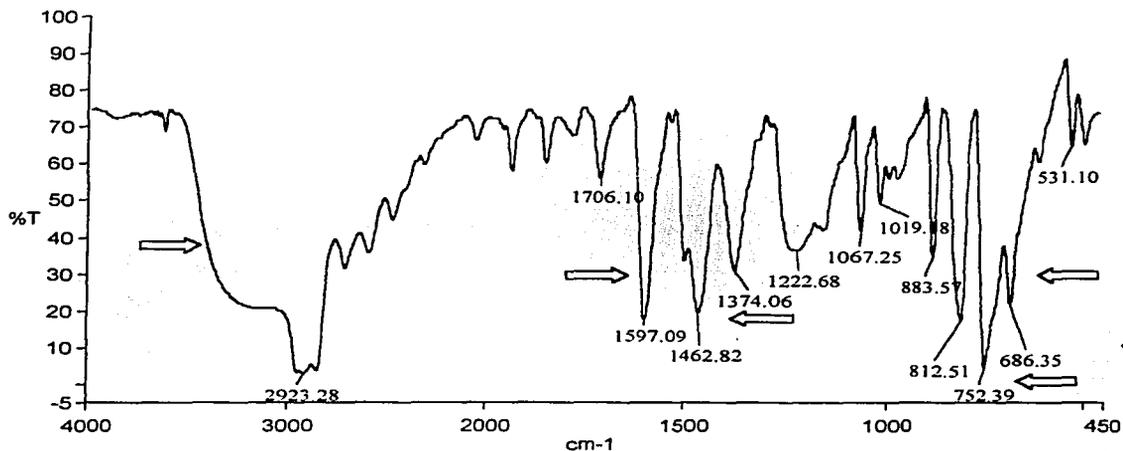


Figura # 28. Espectro de fenol, técnica empleada: suspensión en nujol.

INTERPRETACIÓN:

El nujol presenta bandas en el área de 1200 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} .

Anillo aromático	C - H	Intervalo $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$
Anillo aromático	$>C=C<$	Bandas 1597 cm^{-1} , 1462 cm^{-1}
Monosustitución del anillo		Bandas 752 cm^{-1} y 686 cm^{-1}
Grupo O-H		Intervalo $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$
C-OH		Banda 1222 cm^{-1}

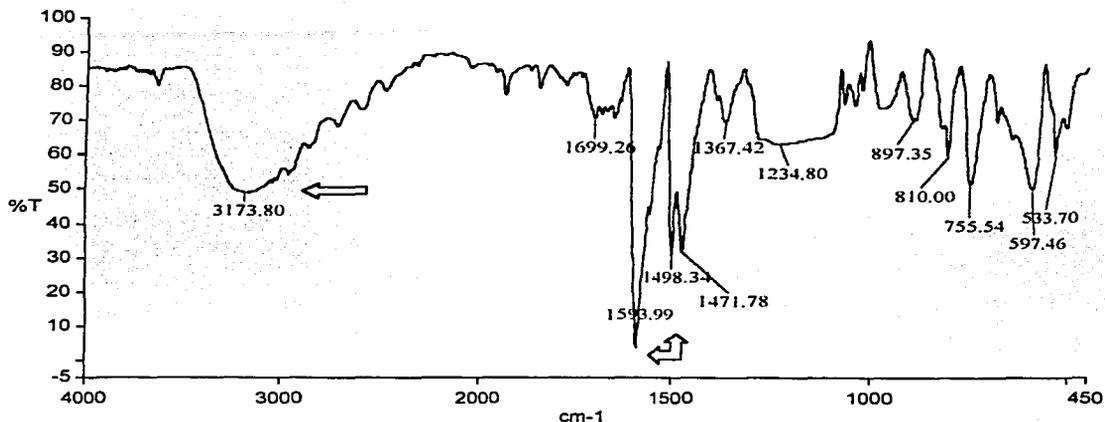


Figura # 29. Espectro de fenol, técnica empleada suspensión en fluorolube.

INTERPRETACIÓN:

El fluorolube presenta bandas de absorción de 1300 a 450 cm^{-1} .

Anillo aromático	C - H	Intervalo 3000 - 3100 cm^{-1}
Anillo aromático	>C=C<	Bandas 1593 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} y 1471 cm^{-1}
Monosustitución del anillo		Bandas 752 cm^{-1} y 688 cm^{-1}
Grupo O-H		Intervalo 3500 - 3000 cm^{-1}
C-OH		No se observa bien definida

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DISCUSIÓN

En esta experiencia práctica se analizó lo siguiente:

En los espectros obtenidos por las técnicas de película por depósito y pastilla se observan las mismas bandas: anillo aromático ($C-H$, $>C=C<$), monosustitución, grupo $O-H$ y $C-OH$.

En la técnica de pastilla es importante controlar el tamaño de partícula para que las bandas queden bien definidas.

Para registrar los espectros en disolución es necesario que las muestras sean muy solubles.

La celda empleada para disolución es la de BaF_2 la cual absorbe a partir de 800 cm^{-1} por lo que impide observar la absorción de la monosustitución.

Las bandas obtenidas en los espectros utilizando cloroformo como disolvente, están mejor definidas que los registrados con etanol, porque no se presenta sobreposición de bandas entre las del disolvente y la muestra.

Al restar los disolventes, en el caso del etanol sólo se observa en el espectro, la banda de instauración, ya que el etanol tiene uniones $C-O$, $-OH$ igual que la muestra, y al restar instrumentalmente se eliminan éstos intervalos de absorción.

Al registrar los espectros por la técnica de suspensión es necesario homogenizar muy bien la muestra para evitar la dispersión.

Cuando se utiliza fluororube se observan las bandas del anillo aromático ($=C-H$, $>C=C<$) y la del $-OH$, en nujol las bandas de $>C=C<$, monosustitución del anillo aromático y $-OH$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

En todas los espectros obtenemos información sobre los grupos funcionales del fenol.

La técnica de pastilla es adecuada para la identificación del fenol, observamos todos los grupos funcionales a excepción del $-\text{OH}$ libre, en la figura # 24 se observan las bandas correspondientes a las uniones $-\text{OH}$ (polimérico), $\text{HO}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{C}$.

En la técnica de disolución con cloroformo, se observan todos los grupos funcionales del fenol excepto la monosustitución del anillo aromático ya que se elimina al realizar la resta instrumental de disolvente y celda la cual absorbe en este intervalo; el disolvente presenta bandas de las uniones $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$ y no interfieren con las bandas de absorción del fenol; en la figura # 26 se observan las bandas correspondientes a las uniones $-\text{OH}$ libre y polimérico, $\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{C}$.

De todo lo anterior se ha planteado un guión de enseñanza experimental llamado: "Estudio del fenol por espectroscopia infrarroja a través de las técnicas de preparación de muestras: pastilla (KBr), película, disolución y suspensión".

5.1.2) REGISTRO DE ESPECTROS EN DISOLUCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

TRABAJO PREVIO

MUESTRA ELEGIDA: ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

De acuerdo al Index Merck se tiene:

Otros nombres: ácido 2 (acetiloxi) benzoico, Aspirina

Propiedades físicas del ácido acetilsalicílico:

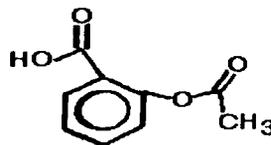
Cristales blancos, largos

Densidad: 4.35 (g/mL)

Punto de fusión: 135 °C

Inestable con la humedad (se hidroliza en ácido salicílico y ácido acético).

1 gramo es soluble en: 300mL de agua a 25°C, 100 mL de agua a 35 °C, 5 mL de alcohol, 17 mL de cloroformo ó 10 - 15 mL de éter.



Toxicidad:

D.L. (aspirina) 1.75 g/kg

Se registraron los espectros del ácido acetilsalicílico (figuras # 30-33) en disolución utilizando cloroformo, etanol, alcohol isopropílico y metilisobutilcetona de acuerdo a la técnica descrita en las paginas 26-27. Se utilizó la celda sellada de BaF₂ de 0.1mm que absorbe a partir de 800 cm⁻¹.

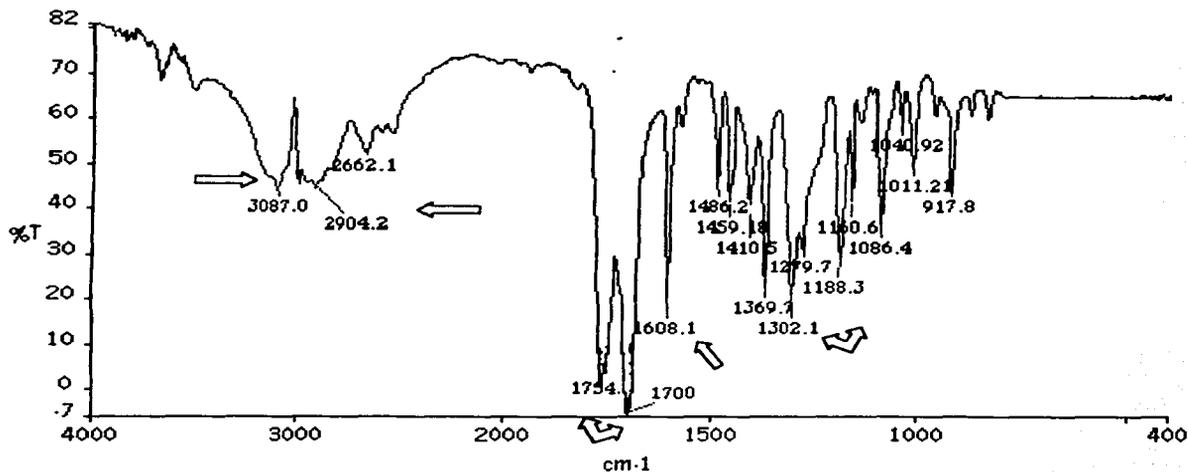


Figura # 30. Espectro de ácido acetilsalicílico, disolución en cloroformo

INTERPRETACIÓN:

Metilos	-CH ₃	Intervalo 3000 – 2850 cm ⁻¹ Banda 1375 cm ⁻¹
Anillo aromático	C - H >C=C<	Intervalo 3000 a 3100 cm ⁻¹ Intervalo 1600 cm ⁻¹ a 1450 cm ⁻¹
Sustitución orto		No se observa
Ácido carboxílico	-OH C-O C=O	Intervalo 3500 - 2500 cm ⁻¹ Intervalo 1300-1200 cm ⁻¹ Banda 1700 cm ⁻¹
Ester	C-O C=O	Intervalo 1350-1050 cm ⁻¹ Banda 1750 cm ⁻¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

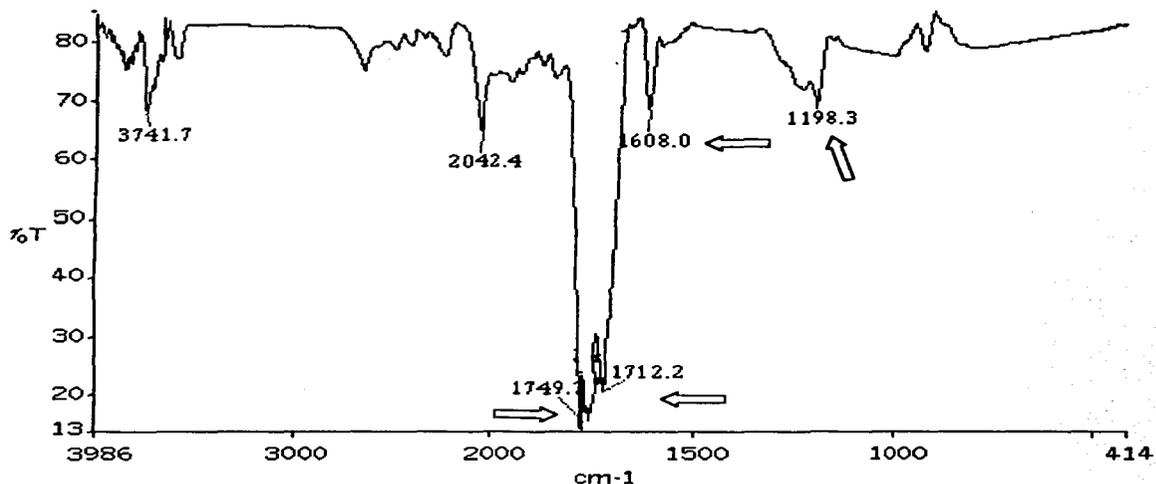


Figura # 31. Espectro de ácido acetilsalicílico, disolución en etanol

INTERPRETACIÓN:

Metilos	-CH ₃	No se observan
Anillo aromático	C - H >C=C<	No se observan Banda 1608 cm ⁻¹
Sustitución orto		No se observa
Ácido carboxílico	-OH C-O C=O	No se observan No se observan Banda 1712 cm ⁻¹
Ester	C-O C=O	Intervalo 1350-1050 cm ⁻¹ Banda 1750 cm ⁻¹

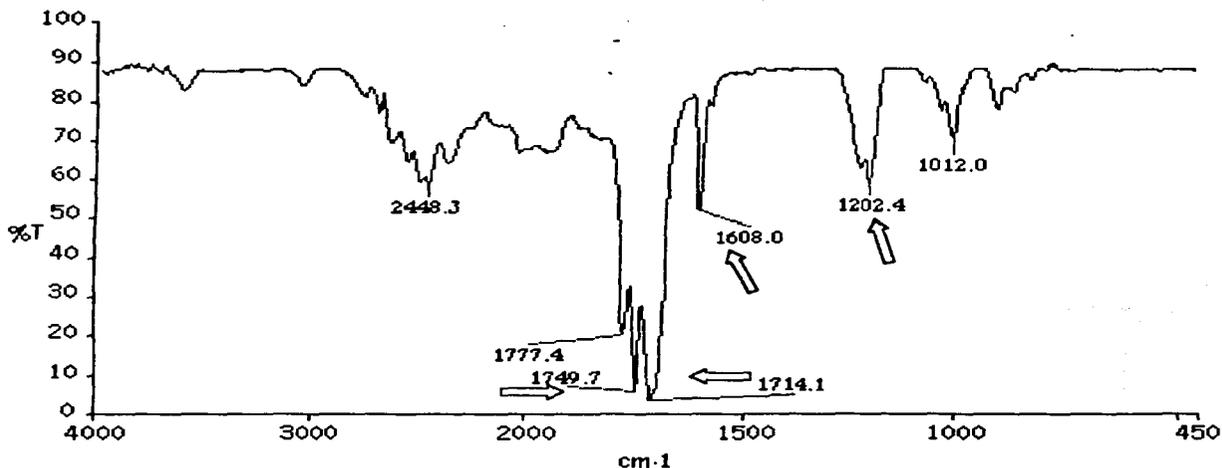


Figura # 32. Espectro de ácido acetilsalicílico, disolución en alcohol isopropílico

INTERPRETACIÓN:

Metilos	-CH ₃	No se observan
Anillo aromático	C - H >C=C<	No se observan Banda 1608 cm ⁻¹
Sustitución orto		No se observa
Ácido carboxílico	-OH C=O	No se observan Banda 1714 cm ⁻¹
Éster	C-O C=O	Bandas 1202 cm ⁻¹ Banda 1730 cm ⁻¹

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

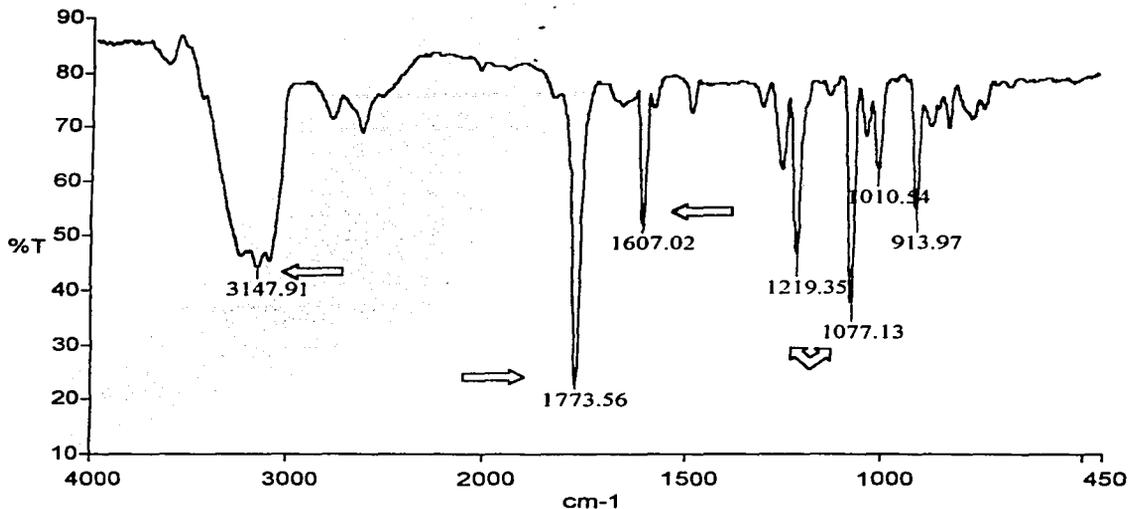


Figura # 33. Espectro de ácido acetilsalicílico, disolución en metilisobutilcetona.

INTERPRETACIÓN:

Metilos	-CH ₃	No se observan
Anillo aromático	C - H >C=C<	Intervalo 3100 - 3000cm ⁻¹ Banda 1607 cm ⁻¹
Sustitución orto		No se observa
Ácido carboxílico	-OH C-O C=O	Intervalo 3500 - 2500 cm ⁻¹ No se observan No se observan
Ester	C-O C=O	Bandas 1219 cm ⁻¹ y 1077 cm ⁻¹ Banda 1770 cm ⁻¹

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DISCUSIÓN

En esta experiencia práctica se determina la importancia de elegir un disolvente adecuado para analizar un compuesto (ácido acetilsalicílico).

Para llevar a la práctica la experimentación propuesta se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Los disolventes, de acuerdo a su polaridad, pueden interaccionar con las muestras, causando que los espectros presenten diferencias en cuanto a la intensidad de las bandas y las frecuencias de absorción.
- Para registrar un espectro en disolución es necesario eliminar las bandas que presenta el disolvente, teniendo en cuenta que se eliminarán del espectro de la muestra problema las frecuencias de absorción que coincidan con las del disolvente.
- Para contener las muestras, es necesario utilizar celdas de materiales que no interaccionen con el disolvente y tener cuidado de que las frecuencias de absorción que presenten dichos materiales no interfieran con la muestra. En este caso se utilizó una celda de espesor fijo de BaF_2 (0.1mm), que presenta absorción a partir de 80 cm^{-1} , y es útil tanto para disolventes polares como no polares.

Los espectros del ácido acetilsalicílico con cloroformo se observaron las bandas de metilos ($-\text{CH}_3$), anillo aromático ($=\text{C}-\text{H}$, $>\text{C}=\text{C}<$), ácido carboxílico ($-\text{OH}$; $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$) y grupo éster ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$), lo que no se observa es la banda de sustitución orto debido a la celda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los espectros del ácido acetilsalicílico disueltos en etanol y alcohol isopropílico presentan claramente las señales de la unión C=O del éster y del ácido carboxílico y una banda del anillo aromático en 1600cm^{-1} , las demás bandas no se observan debido a que los disolventes también presentan absorción a estas mismas frecuencias y las bandas son eliminadas instrumentalmente.

Los espectros registrados con metilisobutilcetona presentan las bandas del anillo (intervalo $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y 1607 cm^{-1}), del ácido (intervalo $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), del carbonilo del éster (1770 cm^{-1}) y de la unión C-O (1219 cm^{-1} y 1077 cm^{-1}). El carbonilo del ácido se elimina por el traslape con el carbonilo de la cetona del disolvente.

CONCLUSIONES

En la técnica de preparación de muestra por disolución, las bandas son más definidas ya que las moléculas tienen mayor libertad de movimiento, para analizar una muestra se deben determinar las uniones químicas que presentan los disolventes, ya que se puede perder información valiosa al superponerse las bandas de ambos compuestos.

El disolvente más adecuado para registrar el espectro del ácido acetilsalicílico es el cloroformo.

De lo anterior se ha planteado un guión de enseñanza experimental el cual se publica en el capítulo final de esta tesis titulado: "Registro de espectros del ácido acetilsalicílico por espectroscopia infrarroja utilizando como disolventes: cloroformo, etanol, isopropanol y metilisobutilcetona".

5.1.3) REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA.

TRABAJO PREVIO

MUESTRA ELEGIDA: HARINA DE TRIGO

Las harinas son mezclas constituidas por macromoléculas (proteínas, carbohidratos y grasas).

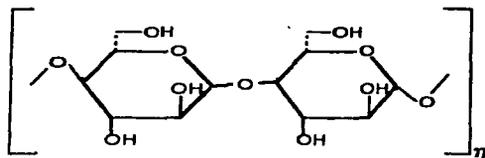
En la tabla siguiente se presenta la composición media de las harinas de trigo:

Parámetro	100 g de harina
Humedad (g)	15
Almidón (g)	69
Proteína (g)	13
Grasa (g)	2.5
Azúcares (g)	< 1
Ceniza (sales minerales)	0.9
Calcio (mg)	27
Hierro (mg)	3.8

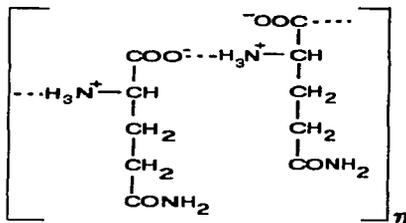
Como podemos apreciar en la tabla anterior en la harina de trigo, el almidón y las proteínas se encuentran en mayor proporción; el agua es eliminada para el análisis espectroscópico que se va a realizar.

El almidón es un polisacárido compuesto fundamentalmente por glucosa, pequeñas cantidades de grasa y también sustancias minerales como nitrógeno y fósforo, éste último en forma de fosfolípido. Las proteínas son estructuras poliméricas formadas por aminoácidos unidos por enlaces peptídicos, el harina de trigo se compone de gluten formado principalmente de: gliadinas y gluteninas; donde el ácido glutámico forma un 35% de la proteína total, en forma de amida.

Estructura de los almidones :



Estructura de L-glutamina:



Con el objeto de tener una harina libre de aditivos (blanqueadores, conservadores, etc), antes de su análisis, se procedió a prepararla en el laboratorio del modo siguiente:

1. Agregar 100 mL de agua destilada a un kg de granos de trigo.
2. Reposar los granos 24 horas.
3. Moler perfectamente los granos para obtener el harina.
4. Pasar el harina por un tamiz # 40.
5. Secar el harina colocandola dentro de una estufa a una presión de vacío y una temperatura de 50°C durante 15 horas.
6. Moler en un mortero y secar nuevamente bajo las condiciones anteriores durante una hora.
7. Enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador.

Al analizar el harina por espectroscopia infrarroja, siguiendo la metodología de la técnica de pastilla (páginas 20 – 21), se obtuvo el espectro de la figura # 34. Y al seguir la metodología de Reflectancia Total Atenuada (páginas 32-33), se obtuvo el espectro de la figura # 35.

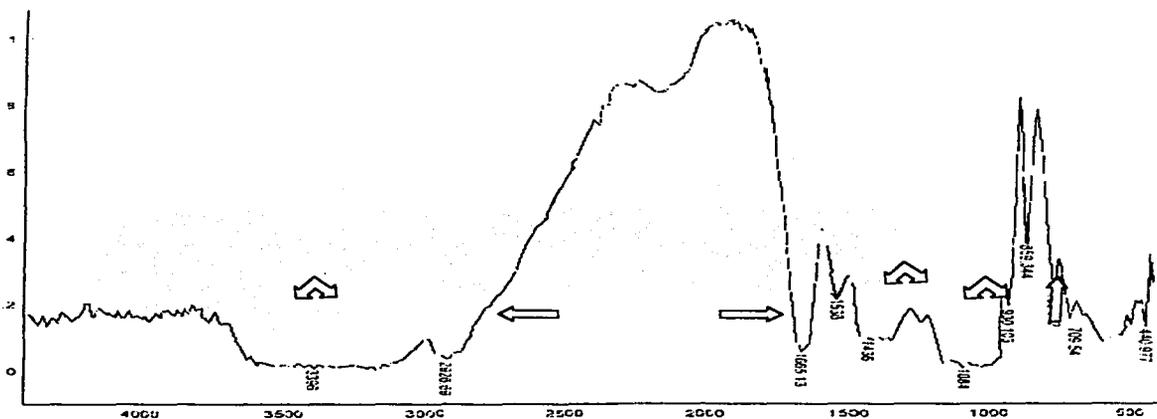


Figura # 34. Espectro de harina de trigo. Técnica en pastilla

INTERPRETACIÓN:

Las bandas que se observan son:

Metilos	-CH ₃	Intervalo 3000-2850 cm ⁻¹
Alcohol	-OH	Intervalo 3500 – 2960 cm ⁻¹ Intervalo 1500 – 1200 cm ⁻¹
Èter	C-O-C	Intervalo 1150-1070 cm ⁻¹
Ácido carboxílico	-OH C=O	Intervalo 3500-2500 cm ⁻¹ No se observa claramente
Aminas y amidas	-NH ₂ C=O	Intervalo 3400-3500 cm ⁻¹ Intervalo 1640-1560 cm ⁻¹ Intervalo 900-650 cm ⁻¹ Intervalo 1670-1640 cm ⁻¹

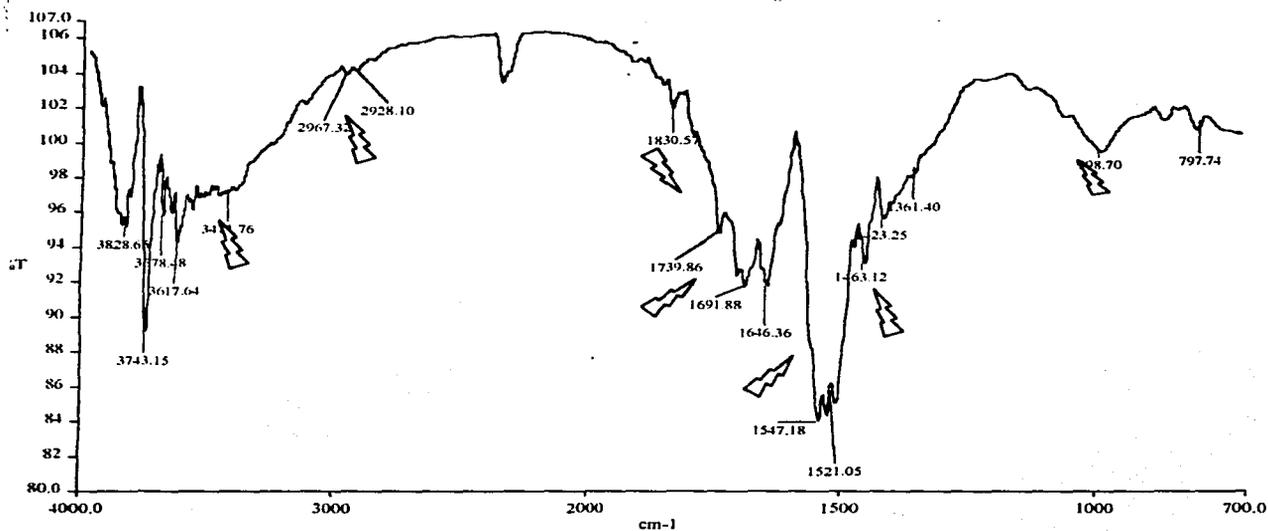


Figura # 35. Espectro de harina de trigo. Técnica ATR.

INTERPRETACIÓN:

Las bandas son más definidas.

Metilos	-CH ₃	Intervalo 3000-2960 cm ⁻¹
Alcohol	-OH	Intervalo 1475 - 1450 cm ⁻¹
		Intervalo 3500 - 2500 cm ⁻¹
		Intervalo 1500 - 1200 cm ⁻¹
Éter	C-O-C	Intervalo 1150-1070 cm ⁻¹
Ácido carboxílico	-OH	Intervalo 3500-2500 cm ⁻¹
	C=O	Banda 1739cm ⁻¹
Aminas	-NH ₂	Banda 3600 cm ⁻¹
		Banda 1646 cm ⁻¹
		Bandas 1547 y 1521 cm ⁻¹
		Banda 998 cm ⁻¹

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DISCUSIÓN

En esta experiencia práctica se verán las ventajas de trabajar con un accesorio llamado Reflectancia Total Atenuada (ATR), para mezclas complejas en comparación con la técnica de pastilla.

En la técnica de pastilla se presentaron varios problemas como la presencia de humedad lo que causa que la molienda de la muestra se dificulte y al hacer presión en el dado no se obtiene una pastilla translúcida lo que ocasiona que las bandas no estén definidas en el espectro dado la dispersión presente. Se secó la muestra en una estufa para eliminar la humedad del ambiente, lo que facilitó la molienda, pero la pastilla siguió siendo opaca persistiendo la poca definición de las bandas.

En la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) también se requiere que la muestra tenga un tamaño de partícula pequeño y homogéneo para distribuirla a lo largo de la ventana reflectora, evitando que la muestra necesite un soporte (KBr) y registrándola directamente dando como resultado bandas mejor definidas, por lo que podemos observar las bandas de los grupos de mayor abundancia en la muestra como son las del grupo OH- del alcohol ($2960-3500\text{cm}^{-1}$), las del grupo de las amidas y el NH_2 (1547 cm^{-1} y 1521 cm^{-1}). La desventaja que ésta presenta es la presencia de ruido instrumental por lo que se recomienda registrar el espectro a un mayor número de scan lo que permite una disminución del ruido y que las bandas aumenten de tamaño.

CONCLUSIONES

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) nos permite trabajar muestras complejas y registrarlas directamente sin mucha manipulación, por lo que en este caso es la mejor opción para el análisis de harina.

Se ha planteado un guión de enseñanza experimental al respecto, el cual se publica al final de esta tesis y se titula: "Análisis de harinas por espectroscopia infrarroja utilizando la técnica de pastilla y reflectancia total atenuada (ATR)".

6 ANÁLISIS CUANTITATIVO EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

➤ **Ley de Lambert y Beer:**

1. Cuantificación del ácido acetilsalicílico.
2. Grado de etoxilación de tensoactivos etoxilados.

➤ **Análisis por relación de absorbancias:**

Determinación de concentración de metilos y fenilos en resinas de silicón por relación de absorbancias.

➤ **Análisis de mezclas de tres disolventes por quimiometría en espectroscopia infrarroja:**

Cuantificación de disolventes utilizando el software "QUANT+" (Perkin-Elmer).

6.1) LEY DE LAMBERT Y BEER.

6.1.1) CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

TRABAJO PREVIO

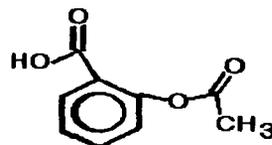
Propiedades del ácido acetilsalicílico:

Cristales blancos, largos

Densidad: 4.35 (g/mL)

Inestable con la humedad (se hidroliza en ácido salicílico y ácido acético).

1 gramo es soluble en: 300mL de agua a 25°C, 100 mL de agua a 35 °C, 5 mL de alcohol, 17 mL de cloroformo ó 10 - 15 mL de éter.



Toxicidad:

DL₅₀ (oral/ratas): 1.75 g/kg

El espectro de infrarrojo del ácido acetilsalicílico en pastilla (figura # 36) es el siguiente:

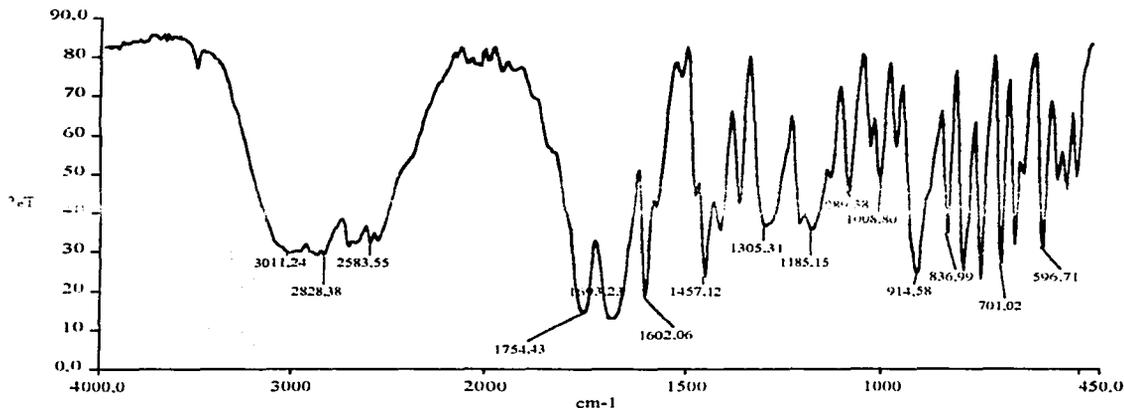
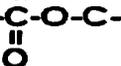


Figura # 36. Espectro del ácido acetilsalicílico por la técnica de pastilla.

Las bandas características son:

Grupo carbonilo 	-OH	2850 – 3100 cm ⁻¹
	-C-O-	1300-1200 cm ⁻¹
	>C=O	1693 cm ⁻¹
Grupo Ester 	>C=O	1754 cm ⁻¹
	-C-O-C-	2 bandas en el intervalo de 1300 cm ⁻¹ a 1050 cm ⁻¹
Anillo aromático 	=C-H	3011 cm ⁻¹
	-C=C-	1457 cm ⁻¹ y 1602 cm ⁻¹
	Orto sustitución	Probablemente 701 cm ⁻¹

La disolución base se preparó disolviendo 1.009 g de ácido acetilsalicílico en 50 mL de CHCl₃, de ésta se tomaron diferentes alícuotas y se aforó a 10 mL con CHCl₃ como lo indica la siguiente tabla, y se registraron sus espectros por la técnica de disolución utilizando una celda sellada de BaF₂ de 0.1 mm de espesor.

Tabla de diluciones

Matraz	Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)
1	4	8.070
2	5	10.09
3	6	12.11
4	7	14.13
5	8	16.14
6	9	18.16

El análisis espectroscópico determinó que las bandas de absorción que siguen la Ley de Lambert y Beer son las del carbonilo del carboxilo (1690-1700 cm⁻¹) y la del carbonilo del éster (1700-1750 cm⁻¹).

Con el objeto de probar si el área bajo las señales es proporcional a la concentración se analizaron los espectros y se decidió trabajar esta propuesta utilizando el área bajo las señales presentes en el segmento comprendido entre 1822 cm⁻¹ a 1648 cm⁻¹ (área señalada del espectro # 37).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

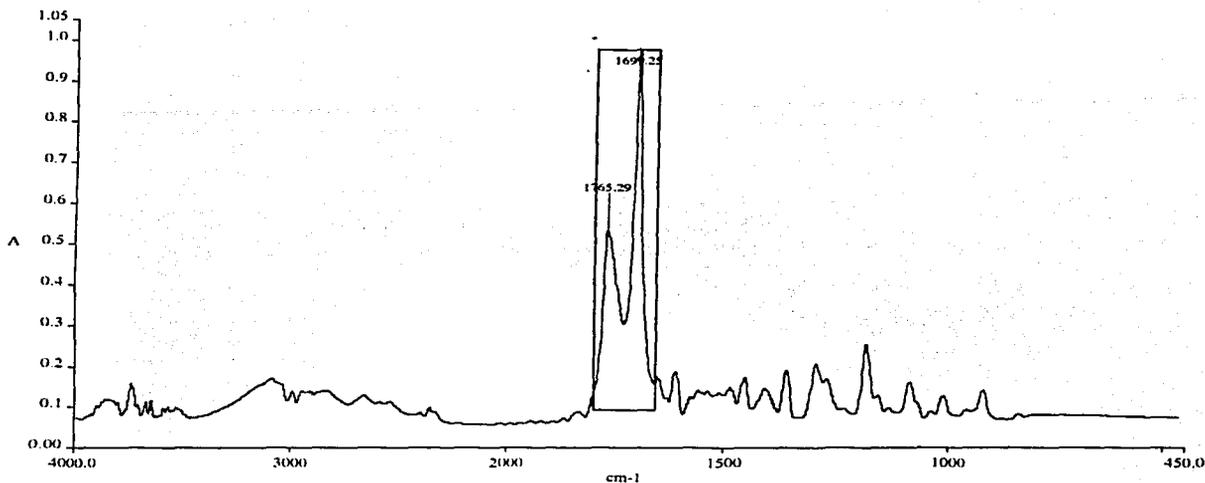


Figura # 37. Espectro de Ácido acetilsalicílico, en cloroformo.

Los valores obtenidos de absorbancia en las diferentes disoluciones a 1768 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} , así como los valores del área bajo las bandas entre $1822\text{ cm}^{-1} - 1643\text{ cm}^{-1}$ se presentan en la siguiente tabla:

Matraz	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1768 cm^{-1}	Absorbancia 1700 cm^{-1}	Área promedio $1822 - 1643\text{ cm}^{-1}$
1	8.07	0.1829	0.2618	14.7632
2	10.09	0.2254	0.3339	18.1072
3	12.11	0.2649	0.3997	21.4753
4	14.13	0.3142	0.4885	25.5511
5	16.14	0.3536	0.5576	28.9328
6	18.16	0.4151	0.6093	34.9768

Las siguientes gráficas (figura # 38 - 39) se muestra la relación de absorbancia y concentración, datos obtenidos de la curva patrón.

Absorbancia en 1700 cm⁻¹

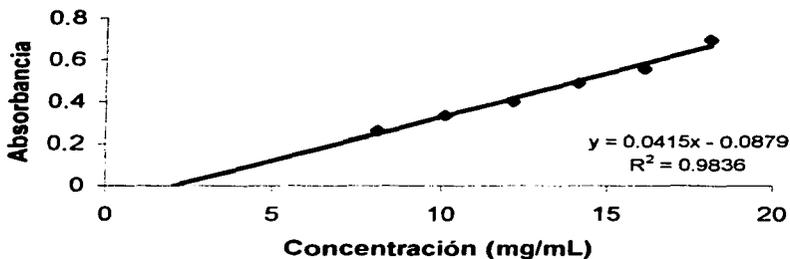


Figura # 38 Curva Patrón. Absorbancia 1700cm⁻¹ contra concentración.

Absorbancia en 1768 cm⁻¹

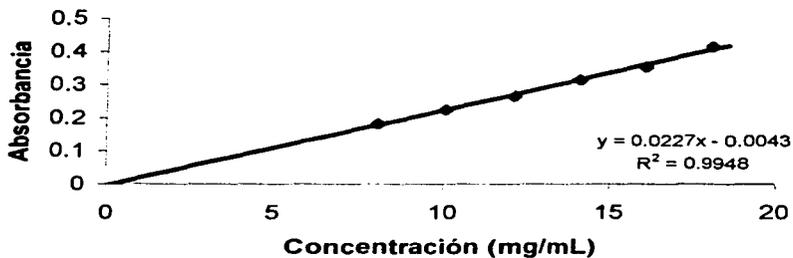


Figura # 39. Curva Patrón. Absorbancia 1768cm⁻¹ contra concentración.

En la figura # 40 se presenta la gráfica de relación del área bajo el pico (1822 cm⁻¹ – 1643 cm⁻¹) y la concentración, en la cual se observa que la tendencia es lineal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Área en 1822 – 1643 cm⁻¹

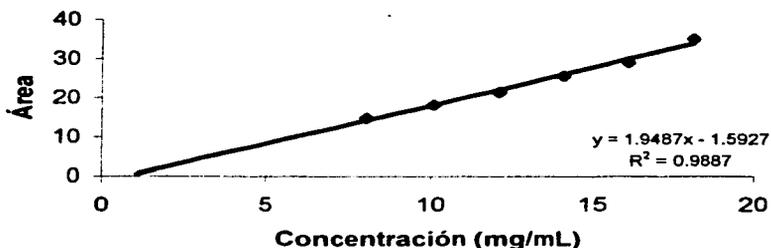


Figura # 40. Curva Patrón. Área 1822cm⁻¹ a 1643cm⁻¹ & concentración.

Análisis del fármaco:

La extracción de la aspirina se hace de la siguiente manera:

1. Pesar 10 tabletas de Aspirina (Bayer) de 500 mg, para calcular el peso promedio.
2. Triturar las 10 tabletas hasta formar un polvo fino.
3. Pesar el valor promedio de una tableta.
4. Extraer el principio activo a esta porción:
 - a) Transferir el polvo a un matraz Erlenmeyer
 - b) Agregar 30 mL de cloroformo para disolver.
 - c) Agitar 15 minutos (agitación mecánica o en sonicador)
 - d) Filtrar y enjuagar con el disolvente.
 - e) Aforar a 50 mL con cloroformo.

Para cuantificar el ácido acetilsalicílico es necesario:

1. Registrar la disolución en el espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR)
2. Medir la absorbancia de las bandas (1768 cm⁻¹ 1700cm⁻¹) así como el área bajo las bandas ya señalado (1822 cm⁻¹ - 1643 cm⁻¹).
3. Calcular la concentración de ácido acetilsalicílico en la aspirina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para estar asegurado que se esta realizando la extracción del principio activo de manera adecuada también se realizó el % de recobro al valor promedio de una tableta de Aspirina (Bayer de 500 mg) se le agregó el 10% del peso promedio del principio activo realizando lo siguiente:

1. Pesar el valor promedio de una tableta de aspirina (Bayer) de 500 mg.
2. Agregar 50 mg del estándar de ácido acetilsalicílico.
3. Extraer el principio activo del fármaco como ya se mencionó
4. Cuantificar el ácido acetilsalicílico.

Resultados de la cuantificación del ácido acetilsalicílico en tabletas de Aspirina (Bayer) de 500 mg utilizando valores de absorbancia (bandas 1768 cm^{-1} y 1700 cm^{-1}) y valores de área ($1822-1643\text{ cm}^{-1}$), de acuerdo a la curva patrón son:

Número de onda cm^{-1}	Absorbancia promedio de 5 determinaciones	Concentración experimental (mg/mL)	Concentración $\text{mg}_{\text{aas/tableta}}$
1768	0.1942	8.74 (+/- 0.2)	437
1700	0.3276	10.12(+/- 0.2)	500

Número de onda cm^{-1}	Área promedio de 5 determinaciones	Concentración experimental (mg/mL)	Concentración $\text{mg}_{\text{aas/tableta}}$
1822 - 1643	14.39	8.2 (+/- 0.2)	410

Los resultados de la metodología de extracción del ácido acetilsalicílico en tabletas de Aspirina (Bayer) de 500 mg, el % de recobro, utilizando valores de absorbancia (bandas 1768 cm^{-1} y 1700 cm^{-1}) y valores de área ($1822-1643\text{ cm}^{-1}$) son:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cálculos para la banda de 1768 cm^{-1} se tiene:

$$A = 0.2092$$

$$\text{Concentración experimental (mg/mL)} = [(0.2092 + 0.0043) / 0.0227 = 9.4\text{ mg/mL}]$$

$$\text{Concentración experimental (mg/mL)} = 9.4\text{ mg/mL}$$

$$\text{Concentración (mg}_{\text{aas/tableta}}) = 9.4\text{ mg/mL} \cdot 50\text{ mL} = 470\text{ mg}_{\text{aas/tableta}}$$

$$\text{Concentración (mg}_{\text{aas/tableta}}) = 470\text{ mg}_{\text{aas/tableta}}$$

$$\% \text{ recobro} = [470\text{ mg} / (437\text{ mg} + 50\text{ mg})] \cdot 100 = 96\%$$

Número de onda cm^{-1}	Absorbancia promedio de 5 determinaciones	Concentración experimental (mg/mL)	Concentración $\text{mg}_{\text{aas/tableta}}$	% recobro
1768	0.2092	9.4 (+/- 0.2)	470	96
1700	0.3046	9.56 (+/- 0.2)	473	82

Número de onda cm^{-1}	Área promedio de 5 determinaciones	Concentración experimental (mg/mL)	Concentración $\text{mg}_{\text{aas/tableta}}$	% recobro
1822 - 1643	16.75	9.41 (+/- 0.2)	470	102

DISCUSIÓN

Se puede realizar análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja eligiendo en el espectro bandas que sigan la Ley de Lambert y Beer dentro de ciertos intervalos de concentraciones.

Cuando las bandas no siguen la Ley de Lambert y Beer por que al variar la concentración aumenta la dispersión es factible trabajar con área bajo una banda o bajo un segmento del espectro.

El resultado de la cuantificación del ácido acetilsalicílico en el valor promedio de una tableta de Aspirina de 500 mg utilizando la banda de 1768 cm^{-1} , de acuerdo con la farmacopea se obtiene un valor bajo: $437\text{ mg}_{\text{tableta}}$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Utilizando la banda de 1700 cm^{-1} el valor es de 500 mg/tableta , lo cual es aceptable.

Al utilizar los valores de área se obtiene una concentración de 410 mg/tableta , que de acuerdo con la farmacopea es un valor bajo.

Es necesario evaluar el método de extracción que de acuerdo a la guía de validación de métodos analíticos el % de recobro es la cantidad de analito determinada en el fármaco adicionado con principio activo; como el método es espectroscópico el valor obtenido debe ser de 97 a 103 %.

En el % de recobro en las bandas de 1700 cm^{-1} y 1768 cm^{-1} se obtienen valores muy bajos, de acuerdo con lo anterior, lo cual se puede deber a errores instrumentales al hacer esta medición. Con el intervalo de área se obtiene el valor de 102% de recobro, lo cual indica que no está mal la extracción.

CONCLUSIONES

Se comprobó que las bandas del ácido acetilsalicílico que siguen la Ley de Lambert y Beer son las de >C=O del carboxilo ($1700\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) y la del éster ($1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) es decir, que los valores de absorbancia varían directamente con respecto a la concentración y pueden ser utilizadas para la cuantificación del principio activo.

En el análisis empleando el segmento de área de $1822\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$ se observa que también varía directamente con respecto a la concentración, presentando la misma precisión que por absorbancia.

En el último capítulo se muestra el guión de enseñanza experimental desarrollado en el laboratorio, basada en esta experiencia llamado: "Determinación Cuantitativa de ácido acetilsalicílico".

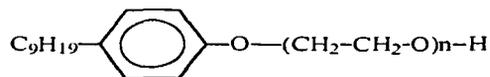
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

6.1.2) GRADO DE ETOXILACIÓN EN NONIL FENOLES ETOXILADOS

TRABAJO PREVIO

Los alquilfenoles etoxilados son un grupo de tensoactivos no iónicos con diferente cantidad de moles de óxido de etileno. El más común de éstos es el nonil-fenol etoxilado, utilizado en la industria de alimentos, farmacia, pintura , etc; de ahí su importancia en su caracterización y en la determinación del número de moles ya que esto determina sus propiedades fisicoquímicas.

Su fórmula es:



Donde n representa las moles de oxido de etileno $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -)_n$

Se cuenta con las siguientes muestras de tensoactivos llamados Surfapcol, de la compañía Poliquimia, donde los últimos dígitos indican el número de moles de óxido de etileno:

• Surfapcol 4	• Surfapcol 10	• Surfapcol 20
• Surfapcol 5	• Surfapcol 12	• Surfapcol 25
• Surfapcol 7	• Surfapcol 13	• Surfapcol 30
• Surfapcol 8	• Surfapcol 15	• Surfapcol 40
• Surfapcol 9		

En este trabajo se monta una metodología analítica para determinar por espectroscopia infrarroja el número de moles de óxido de etileno aproximado que tienen los tensoactivos. Primero se registró el espectro de uno de los tensoactivos (con 4 moles) empleando la técnica de película, para reconocer las frecuencias de absorción de sus principales grupos

funcionales, espectro de la figura # 41.

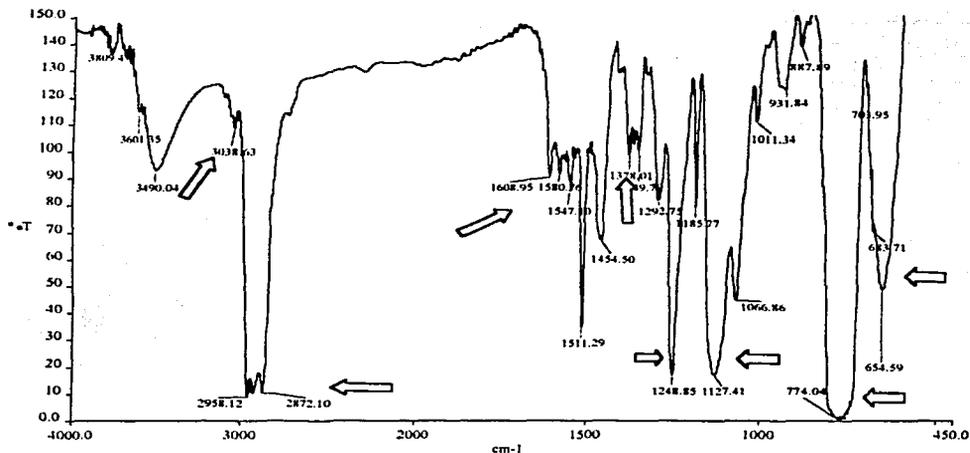


Figura # 41. Espectro del tensoactivo nonilfenil etoxilado con 4 moles.

Las bandas características son:

Grupo metilo	-CH ₃	Intervalo 3000 - 2850 cm ⁻¹ Banda 1378 cm ⁻¹
Grupo metileno	-CH ₂ -	Intervalo 3000 - 2850 cm ⁻¹ Banda 1454 cm ⁻¹ , 720 cm ⁻¹
Anillo aromático	 H	Intervalo 3000 - 3100 cm ⁻¹
		1450 - 1600 cm ⁻¹
	monosustitución	770-730 cm ⁻¹ y 710-690 cm ⁻¹
Grupo éter	-C-O-C-	2 bandas 1127 cm ⁻¹ y 1066 cm ⁻¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para proceder a la experiencia práctica, es necesario secar la muestra, colocando alrededor de 20 g de cada una de ellas en una estufa con temperatura de 100°C (+/-10°) durante 24 horas.

Las bandas que presentan diferentes intensidades en cada tensoactivo es la del grupo éter en 1127 cm⁻¹, por lo que se elige ésta para realizar el análisis cuantitativo por absorbancias.

Dado que la absorbancia de los tensoactivos en esta frecuencia se ve alterada por fenómenos de dispersión al aumentar el número de moles de óxido de etileno se procedió a realizar al mismo tiempo el análisis cuantitativo utilizando el área bajo el segmento comprendido entre 1200-950 cm⁻¹, figura # 42.

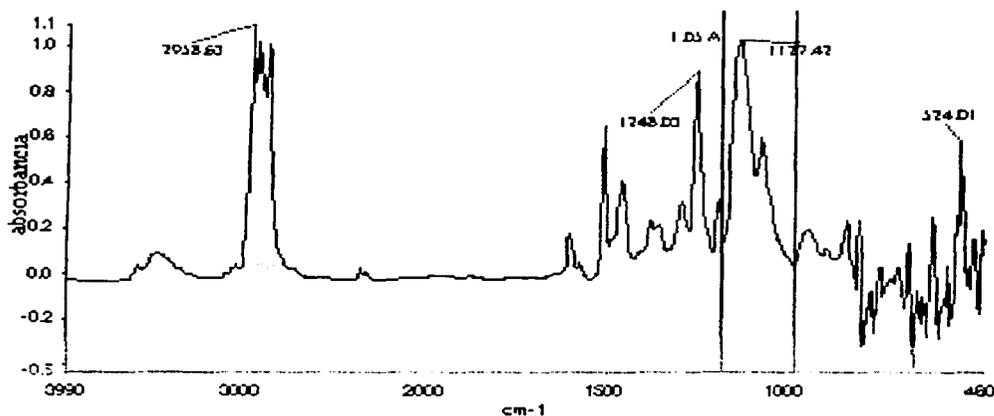


Figura # 42. Espectro del tensoactivo nonilfenil etoxilado con 4 moles.

Para conocer el comportamiento lineal del grupo éter se construyó una curva de patrón en un intervalo de absorbancia de 1 – 0.1 de cada tensoactivo. Se preparó una solución

madre de la cual se tomaron diferentes alícuotas y finalmente se aforó a 10 mL con tetracloruro de carbono.

En las tablas de 8 a la 20 se presentan los valores de concentración, absorbancia y área de cada tensoactivo y sus gráficas son las figuras de la 43 a la 55.

Para el Nonilfenol etoxilado con 4 moles de óxido de etileno se pesaron 2.56 g y se disolvieron en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 8. Nonilfenol etoxilado con 4 moles de óxido de etileno.

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 – 950 cm ⁻¹
2	20.48	0.2000	12.8153
4	40.96	0.4200	23.9579
5	51.20	0.5250	30.6617
8	81.92	0.8250	51.4611
10	102.4	1.0648	68.7376

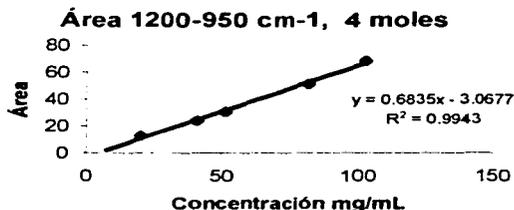
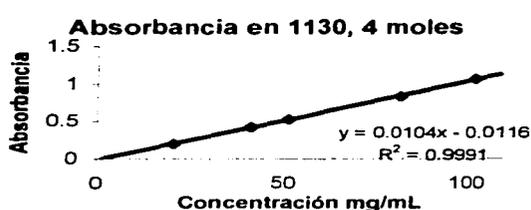


Figura # 43. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 4 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 5 moles de óxido de etileno se pesaron 1.702 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 9. Nonilfenol etoxilado con 5 moles de óxido de etileno (PM = 440 g/mol)

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 – 950 cm ⁻¹
2	13.62	0.2280	8.5224
4	27.23	0.3091	18.3084
5	40.85	0.4954	27.1959
8	54.46	0.6566	35.4366
10	68.08	0.8966	51.4560

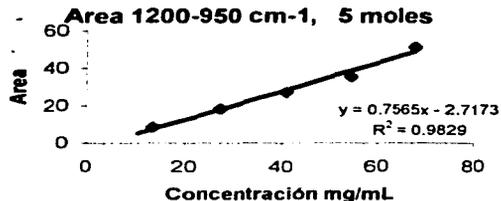
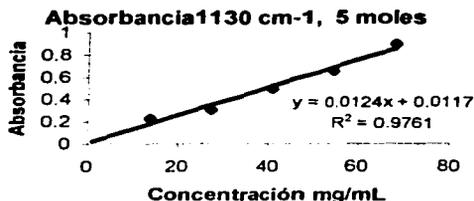


Figura # 44. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 5 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno se pesaron 1.556g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 10. Nonilfenol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno. (PM = 528 g/mol)

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	12.45	0.2076	10.2722
4	24.89	0.3604	19.5742
5	31.12	0.5216	29.3479
8	49.79	0.6855	38.5069
10	62.24	0.8635	47.2097

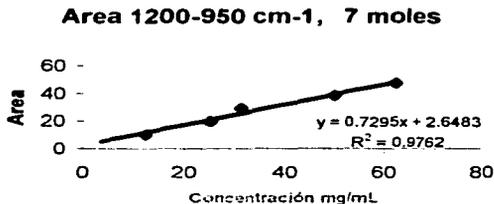
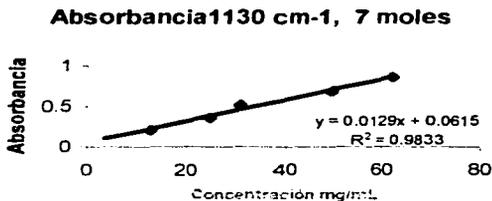


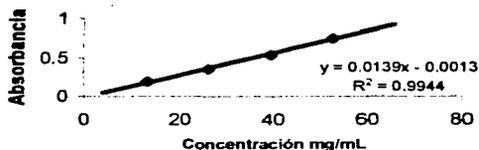
Figura # 45. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 7 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 8 moles de óxido de etileno se pesaron 1.6485 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 11. Nonilfenol etoxilado con 8 moles de óxido de etileno. PM = 572g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	13.19	0.1981	10.1095
4	26.37	0.3499	17.2137
5	39.56	0.5348	25.8379
8	52.75	0.7486	40.6838
10	65.94	0.9092	47.6157

Absorbancia 1130 cm⁻¹, 8 moles



Área 1200-950 cm⁻¹, 8 moles

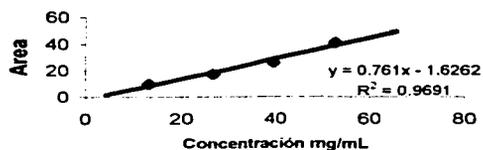


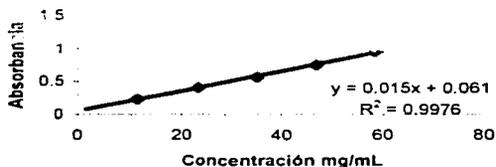
Figura # 46. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 8 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno se pesaron 1.4620 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL.

Tabla # 12. Nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno. PM = 616 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	11.69	0.2454	13.1348
4	23.39	0.4132	23.0527
5	35.09	0.5678	32.5787
8	46.78	0.7519	42.5290
10	58.48	0.9509	56.7047

Absorbancia 1130cm⁻¹, 9 moles



Área 1200-950 cm⁻¹, 9 moles

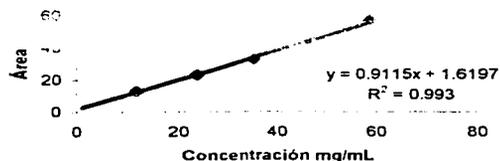


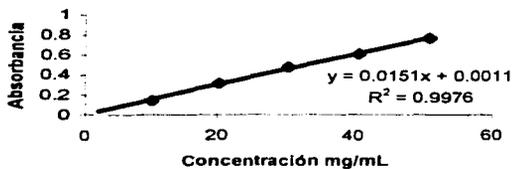
Figura # 47. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 9 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno se pesaron 1.2700 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla #13. Nonilfenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno. PM = 660 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	10.16	0.1421	13.7820
4	20.32	0.3146	17.1246
5	30.48	0.4771	26.7931
8	40.64	0.6062	36.2038
10	50.8	0.7618	45.4705

Absorbancia 1130cm-1, 10 moles



Área 1200-950 cm-1, 10 moles

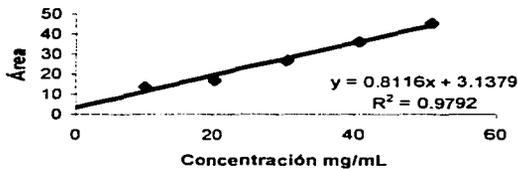


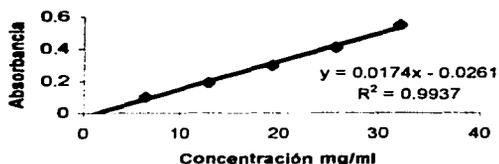
Figura # 48. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno se pesaron 0.7995 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 14. Nonilfenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno. Pm = 740 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	6.39	0.0999	6.6972
4	12.79	0.1887	11.1798
5	19.19	0.2971	17.8701
8	25.58	0.4090	23.3440
10	31.98	0.5475	31.594

Absorbancia 1130 cm⁻¹, 12 moles



Área 1200-950 cm⁻¹, 12 moles

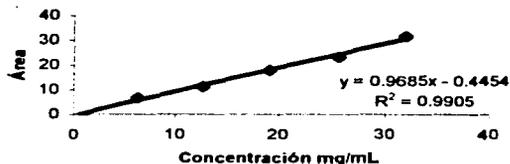


Figura # 49. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 12 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 13 moles de óxido de etileno se pesaron 1.3045 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 15. Nonilfenol etoxilado con 13 moles de óxido de etileno. PM = 792g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	10.43	0.1623	9.7374
4	20.87	0.3378	17.9815
5	31.31	0.5200	30.5596
8	41.74	0.6778	40.1955
10	52.18	0.8557	50.9028

Absorbancia 1130cm⁻¹, 13 moles



Área 1200-950 cm⁻¹, 13 moles

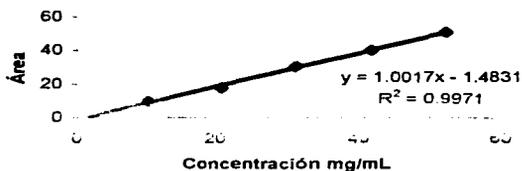


Figura # 50. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 13 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

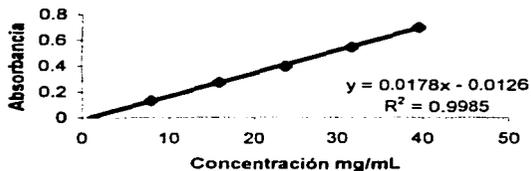
Para el Nonilfenol etoxilado con 15 moles de óxido de etileno se pesaron 0.9890 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla # 16. Nonilfenol etoxilado con 15 moles de óxido de etileno. PM = 880 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	7.91	0.1325	8.2267
4	15.82	0.2724	15.0908
5	23.74	0.3963	21.7012
8	31.65	0.5451	29.0659
10	39.56	0.6990	40.8104

Absorbancia 1130 cm⁻¹, 15 moles



Área 1200-950 cm⁻¹, 15 moles

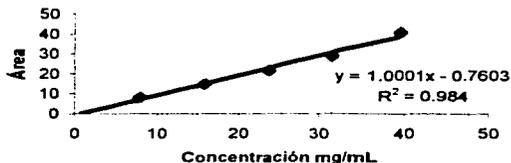


Figura # 51. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 15 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 20 moles de óxido de etileno se pesaron 1.2420 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 17. Nonilfenol etoxilado con 20 moles de óxido de etileno. PM = 1100 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	9.94	0.2813	11.3375
4	19.87	0.4504	21.2176
5	29.81	0.6367	33.4082
8	39.74	0.8174	44.4170
10	49.68	1.0560	55.0758

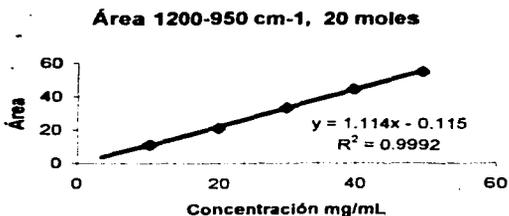
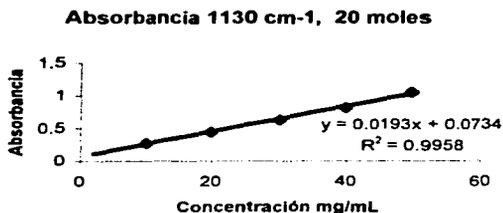


Figura # 52. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 20 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 25 moles de óxido de etileno se pesaron 1.0395 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 18. Nonilfenol etoxilado con 25 moles de óxido de etileno. PM = 1320 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200-950 cm ⁻¹
2	8.32	0.2741	10.2378
4	16.63	0.4191	17.4588
5	24.95	0.6042	27.3418
8	33.27	0.7806	36.0916
10	41.58	0.9351	48.1162

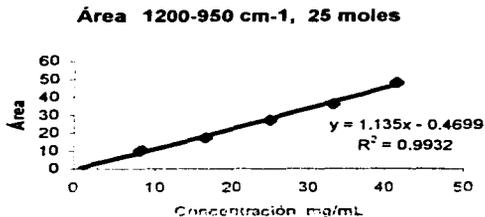
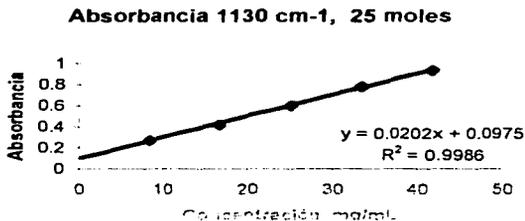


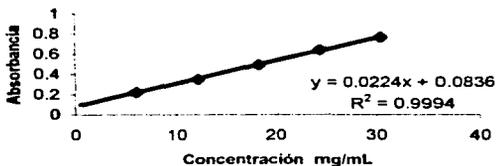
Figura # 53. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 25 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno se pesaron 0.7625 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 19. Nonilfenol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno. PM = 1540 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	6.10	0.2230	7.6949
4	12.20	0.3512	14.3114
5	18.30	0.4935	21.6286
8	24.40	0.6381	28.8983
10	30.50	0.7633	35.4145

Absorbancia 1130 cm⁻¹, 30 moles



Área 1130cm⁻¹, 30 moles

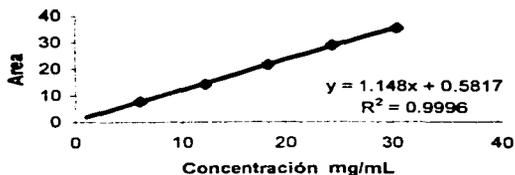


Figura # 54. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

Para el Nonilfenol etoxilado con 40 moles de óxido de etileno se pesaron 0.7820 g y fueron disueltos en tetracloruro de carbono aforando a 25 mL .

Tabla # 20. Nonilfenol etoxilado con 40 moles de óxido de etileno. PM = 1980 g/mol

Alicuota (mL)	Concentración (mg/mL)	Absorbancia 1130 cm ⁻¹	Área 1200 - 950 cm ⁻¹
2	6.26	0.2419	8.7578
4	12.51	0.3723	15.5523
5	18.77	0.5127	22.7553
8	25.02	0.6549	30.0382
10	31.28	0.7834	36.5901

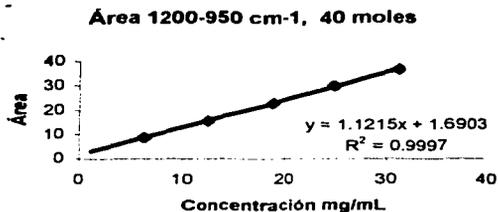
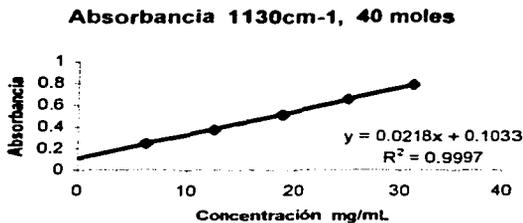


Figura # 55. Curvas patrón de Nonilfenol etoxilado con 40 moles de óxido de etileno, Absorbancia y área & concentración.

De lo anterior se deduce que todos los tensoactivos trabajados siguen la Ley de Lambert y Beer hasta una concentración de 60 mg/mL utilizando tanto áreas como absorbancias.

En la siguiente tabla se resumen los valores de la constante de proporcionalidad obtenida para cada tensoactivo utilizando absorbancia y el área bajo las bandas.

Moles de Oxido de etileno	valor de pendiente	
	absorbancia	área
4	0.0104	0.6835
5	0.0124	0.7565
7	0.0129	0.7295
8	0.0139	0.7610
9	0.0150	0.9115
10	0.0151	0.8116
12	0.0174	0.9685
13	0.0165	1.0017
15	0.0175	1.0017
20	0.0193	1.1140
25	0.0202	1.1350
30	0.0224	1.1480
40	0.0218	1.1215

Para conocer el número de moles de óxido de etileno que tiene un tensoactivo desconocido, se calcula a partir de los coeficientes de proporcionalidad que darían

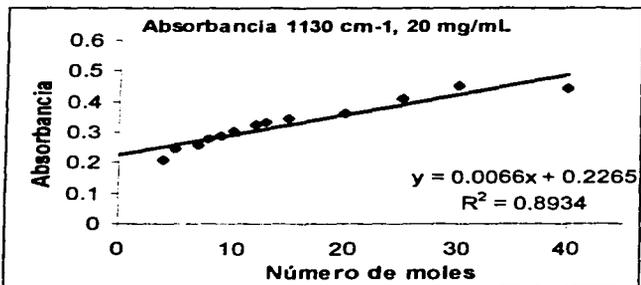
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

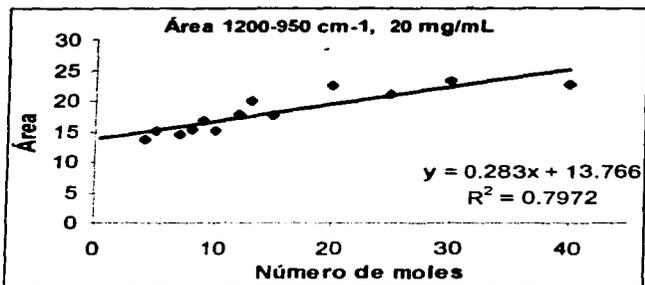
disoluciones de 20 mg/mL en tetracloruro de carbono (tabla # 21).

Tabla # 21. Valores de absorbancia y área calculados con una concentración de 20 mg/mL.

Número de moles	Absorbancia	Área
4	0.208	13.670
5	0.248	15.130
7	0.258	14.590
8	0.278	15.220
9	0.286	16.706
10	0.306	15.144
12	0.324	17.706
13	0.332	19.920
15	0.344	17.470
20	0.362	22.434
25	0.410	21.028
30	0.454	23.254
40	0.442	22.720

Si se grafican las absorbancias calculadas contra el número de moles se obtienen las siguientes gráficas (figura # 56):





B)

Figura # 56. Curvas de absorbancia (A) y área (B) contra el número de moles con una concentración de 20 mg/mL

De acuerdo a la guía de validación de métodos analíticos para determinar la precisión del sistemas se debe calcular la desviación estándar y el coeficiente de variación, por lo que tenemos:

Desviación estándar :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}}$$

Coefficiente de variación, debe ser menor o igual al 1.5%

$$CV = \frac{s}{y} * 100$$

	Absorbancia	Área
S =	0.0750	3.4018
CV =	1.7636	1.4476

El número de moles aproximados de un tensoactivo se puede calcular a partir de los coeficientes de proporcionalidad, si se mide su absorbancia en 1130 cm⁻¹ en disolución de tetracloruro de carbono a una concentración de 20 mg/mL o si se mide el área bajo el segmento de 1200-950 cm⁻¹ bajo las mismas condiciones.

DISCUSION

Todos los tensoactivos presentan un comportamiento lineal midiendo el valor de absorbancia en las bandas de 1130 cm^{-1} y utilizando el área bajo el segmento de $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$.

Las concentraciones donde se obtiene la linealidad varía de acuerdo al peso molecular promedio de los tensoactivos, la menor concentración utilizada fue la de una disolución de 6.10 mg/mL , para el nonilfenol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno, la mayor concentración fue de $102,4\text{ mg/mL}$ para el nonilfenol etoxilado con 4 moles de óxido de etileno.

Los valores de las constantes de proporcionalidad aumentan al crecer el número de moles a que los grupos éter también aumentan.

Las absorbancias de las disoluciones de tensoactivos a las mismas concentraciones varían debido a que el número de moles de óxido de etileno también asciende.

A una concentración de 20 mg/mL para todos los tensoactivos se observó que presentan una relación lineal (de 5 a 25 moles de óxido de etileno) con excepción de 4 a 30 moles, lo cual indica que los valores son confiables.

En cuanto a los resultados de área, no se observa linealidad por lo que los valores no son confiables.

CONCLUSIONES

Con éste método no se obtiene gran precisión para la determinación de moles de óxido de etileno. Entre ambos métodos el más adecuado para calcular el valor aproximado de moles de óxido de etileno en una muestra de nonilfenol, es tomando en cuenta la absorbancia en la banda del grupo éter (1130 cm^{-1}) que el área.

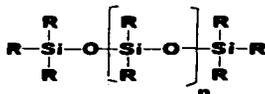
El guión experimental propuesto se publica al final de ésta tesis titulado: " Grado de etoxilación de tensoactivos por espectroscopia infrarroja".

6.2) ANÁLISIS POR RELACIÓN DE ABSORBANCIAS.

TRABAJO PREVIO

MUESTRA ELEGIDA: RESINAS DE METILFENILSILICÓN

Las resinas de silicón son polidimetilsiloxanos. La siguiente figura muestra su estructura general:



La polaridad varía según el sustituyente (R) :-CH₃, -C₆H₅

Las resinas de silicón son ampliamente utilizadas en cromatografía gases como fase estacionaria. La proporción de metilos y fenilos está directamente relacionada con la polaridad de la columna, y por lo tanto con sus usos específicos.

Se contó con las siguientes resinas de silicón con proporción diferente de metilos y fenilos:

OV 101 con 100% de metil

OV 17 con 50 % de metil y 50 % de fenil

OV 25 con 25 % de metil y 75 % de fenil

OV 61 con 67 % de metil y 33 % de fenil

OV 2 con 55 % de metil y 45 % de fenil

OV 3 con 40 % de metil y 60 % de fenil

OV 4 con 54 % de metil y 46 % de fenil

OV 5 con 73 % de metil y 27 % de fenil

Se registro el espectro de infrarrojo de una resina de metil fenil silicón (OV-61, figura # 57) utilizando la técnica de película (página 25) para caracterizar sus bandas y de acuerdo a ellas elegir las más adecuadas para la cuantificación..

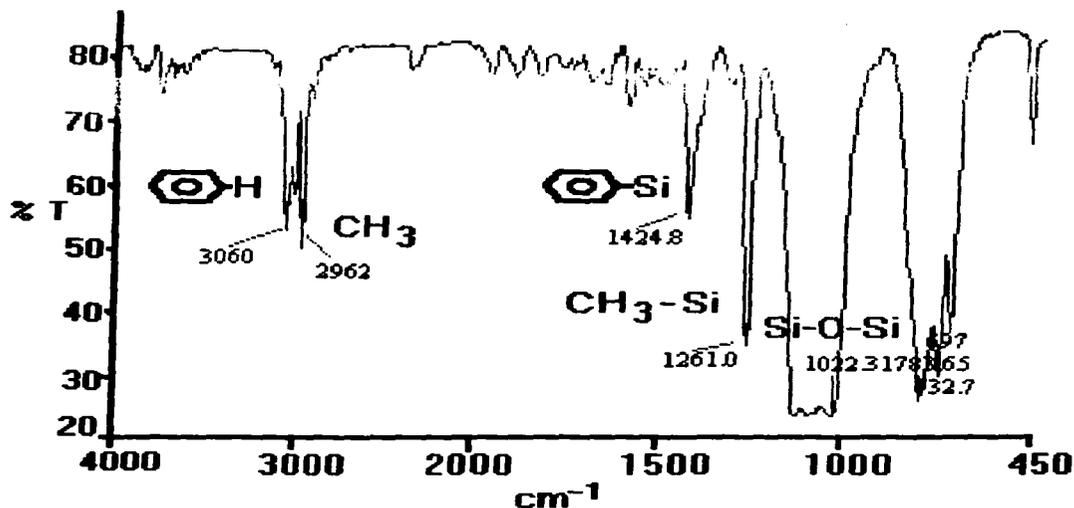


Figura # 57. Espectro de la resina metil fenil silicón, OV-61

El análisis del espectro indica que las bandas que probablemente sean útiles para el análisis son : 3060 y 2962 cm^{-1} que corresponden a las uniones C-H del fenilo y metilo respectivamente, y las de 1430 y 1260 cm^{-1} que corresponden a los fenilos y metilos unidos al silicio respectivamente. Se eligen estas por que corresponden los grupos funcionales cuya concentración varía en cada resina.

En las tablas siguientes se presentan los valores de absorbancia de las bandas elegidas para cada resina en 10 espectros de un mismo compuesto (tablas # 22-29)

Tabla # 22. Muestra dimetil/metil silicón, OV 101, 100% metil

Número de registro	Absorbancia			
	fenilos	metilos	fenilos	metilos
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹
1	0	0.3386	0	0.6087
2	0	1.1956	0	1.7986
3	0	1.1789	0	1.7798
4	0	1.1360	0	1.9582
5	0	1.1301	0	1.5856
6	0	0.993	0	1.4242
7	0	0.8731	0	1.4172
8	0	0.8737	0	1.4193
9	0	0.8797	0	1.4327
10	0	0.9047	0	1.3836

Tabla # 23. Muestra silicón, OV 17, 50% metil, 50% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	0.9064	1.039	1.1935	1.5825	1.3259	1.1463
2	0.1087	0.1231	0.2139	0.3811	1.7817	1.1325
3	0.6476	0.7335	0.8274	1.1948	1.4440	1.1326
4	0.7268	0.803	0.9553	1.3781	1.4426	1.1048
5	0.7923	0.9117	1.083	1.6965	1.5665	1.1507
6	0.8249	0.9272	1.1148	1.7457	1.5659	1.1240
7	0.8219	0.9311	1.1243	1.7375	1.5454	1.1329
8	0.375	0.4668	0.7086	1.5342	2.1651	1.2448
9	0.9674	1.1045	1.2415	1.7702	1.4259	1.1417
10	0.9629	1.1188	1.2931	2.017	1.5598	1.1619
				suma	15.8228	11.4723
				promedio	1.5823	1.1472

Tabla # 24. Muestra silicón, OV 25, 25 % metil, 75 % fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	1.6333	1.015	2.0664	2.1877	1.0587	0.6214
2	1.738	1.1726	2.3505	2.3505	1.0000	0.6747
3	0.3967	0.255	0.5383	0.4911	0.9123	0.6428
4	0.3902	0.4788	1.5351	1.49	0.9706	0.5379
5	2.2475	1.2979	2.7028	3.1191	1.1640	0.5775
6	1.548	0.9606	2.0178	2.0621	1.0220	0.6336
7	1.5	0.945	1.9928	2.0196	1.0134	0.6300
8	0.4124	0.255	0.5383	0.5016	0.9318	0.6183
9	1.5057	0.8568	2.0638	2.1287	1.0314	0.5690
10	1.8275	1.1301	2.3291	2.4759	1.0630	0.6184
11	1.2481	0.6746	1.8117	1.8908	1.0437	0.5405
				suma	11.2010	6.6641
				promedio	1.0183	0.6043

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla # 25. Muestra silicón, OV 61, 67% metil, 33% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	0.6166	0.8168	0.7872	1.2248	1.5559	1.3247
2	0.2169	0.3819	0.4014	0.9112	2.2701	1.7607
3	0.6903	1.0539	0.9907	1.6941	1.7100	1.5267
4	0.6711	1.0305	0.9553	1.8247	1.9101	1.5355
5	0.841	1.3645	1.2175	2.6043	2.1391	1.6225
6	0.6137	0.9207	0.8606	1.6347	1.8995	1.5002
7	0.1594	0.2826	0.2774	0.6048	2.1802	1.7729
8	0.66	1.1702	1.0807	2.5309	2.3419	1.7730
9	0.6124	0.9011	0.8107	1.6529	2.2018	1.4723
10	0.5917	0.8948	0.8129	1.561	1.9179	1.5119
11	0.5983	0.8679	0.8032	1.5238	1.8972	1.4840
				suma	21.8236	17.2846
				promedio	1.9840	1.5960

Tabla # 26. Muestra silicón, OV 2, 55% metil, 45% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	0.8644	1.2823	1.0379	1.6214	1.5622	1.4835
2	0.8401	1.1698	1.0694	1.5997	1.4959	1.3925
3	0.7918	1.1173	1.0088	1.4892	1.4762	1.4111
4	0.7621	1.1138	1.1358	1.8540	1.6323	1.4615
5	0.7369	1.1467	1.1065	2.0305	1.8351	1.5561
6	0.6055	0.9675	0.9287	1.6657	1.7936	1.5979
7	0.7409	1.0921	1.0840	1.7946	1.6555	1.4740
8	0.6098	0.9574	0.9124	1.7815	1.9525	1.5700
9	0.6091	0.9235	0.9102	1.6593	1.8230	1.5162
10	0.6183	0.9183	0.9858	1.7807	1.8064	1.4852
11	0.5265	0.9218	0.8559	1.7190	2.0084	1.7508
				suma	15.9830	13.8228
				promedio	1.7759	1.5359

Tabla # 27. Muestra silicón, OV 3, 40% metil, 60% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	0.5589	0.6554	0.5760	0.7100	1.2326	1.1727
2	0.7000	0.7649	0.6805	0.8819	1.2960	1.0927
3	0.9466	1.0808	1.0320	1.4043	1.3608	1.1418
4	0.9367	1.0661	1.0321	1.4068	1.3630	1.1381
5	0.9097	1.0515	1.0249	1.3974	1.3635	1.1559
6	0.9365	1.0271	0.9505	1.2501	1.3152	1.0967
7	0.9507	1.0368	0.9747	1.2324	1.2644	1.0906
8	1.4042	1.4969	1.5611	2.0605	1.3199	1.0660
9	1.4884	1.6836	1.4229	2.4886	1.7490	1.1311
10	1.2522	1.4245	1.3142	1.7004	1.2939	1.1376
11	1.4163	1.5762	1.5076	1.9570	1.2981	1.1129
12	1.1050	1.1757	1.3702	1.8563	1.3548	1.0640
13	1.0456	1.1365	1.3264	1.7393	1.3113	1.0869
14	1.0696	1.1359	1.3569	1.8062	1.3311	1.0620
				suma	12.2376	9.8479
				promedio	1.3597	1.0942

Tabla # 28. Muestra silicón, OV 4, 54% metil, 46% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	1.0395	1.9061	1.3915	2.9630	2.1294	1.8337
2	1.0008	2.0358	1.4407	3.3426	2.3201	2.0342
3	1.1203	1.6176	1.5762	2.3968	1.5206	1.4439
4	1.1028	1.5324	1.5715	2.2823	1.4523	1.3896
5	1.0922	1.5289	1.5591	2.2518	1.4443	1.3998
6	0.9534	1.9933	1.3867	2.8599	2.0624	2.0907
7	0.9795	1.9098	1.4345	2.7390	2.0140	1.9498
8	0.9767	1.8473	1.4697	2.6654	1.8136	1.8914
9	0.9762	1.8160	1.4517	2.5749	1.7737	1.8603
10	0.9957	1.8277	1.4711	2.6201	1.7810	1.8356
11	0.9887	1.7987	1.4620	2.6633	1.8217	1.8193
				suma	15.6836	15.6803
				promedio	1.7426	1.7423

Tabla # 29. Muestra silicón, OV 5, 73% metil, 27% fenilo

Número de registro	Absorbancia				Relación de las bandas	
	fenilos	metilos	fenilos	metilos	1260/1430	2960/3060
	3060 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	1430 cm ⁻¹	1260 cm ⁻¹		
1	0.9727	1.5751	1.1007	1.9894	1.8074	1.6193
2	0.7379	1.0445	0.7674	1.6211	2.1125	1.4155
3	0.8634	1.4295	0.9852	1.7125	1.7382	1.6557
4	0.7434	1.1221	0.8149	1.8087	2.2195	1.5094
5	0.7506	1.1533	0.8361	1.8214	2.1784	1.5365
6	0.7981	1.2842	0.9731	1.9124	1.9653	1.6091
7	0.7993	1.2514	0.9569	1.9186	2.0050	1.5656
8	0.7393	1.1725	0.8594	1.8222	2.1203	1.5860
9	0.7317	1.1595	0.8389	1.2885	1.5359	1.5847
10	0.8061	1.1939	0.8677	1.9524	2.2501	1.4811
11	0.6427	0.9676	0.7255	1.5985	2.2033	1.5055
				suma	18.2161	14.0335
				promedio	2.0240	1.5593

Para cada una de las resinas se midió el valor de las absorbancias en las bandas elegidas y se calculó la relación de las mismas, es decir, se dividió la absorbancia de la banda de 1260 cm⁻¹ entre la absorbancia de 1430 cm⁻¹ y de la de 2960 cm⁻¹ entre la de 3060 cm⁻¹ para cada espectro obteniendo un promedio en cada resina, el cual se reporta en la siguiente tabla (tabla # 30).

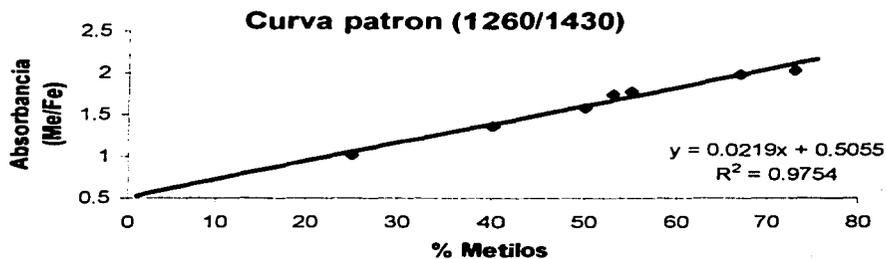
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla # 30. Relación de absorbancias de las bandas 1260/1400.

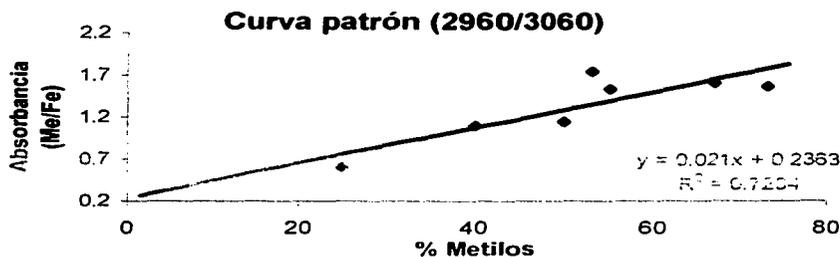
No. Muestra	Fenilos %	Metilos %	1260/1430*	2960/3060*
1	50	50	1.5823	1.1472
2	75	25	1.0183	0.6043
3	33	67	1.9840	1.5960
4	45	55	1.7759	1.5359
5	60	40	1.3597	1.0942
6	47	53	1.7426	1.7423
7	27	73	2.0240	1.5593

* Estos valores representan la relación de absorbancia promedio para cada resina.

Para conocer cómo varían las absorbancias con respecto a la concentración de metilos y fenilos se realizaron las siguientes gráficas (figuras # 58 y 59).

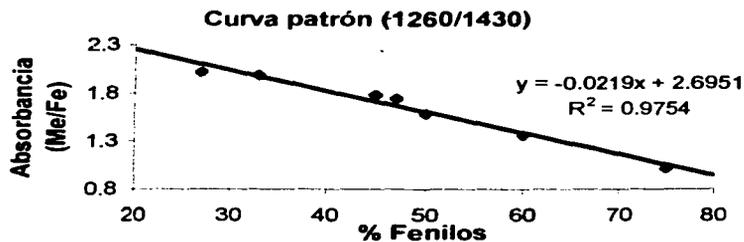


a) Relación de absorbancias 1260/1400

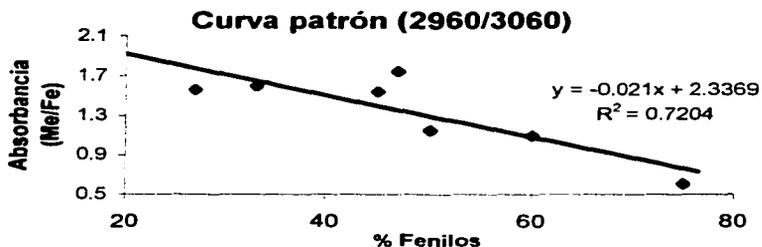


b) Relación de absorbancias 2960/3060

Figura # 58. Curva patrón de resinas de metilfenil silicón, relación de bandas contra concentración de metilos, a) 1260/1400, b) 2960/3060.



a) Relación de absorbancias 1260/1400

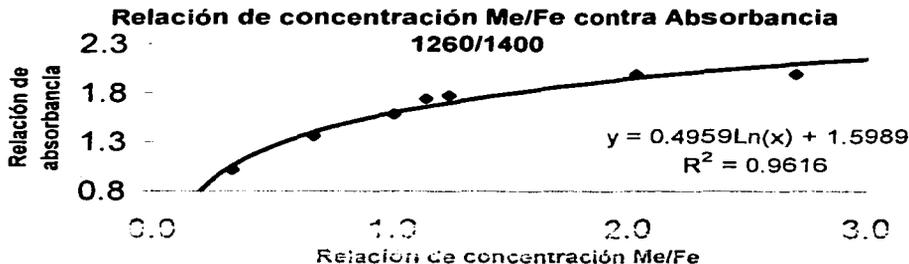


b) Relación de absorbancias 2960/3060

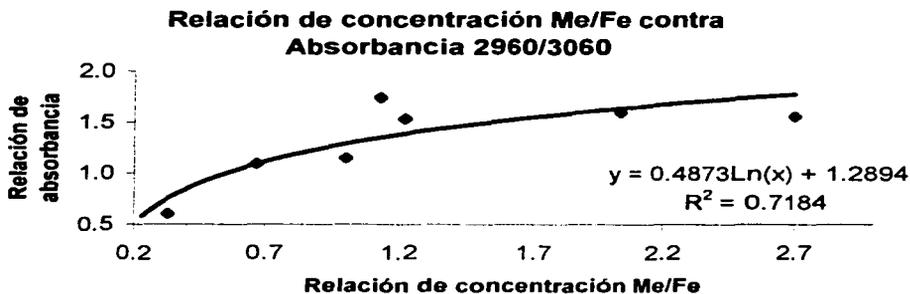
Figura # 59. Curva patrón de resinas de metilfenil silicón, relación de bandas contra concentración de fenilos, a) 1260/1400, b) 2960/3060.

Si se grafica la relación de absorbancia de Metilos/Fenilos contra la relación de concentración de Me/Fe se tiene (figura # 60):

Fenilos %	Metilos %	Me/Fe	1260/1400	2960/3060
50	50	1.0000	1.5823	1.1472
75	25	0.3333	1.0193	0.6043
33	67	2.0303	1.9840	1.5960
45	55	1.2222	1.7759	1.5359
60	40	0.6667	1.3597	1.0942
47	53	1.1277	1.7426	1.7423
27	73	2.7037	1.9872	1.5593



a) Relación de absorbancia 1260/1400 contra relación de concentración Me/Fe



b) Relación de absorbancia 2960/3060 contra relación de concentración Me/Fe

Figura # 60. Curva patrón de resinas de metilfenil silicón, relación de absorbancias contra relación de bandas, a) 1260/1400, b) 2960/3060.

DISCUSIÓN:

Ésta metodología se realizó con el fin de determinar de una manera sencilla la concentración aproximada de metilos y fenilos en resinas de silicón utilizando un método de cuantificación de relación de absorbancias. Este análisis es aplicable sólo cuando las frecuencias de las bandas de los grupos funcionales que varían con la concentración no se sobrepongan.

Es posible la cuantificación de cada grupo funcional si se conoce la relación (cociente) de sus absorbancias a diferentes proporciones.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Se puede conocer directamente en una resina de metilfenil silicón la proporción de metilos y fenilos por medio de las absorbancias de resinas de diferente contenido de éstos grupos.

En las curvas patrón de la relación de absorbancias de las bandas 1260/1400 obtenemos que el valor de coeficiente de variación es más grande que al utilizar las bandas de absorción de 2960/3060, esto indica que las relación de concentración de metilos y fenilos, entre las bandas elegidas en la zona de huellas digitales es mejor que con las bandas de 2960 cm^{-1} y 3060 cm^{-1} .

Es de hacer notar que la pendiente en las curvas entre metilos y fenilos tiene el mismo valor pero con signo contrario.

Al analizar las curvas de la relación de concentración Me/Fe contra la relación de absorbancias de las bandas obtenemos una relación logarítmica lo cual implica que este análisis sólo se podrá realizar a bajas concentraciones de fenilos menores de 45%, ya que después de éste valor la pendiente de la curva cambia drásticamente y los resultados no son confiables.

CONCLUSIONES

Las resinas de metil fenil silicón se pueden cuantificar por espectroscopia infrarroja, empleando la Relación de Absorbancias de Metilos entre Fenilos (Me / Fe), ya que siguen la ley de Lambert y Beer a bajas concentraciones de fenilos.

En la relación de absorbancias de las bandas 1260/1400 se obtiene menor desviación que en relación de absorbancias las bandas 2960/3060.

Se diseñó un guión de enseñanza experimental para el análisis cuantitativo de metilos y fenilos en resinas de silicón, el cual se presenta en el último capítulo de esta tesis, llamado "determinación de la concentración relativa de metilos y fenilos en resinas de silicón."

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

6.3) ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS POR QUIMIOMETRÍA EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

TRABAJO PREVIO

Análisis cuantitativo de mezcla de tres disolventes por quimiometría en espectroscopia infrarroja utilizando el software QUANT + de Perkin Elmer.

MUESTRAS ELEGIDAS: TOLUENO, CICLOHEXANO Y METILISOBUTILCETONA

TOLUENO (T) (Metil benceno)

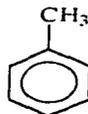
Propiedades físicas:

Líquido inflamable

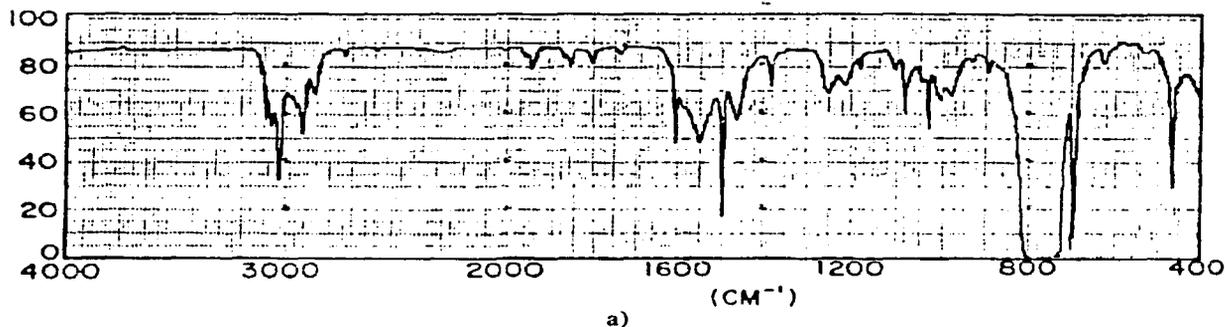
Soluble en agua, cloroformo, éter, tetracloruro de carbono, acetona, ácido acético glacial, disulfuro de carbono

Toxicidad:

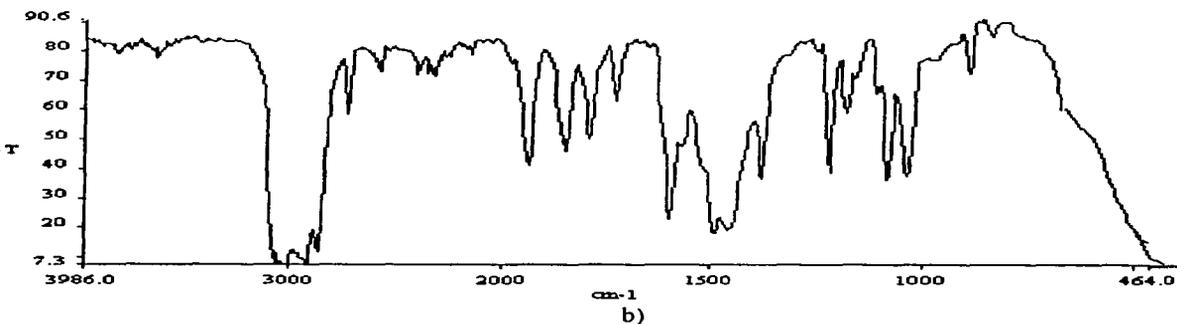
DL 50 (oral/ratas): 7.53 mL/kg



El espectro de infrarrojo del tolueno en CCl₄ presenta bandas características en los siguientes números de onda (figura # 61):



a)



b)

Figura # 61. Espectro de infrarrojo del tolueno, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido del laboratorio.

Grupo metilo	-CH ₃	3000-2800 cm ⁻¹ 1450 y 1380 cm ⁻¹
Bandas del anillo aromático	C=C C-H sobretono	1490 cm ⁻¹ 3100-3000 cm ⁻¹ 2000-1700 cm ⁻¹

CICLOHEXANO (C)

Propiedades físicas:



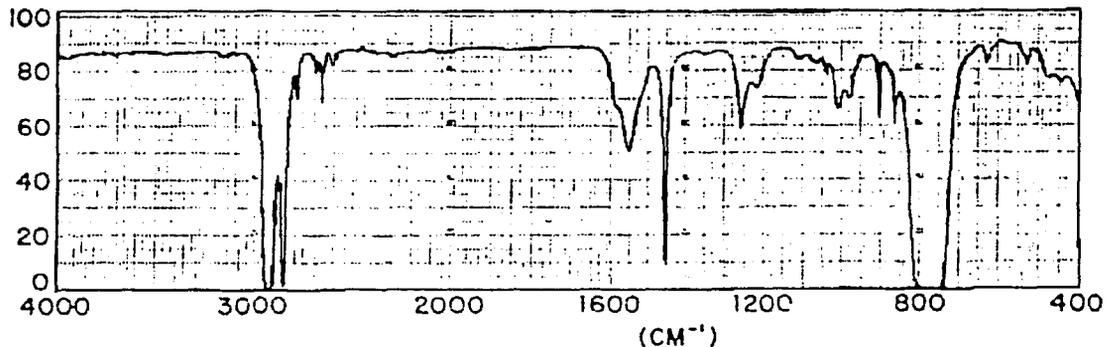
Líquido incoloro, volátil

Insoluble en agua, miscible en alcohol, cloroformo, éter, tetracloruro de carbono.

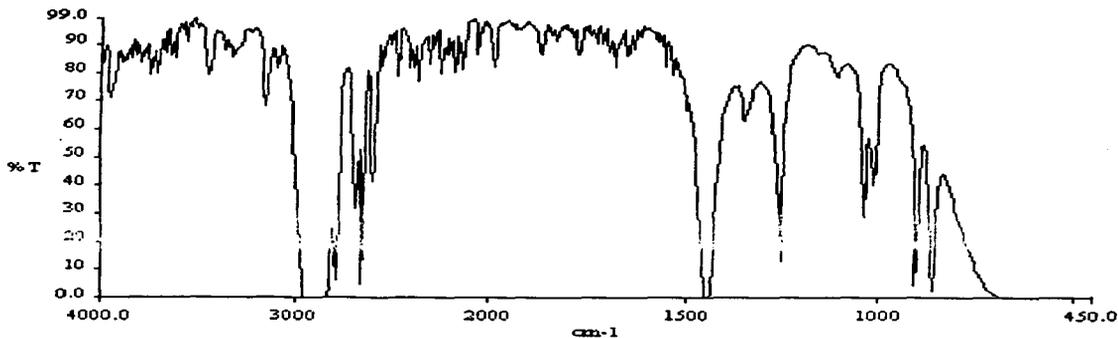
Toxicidad:

40,000 ppm puede ser letal, elevadas concentraciones causan irritación a las vías respiratorias.

El espectro de infrarrojo del ciclohexano en CCl_4 , presenta bandas características en los siguientes números de onda (figura # 62):



a)



b)

Figura # 62. Espectro de infrarrojo del ciclohexano, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido del laboratorio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

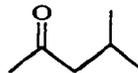
Grupo metileno

-CH₂-

3000-2850 cm⁻¹
1450 cm⁻¹

METILISOBUTILCETONA (MB)

(4-Metil - 2 - pentanona)



Propiedades físicas:

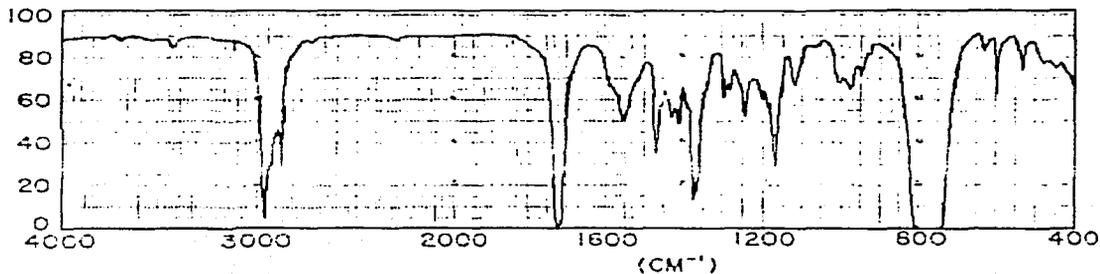
Líquido incoloro, olor característico a la acetona

Soluble en agua moderadamente, miscible en alcohol, benceno, éter, tetracloruro de carbono.

Toxicidad:

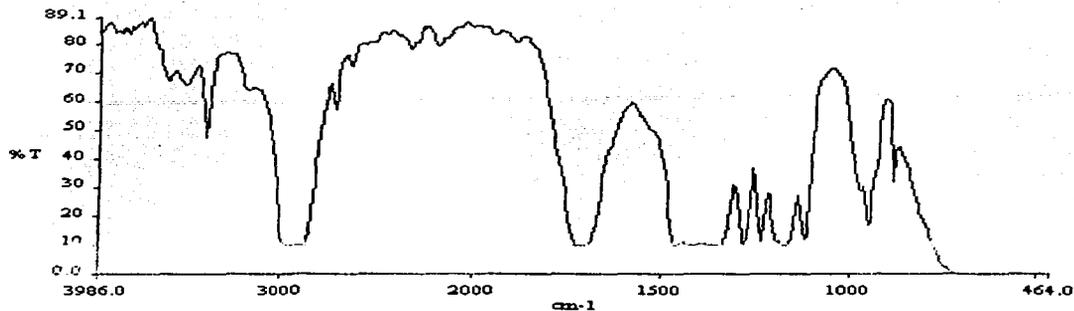
DL 50 (oral/ratas) 2.08 g/kg

El espectro de infrarrojo del metilisobutilcetona en CCl₄ presenta bandas características en los siguientes números de onda (figura # 63):



a)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



b)

Figura # 63. Espectro de infrarrojo del metilisobutilcetona, a) reportado en la bibliografía, b) obtenido del laboratorio.

Grupo metilo:	-CH ₃	3000-2850 cm ⁻¹ 1450 cm ⁻¹ y 1380-1365 cm ⁻¹
Grupo cetona	-C=O	1724 cm ⁻¹ 1100-1300 cm ⁻¹

El espectro de una mezcla de tolueno / ciclohexano / metilisobutilcetona se presenta en la figura # 64 y el él se señalan las bandas de los tres componentes que presentan menos sobreposición.

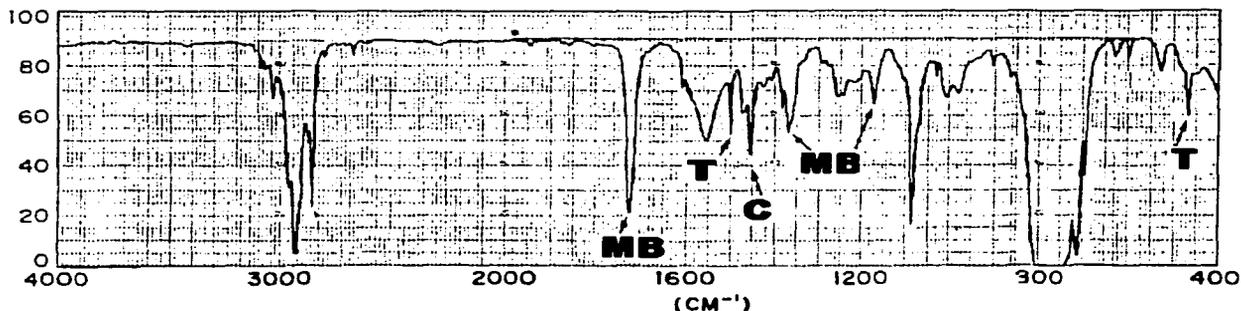


Figura # 64. Espectro de infrarrojo de la mezcla de tolueno, ciclohexano, metil isobutilcetona.

Las bandas elegidas para la cuantificación son:

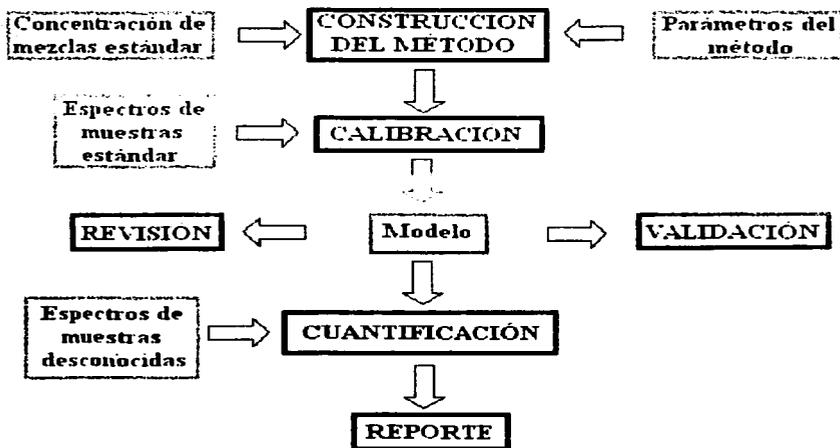
Disolvente	Número de onda (cm⁻¹)
Tolueno (T)	1498
Ciclohexano (C)	1450
Metilisobutilcetona (MB)	1724

SOFTWARE QUANT+ ¹³

Este sistema está diseñado para realizar un análisis cuantitativo de sistemas de multicomponentes, por medio de técnicas quimiométricas y de ajuste de mínimos cuadrados, estableciendo una relación entre las concentraciones de estándares y sus respectivos espectros, para poder cuantificar muestras de concentración desconocida sin que sea condición de análisis que las bandas de absorción de los componentes de la mezcla no se superpongan. El software utiliza información de todo el espectro o de algunas frecuencias de absorción, las cuales son elegidas por el analista.

Para poder realizar predicciones en muestras de concentración desconocida en el programa utilizado se realizan diversas etapas, mostradas en la figura siguiente:

¹³ Lora O. Análisis Cuantitativo de Mezclas de Sulfametoxaxal y Trimetoprimpor IR. Tesis UNAM. 1996



CONSTRUCCIÓN DEL MÉTODO:

En esta etapa se describen todos los parámetros para ejecutar la calibración como son: número de componentes de la mezcla, concentración en por ciento de cada uno de ellos en la curva patrón, condiciones espectrales (parámetros espectroscópicos).

CALIBRACIÓN:

En esta etapa se relacionan los datos de concentración con los espectros de las mezclas, con lo cual se construyen una serie de ecuaciones que representan todas las variaciones en la curva de calibración estableciendo así la correlación entre los espectros y las concentraciones de cada disolvente.

VALIDACIÓN:

En esta etapa se comprueba la capacidad del modelo para analizar muestras de concentración desconocida, es decir, si el método es el adecuado para predecir muestras

problema bajo las mismas condiciones que en la calibración. La validación se realiza con muestras no incluidas en la curva de calibración.

REVISIÓN:

Después de haber realizado la calibración se evalúan los resultados por medio de gráficas, para determinar si la curva de calibración está bien construida o si es necesario retirar algún punto de la curva.

PREDICCIÓN:

Una vez que se obtienen las ecuaciones de la regresión, se realiza el análisis de las muestras problema seleccionando los espectros correspondientes e introduciéndolos al método.

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Pesando cada disolvente para reportar la concentración en porcentaje se realizaron 18 mezclas con: tolueno, ciclohexano y metilisobutilcetona; el tetracloruro de carbono se utilizó para llevar a un volumen de 10 mL. La dosificación de cada disolvente fue al azar ya que de acuerdo al programa no se debe caer en la colinealidad, la cual ocurre cuando la concentración de un componente varía como una función constante de otro componente, es decir, uno aumenta y el otro disminuye en la misma proporción lo que ocasiona que la descomposición espectral no se pueda realizar ya que el método no encuentra diferencia y en consecuencia no se puede realizar la cuantificación.

Modelo para la construcción del método:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

- 1) Realizar 18 disoluciones estándar con diferentes concentraciones de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano en tetracloruro de carbono.
- 2) Registrar el espectro de cada disolución en un FTIR utilizando una celda sellada de BaF₂ de 0.1mm, sin eliminar el tetracloruro de carbono.
- 3) Construcción de la curva patrón con los siguientes parámetros

Algoritmo: PCR+	Absorbancia de trabajo:
Rango: 4000 a 450 cm-1	Máxima: 1.5 A
Intervalo: 2 cm-1	Mínima: Ninguna
Tipo de Análisis : Absorbancia	Numero de factores:
Eliminación de ruido: Ninguna	Mínimo: 1
Corrección de línea base: Offset	Máximo: 10
Normalización: Ninguna	Regiones blanco: Ninguna

Donde¹⁴:

Algoritmo: Es el procedimiento matemático mediante el cual se realiza una descomposición espectral, se utilizó Regresión de Componentes Principales (PCR+), que se encarga de reducir cada espectro a un pequeño número de factores necesarios para representar todas las variaciones en la curva de calibración.

Rango: Es la zona de infrarrojo en donde se han registrado los espectros.

Intervalo: este parámetro permite seleccionar el intervalo de muestreo, es decir, cada cuantos cm⁻¹ el programa tomará una lectura.

Eliminación de ruido: es un pre-proceso para suavizar el ruido mejorando las bandas en los espectros, es importante señalar que también se pueden eliminar bandas de interés para la calibración, lo cual genera error en la calibración.

Corrección de línea base: Éste parámetro permite corregir la línea base de los espectros.

El software cuenta con 2 opciones:

¹⁴ Lora O. Análisis Cuantitativo de Mezclas de Sulfametoaxal y Trimetoprimpor IR. Tesis UNAM. 1996

Offset: calcula el promedio de la intensidad para cada espectro y éste valor lo resta a cada una de las bandas del espectro.

Derivate: se utiliza cuando los espectros de una muestra a otra presentan pocos cambios.

Normalización: permite llevar un espectro a una escala de 0 a 100 de transmitancia con la finalidad de compensar diferencias de paso óptico o de reflexión.

El software cuenta con 3 opciones:

Pathlength: se utiliza para indicar un paso óptico fijo, en el caso de utilizar una celda fija con espesor de 0.1 mm.

MSC: Útil en sistemas de longitud de paso óptico indeterminado, como ATR.

Absorción de trabajo: Es el valor de absorbancia máximo que va a elegir el sistema, las bandas que sobrepasen éste límite serán eliminadas.

Número de factores: es el numero de compuestos que tiene la mezcla como máximo y mínimo para que el modelo de calibración fije el número de factores. Un factor es un "espectro" matemático que representa la variación en los datos.

Regiones blanco: son regiones en el espectro que se eliminan debido a que sobrepasan una absorbancia de 2, las elige el analista para no tomarlas en cuenta en el método de calibración.

CONSTRUCCIÓN DEL MÉTODO.

La concentración de cada disolvente de acuerdo al software QUANT+ está dada en porcentaje según lo muestra la siguiente ecuación:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$$\% Pi = \frac{Pi}{Pt} \times 100$$

donde:

Pi es el peso del componente "i"

Pt es el peso total de la mezcla aforada

En la tabla # 31 se presentan los valores en gramos de los disolventes para calcular el porcentaje de los mismos en cada mezcla.

Tabla # 31. Pesos de disolventes en la curva de calibración.

No.	Pesos de disolventes (g)				Suma de disolventes (g)
	Tolueno	Ciclohexano	Metil isobutilcetona	Tetracloruro de carbono	
1	1.7630	0.2355	1.1315	9.8590	12.989
2	0.9015	2.9090	1.7700	4.6690	10.2495
3	3.0080	0.5335	1.2295	6.7595	11.5305
4	2.3845	1.1860	1.6270	5.7955	10.993
5	1.3245	0.6040	0.6925	10.8335	13.4545
6	2.2480	0.3070	2.3795	6.4110	11.3455
7	3.1560	1.9340	1.5200	3.2085	9.8185
8	3.3440	0.3990	0.6420	7.6350	12.020
9	0.4580	2.6835	1.9500	5.6330	10.7245
10	0.6755	1.1005	2.9050	6.5250	11.206
11	0.5455	2.2830	1.1925	7.6950	11.716
12	1.8440	0.3935	2.6440	6.2775	11.159
13	0.5345	0.7875	2.1845	8.8390	12.3455
14	2.8085	2.7170	0.4095	4.2070	10.1420
15	1.5665	0.7060	2.0090	7.5600	11.8415
16	3.104	1.9910	1.1615	3.7205	9.9770
17	1.521	0.6495	2.3435	6.9740	11.488
18	0.8965	1.6320	0.2435	10.3015	13.0735

Finalmente se presentan los porcentajes de los disolvente en cada mezcla, valores que son utilizados para la construcción del método en el software QUANT +, tabla # 32

Tabla # 32. Porcentaje de disolventes en la curva de calibración.

No.	Porcentaje de disolventes			
	Tolueno	Ciclohexano	Metil isobutilcetona	Tetracloruro de carbono
1	13.5730	1.8131	8.7112	75.9027
2	8.79555	28.3819	17.2691	45.5534
3	26.0873	4.6269	10.6630	58.6228
4	21.6910	10.7887	14.8003	52.7199
5	9.84429	4.4892	5.1469	80.5195
6	19.8140	2.7059	20.9730	56.5069
7	32.1434	19.6975	15.4809	32.6781
8	27.8203	3.3195	5.3411	63.5191
9	4.2706	25.0221	18.1827	52.5246
10	6.0280	9.8206	25.9236	58.2277
11	4.6560	19.4862	10.1784	65.6794
12	16.5247	3.5263	23.6939	56.2550
13	4.3295	6.3788	17.6947	71.5969
14	27.6918	26.7896	4.0377	41.4810
15	13.2289	5.9621	16.9658	63.8433
16	31.1116	19.9559	11.6418	37.2908
17	13.2399	5.6537	20.3995	60.7068
18	6.8574	12.4833	1.8625	78.7968

Con los valores de los parámetros ya descritos, los espectros de las 18 mezclas y sus valores de concentración en % correspondientes se construyó el método de calibración obteniendo los siguientes valores de varianza y error.

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.09	1.70	1.48
C	99.29	1.06	0.84
MB	95.51	1.49	1.38

Donde¹⁵:

Varianza: porcentaje de varianza, reportado como $R^2 \times 100$.

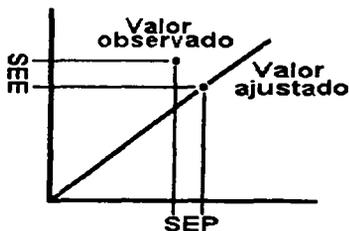
¹⁵ Lora O Análisis Cuantitativo de Mezclas de Sulfametoaxal y Trimetroprimpor IR. Tesis UNAM. 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

SEP = error estándar de predicción, es la desviación estándar de los residuales para muestras que se encuentran fuera de la curva de calibración. El residual para una muestra es la diferencia entre los valores de concentración especificados y los valores de concentración estimados de las muestras.

SEE = Es la desviación estándar de los residuales para muestras dentro de la curva de calibración. El residual para cada muestra es la diferencia entre los valores especificados y los valores de la estimados de cada disolvente.

La gráfica siguiente muestra los errores asociados al modelo, la línea indica una curva de calibración ideal. El error en la dirección-Y, es el SEE, el error en la dirección-X, es el SEP.



Para mejorar los resultados, que los valores de varianza se acerquen más a 100 y el error disminuya se modifican los siguientes parámetros:

- 1) Eliminación de ruido
- 2) Normalización
- 3) Corrección de línea base
- 4) Absorbancia de trabajo
- 5) Número de factores
- 6) Regiones blanco

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1) **Eliminación de ruido** (tabla # 33).

Tabla # 33. Resultados de varianza: eliminación de ruido.

Con un valor de 9

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.09	1.07	1.48
C	99.26	1.08	0.86
MB	96.64	1.48	1.37

Con un valor de 13

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.96	1.75	1.53
C	98.94	1.22	1.03
MB	96.58	1.49	1.38

Con un valor de 19

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.34	1.59	1.43
C	99.29	1.17	0.89
MB	96.51	1.51	1.40

Con un valor de 49.

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.10	1.71	1.48
C	99.18	1.34	0.98
MB	96.38	1.52	1.42

Observemos que la varianza más alta y menor grado de error, se obtiene cuando la eliminación de ruido es 19, lo cual se mantiene para variar otro parámetro.

2) Variación de la **normalización** (tabla # 34):

Tabla # 34. Resultados de varianza: Factor de normalización.

Factor de normalización - Pathlength: 1

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.34	1.59	1.43
C	99.29	1.17	0.88
MB	96.51	1.51	1.40

Normalización - MSC

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	80.60	5.05	4.57
C	88.61	4.02	3.37
MB	92.28	2.46	2.15

Como la varianza disminuye y el error aumenta se mantiene la eliminación de ruido en 19 y no se normaliza.

3) **Corrección de línea base** (tabla # 35) manteniendo los 2 parámetros anteriores. El programa ofrece 14 opciones:

Tabla # 35. Resultados de varianza: Corrección de línea base.

Corrección de línea base – Primera derivada con 5

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	12.36	9.96	9.39
C	7.92	9.62	8.96
MB	7.76	7.30	6.97

Corrección de línea base – Primera derivada con 9

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	13.41	10.59	9.33
C	8.97	10.44	8.91
MB	9.37	7.17	6.89

Corrección de línea base – Primera derivada con 13

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	13.49	9.97	9.33
C	9.94	9.97	8.87
MB	10.98	7.09	6.83

Corrección de línea base – Primera derivada con 19

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	0.77	10.84	9.99
C	8.12	9.58	8.95
MB	59.85	5.20	4.58

Corrección de línea base – Primera derivada con 25

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	3.55	10.79	9.85
C	4.17	9.89	9.15
MB	76.54	3.64	3.27

Corrección de línea base – Primera derivada con 37

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	12.58	10.38	9.38
C	0.99	10.14	9.30
MB	87.56	2.77	2.55

Corrección de línea base – Primera derivada con 49

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	84.48	5.97	4.56
C	93.25	2.65	2.43
MB	95.06	1.85	1.66

Corrección de línea base – Segunda derivada con 5

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	13.16	10.64	9.35
C	18.02	9.16	8.46
MB	11.15	7.14	6.82

Corrección de línea base – Segunda derivada con 9

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	11.64	9.97	9.43
C	6.67	9.43	9.02
MB	6.15	8.65	7.01

Corrección de línea base – Segunda derivada con 13

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	13.59	12.71	9.33
C	7.78	10.84	8.97
MB	7.38	8.41	6.96

Corrección de línea base – Segunda derivada con 19

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	11.61	9.79	9.43
C	11.03	10.02	8.81
MB	4.27	8.82	7.08

Corrección de línea base – Segunda derivada con 25

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	8.63	10.22	9.59
C	20.84	8.93	8.31
MB	1.76	8.18	7.17

Corrección de línea base – Segunda derivada con 37

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	14.78	10.28	9.26
C	7.66	9.62	8.98
MB	80.61	4.08	3.29

Corrección de línea base – Segunda derivada con 49

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	5.69	10.79	9.74
C	1.55	10.06	9.27
MB	82.98	3.25	2.69

Como no se logra que aumente la varianza y disminuya el error se decide regresar el parámetro de corrección de línea base en Offset; y se varía otro factor.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4) "**Absorbancia de trabajo**", (tabla # 36):

Tabla # 36. Resultados de varianza: Absorbancia de trabajo.

Máxima: 1 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.95	1.75	1.54
C	98.84	1.21	1.04
MB	96.37	1.61	1.47

Máxima: 2 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.73	1.37	1.25
C	99.49	0.95	0.74
MB	96.61	1.49	1.38

Máxima: 4 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.45	1.54	1.33
C	96.57	2.19	1.85
MB	95.13	1.87	1.65

Máxima: 5 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.86	1.79	1.57
C	92.28	3.14	2.68
MB	95.04	1.88	1.66

Máxima: 6 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	85.62	0.92	3.08
C	92.69	3.06	2.61
MB	94.75	1.91	1.17

Máxima: 1.7 A

Mínima: Ninguna

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.56	1.48	1.33
C	99.43	1.01	0.78
MB	96.58	1.19	1.38

Máxima: 1.9 A			
Minima: Ninguna			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.73	1.37	1.25
C	99.49	0.9	0.74
MB	96.58	1.49	1.38
Máxima: 2.3 A			
Minima: Ninguna			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.88	1.67	1.51
C	98.67	1.18	1.11
MB	96.89	1.41	1.32

La mejor respuesta se obtiene con un valor de máximo de 1.9

5) Lo que se va a variar ahora es el **número de factores** de la mezcla, tabla # 37.

Tabla # 37. Resultados de varianza: Número de factores

Mínimo: 4			
Máximo: 10			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.43	1.37	1.25
C	99.49	0.95	0.74
MB	96.58	1.50	1.38
Mínimo: 4			
Máximo: 15			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.53	1.37	1.26
C	99.49	0.96	0.75
MB	96.57	1.50	1.39
Mínimo: 4			
Máximo: 20			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.73	1.38	1.27
C	99.50	0.98	0.81
MB	96.55	1.51	1.39
Mínimo: 4			
Máximo: 60			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.71	1.42	1.30
C	99.49	0.95	0.77
MB	96.47	1.52	1.40

Los mejores resultados se obtienen con un máximo de 10 y un mínimo de 4.

6) Uso de regiones blanco (tabla # 38), debido a que presentan valores de absorbanca mayores de 2 y ruido.

Tabla # 38. Resultados de varianza: Regiones blanco

Regiones blanco: 3098 a 2730 cm^{-1} , 1764.83 a 1647.24 cm^{-1} , 1518.97 a 1337.24 cm^{-1} , 845.52 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.64	1.62	1.30
C	99.46	0.92	0.73
MB	97.05	1.92	1.51

Regiones blanco: 3012 a 2796 cm^{-1} , 1764 a 1660 cm^{-1} , 1468 a 1440 cm^{-1} , 1376 a 1348 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.78	1.81	1.60
C	99.05	1.23	1.01
MB	96.45	1.52	1.41

Regiones blanco: : 3010 a 2817 cm^{-1} , 1754 a 1679 cm^{-1} , 1380 a 1337 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.87	1.56	1.78
C	98.17	1.30	1.49
MB	96.63	1.37	1.47

Regiones blanco: 2967 a 2860 cm^{-1} , 1754 a 1679 cm^{-1} , 1380 a 1337 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.97	1.74	1.53
C	99.94	0.94	0.75
MB	96.74	1.45	1.35

Regiones blanco: 1754 a 1679 cm^{-1} , 1390 a 1337 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	97.97	1.74	1.52
C	99.18	1.05	0.87
MB	96.74	1.45	1.35

Regiones blanco: 3032 a 2774 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.03	1.75	1.56
C	97.88	1.63	1.45
MB	96.09	1.54	1.43

Regiones blanco: 1390 a 1337 cm ⁻¹ , 816 a 450 cm ⁻¹			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.71	1.37	1.27
C	99.48	0.95	0.74
MB	96.53	1.51	1.39

Regiones blanco: : 816 a 450 cm ⁻¹			
Disolvente	Varianza	SEP	SEE
T	98.73	1.37	1.25
C	99.49	0.95	0.74
MB	96.58	1.50	1.38

Por el estudio anterior se deduce que los parámetros más adecuados al análisis son:

Algoritmo: PCR+	Absorbancia de trabajo:
Rango: 4000 a 450 cm ⁻¹	Máxima: 1.9 A
Intervalo: 2 cm ⁻¹	Mínima Ninguna
Tipo de análisis: Absorbancia	Numero de factores:
Corrección de ruido: 19	Minimo: 4
Corrección de línea base: Offset	Maximo: 10
Normalización: Ninguna	Regiones blanco 1390 a 1337 cm ⁻¹ , 816 a 450 cm ⁻¹

Obteniendo de la calibración los resultados siguientes:

	Varianza	SEP	SEE
Tolueno	98.71	1.37	1.27
Ciclohexano	99.48	0.95	0.74
Metiliscetona	96.53	1.51	1.39

Se realizó la cuantificación de concentración en dos mezclas patrón, es decir, de concentración conocida (mezclas 9 y 13, tabla # 32) bajo las condiciones de análisis ya establecidas y se obtuvieron los resultados siguientes:

Resultados de una muestra con los tres disolventes de concentración conocida:

Propiedades de mezclas patrón	Disolvente					
	Tolueno		Ciclohexano		Metilisobutilcetona	
	Mezcla 9	Mezcla 13	Mezcla 9	Mezcla 13	Mezcla 9	Mezcla 13
Concentración (%) Valor del experimental	4.27	4.32	25.02	6.37	18.18	17.69
Concentración (%) Valor calculado quant+	5.3	3.7	26.1	6.3	17.76	18.2
Error	2.45	2.30	1.37	1.31	2.61	2.60

Finalmente se registró una mezcla de los tres disolventes de concentraciones desconocidas, al aplicar el método de construido se tiene:

Resultados de una muestra con los tres disolventes de concentración desconocida:

Propiedades	Disolvente		
	Tolueno	Ciclohexano	Metilisobutilcetona
Concentración (%)	13.09	5.73	20.16
Valor calculado quant+			
Error	2.2	1.2	2.2

DISCUSIÓN

Ésta metodología se elaboró con el fin de cuantificar los componentes de una mezcla de concentración desconocida utilizando un método quimiométrico

Los disolventes son muy volátiles y se deben preparar las mezclas en un solo día bajo temperatura controlada para evitar la evaporación y se modifique la concentración aumentando el error.

Antes de variar cualquier parámetro, se determinó que los resultados deben de tener valores de varianza cercanos a 100 y de error 2, lo cual es aceptable para una práctica de laboratorio.

La primera modificación se realizó al activar el parámetro de eliminación de ruido, observando que aumentan los valores de varianza y error con forme es más grande el éste parámetro (smooth), a un que el smooth 19 presenta varianza más alta y menos error, por lo que éste parámetro se mantuvo fijo en 19 a lo largo del estudio.

Al modificar la normalización se obtienen valores de varianza menores y mucho error, al fijar el espesor de la celda, el grado de error es adecuado, pero la varianza disminuye; a pesar de que no se utilizó un equipo de ATR se utilizó la opción MSC, pero el error es mayor de 2, los valores de varianza son muy pequeños.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Se corrigió la línea base utilizando primera derivada y segunda derivada, teniendo varias opciones (5, 9, 13, 19, 25 y 49) que corresponden a diferentes valores de smooth. Al usar la primera derivada se determina el máximo de absorción y en la segunda derivada se determinan dos máximos correspondientes a los puntos de inflexión del espectro de la primera derivada. Al linealizar una curva aplicando derivadas es una modificación utilizada en la cuantificación de compuestos, pero en este estudio los resultados son indeseables, los valores de varianza son demasiado bajos y de error son mayores de 2, por lo que no se aplica ninguna corrección en la línea base.

Los valores de absorbancia de trabajo se cambiaron para eliminar aquellas bandas que presentaban valores de absorbancia mayores a 2, la modificación que se realizó fue de 1, 2, 4, 5 y 6 observando que fijando el parámetro en 2 se obtienen buenos resultados, por lo que después se varió este parámetro a 1.7, 1.9 y 2.3, observando que en 1.9 se obtienen los mejores resultados, por lo cual se fijó este valor para seguir con las demás modificaciones.

Posteriormente se varió el parámetro de número de factores, como mínimo se tienen 4 disolventes (tolueno, ciclohexano, metilisobutilcetona y tetracloruro de carbono) y como máximo por las posibles impurezas o contaminantes variamos los valores de 10 hasta 20, observando los mejores resultados si tenemos como mínimo 4 y como máximo 10.

Finalmente se marcaron regiones blanco en las zonas donde las bandas no están bien definidas y absorbe la celda, obteniendo los mejores resultados si sólo se eliminan las bandas de 1260 a 1337 cm^{-1} y 816 a 450 cm^{-1} .

Existe reproducibilidad al comparar los valores experimentales de las muestras 9 y 13 y utilizando el software. En términos generales se puede decir que los valores obtenidos por el método Quant+ son aceptables con un error alrededor de 2 para una práctica en el laboratorio.

El uso del software Quant+ es un método de análisis cuantitativo rápido, no es necesario separar los componentes de la mezcla, no hay límite en los componentes de la muestra. Una vez que se establece la calibración se puede aplicar por largos periodos de tiempo sin ajustes siempre que se mantengan las mismas condiciones de trabajo. Para mejorar del método para disminuir el error recomendando: calibrar la balanza y enfriar un poco el material de vidrio y los disolventes, utilizar micropipetas.

CONCLUSIONES

Los parámetros que determinamos para construir el método y determinar la concentración de una muestra problema para obtener los mejores resultados son:

Algoritmo:	PCR+	Absorbancia de trabajo:	
Rango:	4000 a 450 cm^{-1}	Máxima:	1.9 A
Intervalo:	2 cm^{-1}	Mínima:	Ninguna
Tipo de análisis:	Absorbancia	Numero de factores:	
Corrección de ruido:	19	Mínimo:	4
Corrección de línea base:	Offset	Máximo:	10
Normalización:	Ninguna	Regiones blanco:	1390 a 1337 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}

Se concluye que el método construido para el análisis de muestras de concentración desconocida formadas por tolueno, ciclohexano y metilisobutilcetona de proporciona buenos resultados con un error alrededor del 2% para cada compuesto, que es un valor óptimo en una práctica de laboratorio.

Se planteó un guión de enseñanza experimental publicado al final de ésta tesis titulado "Análisis cuantitativo de mezclas de tres disolventes por quimiometría en espectroscopia infrarroja utilizando el software QUANT +"

7

GUIONES

DE

ENSEÑANZA

EXPERIMENTAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 1

Estudio del fenol por espectroscopia infrarroja a través de técnicas de preparación de muestra: **pastilla, película, disolución y suspensión.**

OBJETIVO:

Observar las diferencias que existen en los espectros de infrarrojo obtenidos con diferentes técnicas de preparación.

METAS:

Utilizar un espectrofotómetro FTIR.
Conocer la diferentes técnicas de preparación de muestra.
Interpretar los espectros.
Elegir la técnica más adecuada de preparación de muestra para obtener el espectro del Fenol.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál técnica de preparación de muestra para el fenol es la adecuada para su mejor caracterización espectroscópica?

INFORMACION ADICIONAL:

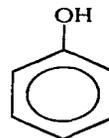
Propiedades físicas del fenol:

Cristales blancos, higroscópicos

Punto de fusión : 79°C

Soluble en: cloroformo, etanol, metanol, glicerina, benceno, tetracloruro de carbono.

Toxicidad: DL₅₀ (ratas, oral): 530 mg/kg



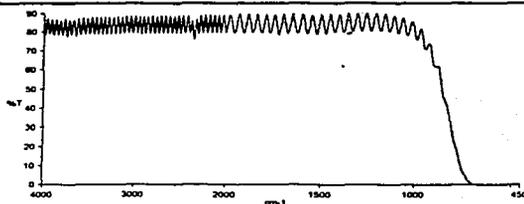
Las metodologías de las técnicas para preparar la muestra son:

1) Pastilla (KBr): Pulverizar de 2 - 3 mg de muestra en un mortero de ágata. Agregar 20-30 mg de KBr (seco en la estufa a 100°C) moler perfectamente para homogenizar. Transferir la mezcla a la matriz del dado o pastilladora, golpeando ligeramente y girando el otro émbolo para distribuir el polvo sobre toda la superficie. Colocarlo en la prensa y aplicar una presión (entre 2 y 5 Ton) durante 30 segundos. Finalmente colocar la pastilla o la matriz del dado en el espectrofotómetro para su registro.

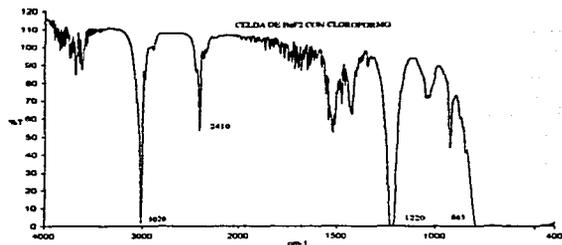
2) Película: Colocar de 1 a 2 mg de la muestra en un tubo de ensaye, agregar unas gotas de cloroformo para disolver la muestra. Con una pipeta Pasteur depositar unas gotas de esta disolución en una ventana (NaCl, KBr), esperar unos minutos para que se evapore totalmente el disolvente y así formar una película homogénea. Finalmente colocar la ventana en el portamuestra para su registro.

3) Disolución: En dos tubos de ensaye colocar de 3 - 4 mg de fenol, a uno se le agrega aproximadamente 2 mL de cloroformo y al otro 2 mL de etanol (debe disolverse perfectamente la muestra). Con la pipeta Pasteur llenar la celda sellada de BaF₂ y registrar el espectro (posteriormente se debe registrar por separado cada disolvente en dicha celda).

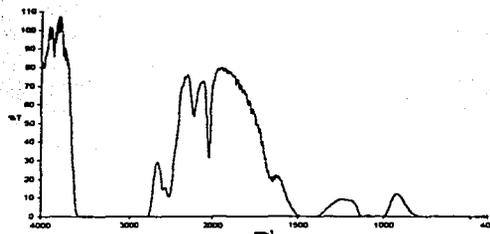
Los espectros de la celda, cloroformo y etanol son:



CELDA DE BaF₂



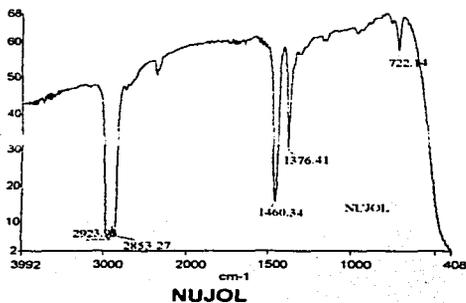
CLOROFORMO



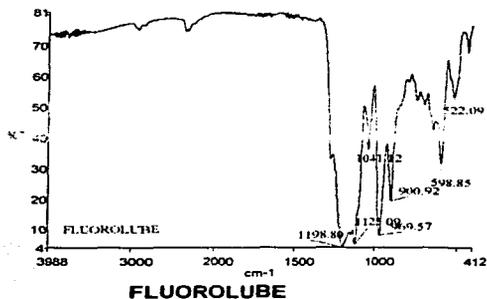
ETANOL

4) Suspensión: Pulverizar en el mortero de ágata 4 -5 mg de la muestra, agregar unas gotas del agente para formar la suspensión (nujol o fluorolube). Con ayuda de una espátula colocar la pasta en una ventana (NaCl, KBr, etc.), presionarla con otra ventana para obtener una película uniforme sin la presencia de burbujas. Finalmente colocar las ventanas en el portamuestra del equipo y registrar el espectro.

Primero registrar la muestra con el Fluorolube (transparente de 4000 cm^{-1} a 1320 cm^{-1}), después con el Nujol (transparente de 1320 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). Los espectros de estos compuestos son los siguientes:



NUJOL



FLUOROLUBE

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS:

1. ¿Cuáles son los componentes de un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier?
2. ¿Qué bandas de absorción se observan en el espectro de cloroformo, aceite mineral (nujol), fluorolube y bromuro de potasio?
3. Interpreta el espectro del fenol publicado en la bibliografía y anota con qué técnica se preparó éste.
4. ¿En que te basas al elegir el disolvente para preparar tu muestra por disolución?
5. ¿Porqué un mismo compuesto presenta diferentes espectros al cambiar la técnica de preparación?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS:

Espátula	Ventanas de NaCl ó KBr	Fluorolube
Guantes	Acetona	Nujol
Jeringa	Etanol	Celda sellada de BaF ₂ .
Mortero de ágata con pistilo	Cloroformo	Pastilladora
Pipetas Pasteur con bulbo	Fenol	Prensa hidráulica
Tubos de ensaye	KBr seco	Espectrofotómetro FTIR

GUÍA EXPERIMENTAL

1. El profesor te proporcionará el fenol.
2. Registrar el espectro del fenol utilizando las técnicas de preparación de: pastilla, película, disolución en cloroformo y etanol, suspensión en nujol y fluorolube.
3. Interpretar cada espectro obtenido.

CUESTIONARIO

1. Interpreta los espectros del fenol obtenidos para cada una de las técnicas indicando que bandas presenta el grupo -OH y cuales las del anillo aromático?
2. En la técnica de preparación en pastilla con KBr ¿que ventajas y desventajas encontraste?
3. En la técnica de preparación en película por depósito ¿que ventajas y desventajas encontraste?
4. En la técnica de preparación en disolución con cloroformo ¿que ventajas y desventajas encontraste?
5. En la técnica de preparación en disolución con etanol ¿que ventajas y desventajas encontraste?
6. En la técnica de preparación en suspensión en Nujol ¿que ventajas y desventajas encontraste?
7. En la técnica de preparación en suspensión con Fluorolube ¿que ventajas y desventajas encontraste?
8. ¿Cual técnica de preparación de muestra para el fenol es la más adecuada para su caracterización espectroscópica?

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 2

Registro del espectro del ácido acetilsalicílico por espectroscopia infrarroja utilizando diferentes disolventes: cloroformo, etanol, isopropanol y metilisobutilcetona.

OBJETIVO:

Observar las diferencias que se tienen en los espectros de un mismo compuesto al utilizar diferentes disolventes.

METAS:

- Aprender a operar un Espectrofotómetro de FTIR
- Determinar la importancia de elegir un disolvente para el análisis de una muestra.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál es el disolvente más adecuado para una mejor interpretación del espectro de infrarrojo del ácido acetilsalicílico en disolución?

INFORMACION ADICIONAL:

Propiedades Físicas del ácido acetilsalicílico (AAS)

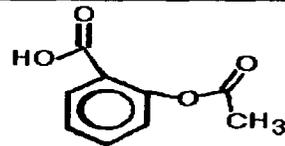
Cristales blancos, inestables a la luz y al agua.

Punto de fusión 135 °C

Solubilidad de un gramo de ácido acetilsalicílico:

en 300 mL de agua, en 7 mL de metanol o etanol, en 17 mL de cloroformo, en 15 mL de éter.

Toxicidad: $DL_{50}(\text{oral/ratas}) : 1.75 \text{ g/kg}$

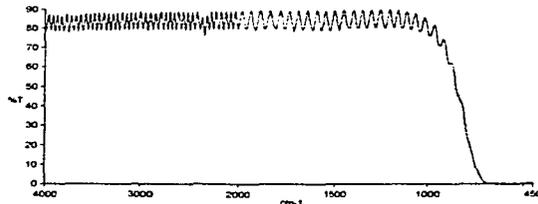


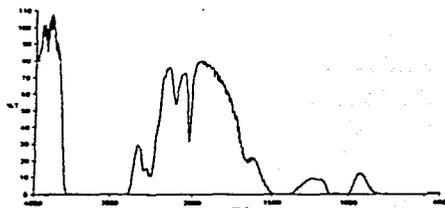
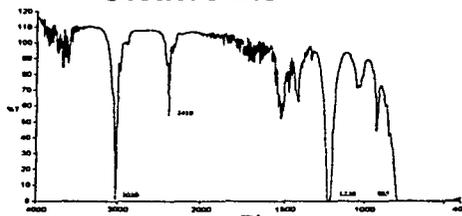
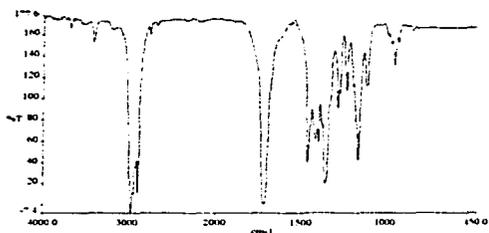
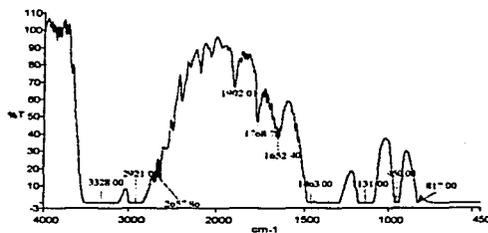
La técnica para preparar la muestra por disolución es :

Disolver aproximadamente 5 mg del ácido acetilsalicílico con 2 mL de disolvente (cloroformo, etanol, metilisobutilcetona, alcohol isopropílico), ésta disolución se transfiere a la celda sellada de BaF_2 de espesor fijo y se procede a su registro.

Registrar por separado los espectros de los disolventes utilizados y de la celda sellada:

Los espectros de la celda, etanol, cloroformo, metilisobutilcetona y alcohol isopropílico son:



ETANOL**CLOROFORMO****METILISOBUTILCETONA****ALCOHOL ISOPROPÍLICO****PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS:**

1. Interpreta las bandas de absorción del ácido acetilsalicílico registrado con la técnica de pastilla publicado en la bibliografía.
2. ¿A qué se deben las diferencias que presentan los espectros de un mismo compuesto cuando se registran con diferentes disolventes?
3. ¿Qué criterio utilizas para escoger el disolvente adecuado en la preparación de una muestra en disolución?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS:

Vasos de precipitación	Celda sellada de BaF ₂	Cloroformo
Tubos de ensaye	Guantes	Metilisobutilcetona
Pipetas Pasteur con bulbo	Papel para limpiar	Etanol
Espátulas		Alcohol isopropílico
Jeringa de plástico de 5 mL	Ácido acetilsalicílico	Espectrofotómetro FTIR

GUÍA EXPERIMENTAL

1. Registrar el espectro del ácido acetilsalicílico disuelto en: cloroformo, alcohol isopropílico y metilisobutilcetona.
2. Interpretar los espectros obtenidos.

CUESTIONARIO

1. En el espectro de disolución en etanol, ¿que bandas de absorción presenta el ácido acetilsalicílico?
2. En el espectro de disolución en alcohol isopropílico ¿que bandas de absorción presenta el ácido acetilsalicílico?
3. En el espectro de disolución en metilisobutilcetona ¿que bandas de absorción presenta el ácido acetilsalicílico?
4. En el espectro de disolución en cloroformo ¿que bandas de absorción presenta el ácido acetilsalicílico?
5. ¿Cuál es el disolvente más adecuado para la mejor interpretación del espectro del ácido acetilsalicílico en disolución?

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 3

Análisis de harinas por espectroscopia infrarroja utilizando la técnica de pastilla y reflectancia total atenuada (ATR).

OBJETIVO:

Que el alumno aprenda a trabajar espectroscopia infrarroja utilizando celdas de reflectancia.

METAS:

- Identificar las ventajas de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) con respecto a la técnica de pastilla para el análisis de muestras sólidas.
- Utilizar a esta técnica como una opción para identificar y registrar espectros de compuestos difíciles de trabajar en infrarrojo.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál es la diferencia observada en los espectros de infrarrojo de harina registrados por la técnica de pastilla y por ATR?

INFORMACION ADICIONAL:

Las harinas están compuestas por macromoléculas (proteínas, carbohidratos y grasas). La composición aproximada de las harinas no enriquecidas se muestra en la siguiente tabla:

Parámetro	100 g de harina
Humedad (g)	15
Almidón (g)	69
Proteína (g)	13
Grasa (g)	2.5
Azúcares (g)	< 1
Ceniza (g) (sales minerales)	0.9
Calcio (mg)	27
Hierro (mg)	3.8

Con el objeto de tener una harina libre de aditivos (blanqueadores, conservadores, etc), se procede del modo siguiente:

- Agregar a un kilogramo de trigo 100 mL de agua destilada y dejarla reposar 24 horas.
- Moler perfectamente los granos.
- Pasar el polvo en un tamiz # 40
- Secar dentro de una estufa a una presión de vacío y una temperatura de 50°C durante 15 horas.
- Enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador.

A el alumno se le proporciona una muestra harina bajo éste tratamiento.

La técnica de preparación de muestra por pastilla es:

Pulverizar de 2 - 3 mg de muestra en un mortero de ágata. Agregar 20-30 mg de KBr (seco en la estufa a 100°C) moler perfectamente para homogenizar. Transferir la mezcla a la matriz del dado o pastilladora, golpeando ligeramente y girando el émbolo para distribuir el polvo sobre toda la superficie. Colocarlo en la prensa y aplicar presión (entre 2 y 5 Ton) durante 30 segundos. Finalmente colocarla en el espectrofotómetro para su registro.

Para preparar la muestra por ATR:

Colocar alrededor de 1 g de muestra finamente molida y seca sobre la celda reflectora abarcando toda la superficie de manera homogénea, cubrir con papel. El profesor demostrará su adaptación al equipo FTIR.

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS

1. ¿En qué consiste la técnica de reflectancia total atenuada?
2. Dibuja de celda de ATR y describe cada una de sus partes.
3. ¿Qué tipo de muestras se pueden analizar con ésta técnica?
4. ¿Qué cuidados requiere la ventana reflectora?
5. ¿Qué grupos funcionales tienen los componentes de la harina?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS:

Mortero de ágata con pistilo	Bromuro de potasio	Estufa a 100°C
Espátula	Guantes	Espectrofotómetro FTIR
Desecador	Caja petri	Celda de reflectancia.
Papel aluminio	Prensa Hidráulica	Pastilladora

GUÍA EXPERIMENTAL

1. Registrar el espectro de la harina seca por la técnica de pastilla con KBr.
2. Registrar el espectro de la harina seca utilizando la celda de Reflectancia.
3. Interpretar ambos espectros.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué grupos funcionales se observa en el harina por la técnica de pastilla?
2. ¿Qué grupos funcionales observas en el espectro de ATR?
3. ¿Qué técnica da más información?

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 4

Determinación cuantitativa del ácido acetilsalicílico

OBJETIVO:

Realizar un análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja utilizando la Ley de Lambert y Beer.

METAS:

- Determinar que bandas de absorción del infrarrojo del ácido acetilsalicílico siguen la Ley de Lambert y Beer.
- Determinar la concentración del ácido acetilsalicílico en medicamentos.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál es la concentración de ácido acetilsalicílico en el medicamento que se te ha proporcionado?

INFORMACIÓN ADICIONAL

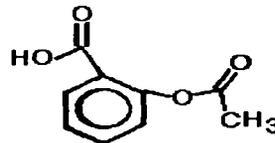
Propiedades del ácido acetilsalicílico:

Cristales blancos, largos

Inestable con la humedad, se hidroliza en ácido salicílico y ácido acético.

Solubilidad 1 gramo en: 300mL de agua a 25°C, 100 mL de agua a 35 °C, 5 mL de alcohol, 17 mL de cloroformo ó 10 - 15 mL de éter.

Toxicidad: DL₅₀ (oral/ratas): 1.75 g/kg



Se recomienda analizar un fármaco en presentación pastilla que sólo contenga ácido acetilsalicílico (de preferencia de 500mg).

Los valores de absorbancia en la curva patrón deben cubrir un rango entre 0.2 y 1.5 , para que puedas calcular la concentración en el fármaco que se va a cuantificar.

Para extraer el ácido acetilsalicílico del fármaco proceder como sigue:

1. Pesar 10 tabletas, para calcular el peso promedio.
2. Triturar las 10 tabletas hasta formar un polvo fino.
3. Pesar el promedio de una tableta.
4. Extraer el principio activo a esta porción:
 - a) Transferir el polvo a un matraz Erlenmeyer.
 - b) Agregar 30 mL de cloroformo para disolver.
 - c) Agitar durante 15 minutos.
 - d) Filtrar y enjuagar con el disolvente.
 - e) Aforar a 50 mL con cloroformo.
5. Preparar las disoluciones para la curva patrón.

Cuando ya se tengan los estándares preparados se transfiere cada uno a la celda sellada de BaF₂ de espesor fijo (hay que tener cuidado de lavar bien la celda antes de introducir cada estándar). El profesor te enseñará el manejo del equipo.

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS

1. ¿Qué bandas de absorción presenta el espectro de IR del ácido acetilsalicílico?
2. ¿Cuál es la ley de Lambert - Beer ?
3. ¿Bajo que condiciones se presentan desviaciones de ésta ley?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

Jeringa de plástico 5 mL	Matraces Erlenmeyer	Campana extractora
Papel filtro	Celdas selladas de NaCl	Prensa hidráulica
Naves	Pipetas volumétricas	Pastilladora
Propipeta	Matraces volumétricos	Balanza analítica
Vasos de precipitado	Espátula	Espectrofotómetro FTIR
Pipetas Pasteur con bulbo	KBr (seco)	Agitador mecánico o sonificador
Matraces Phillips de 250 mL	Ácido acetilsalicílico	Barra magnética
Embudo	Cloroformo	Guantes
Mortero de ágata con pistilo		

GUÍA EXPERIMENTAL

1. Registrar el espectro del ácido acetilsalicílico por la técnica de pastilla y caracterizar sus bandas de absorción.
2. Preparar disoluciones de ácido acetilsalicílico de concentración adecuada para la curva patrón.
3. Registrar los espectros de infrarrojo de cada disolución y del disolvente utilizado.
4. Seleccionar las bandas que siguen la Ley de Lambert y Beer.
5. Seleccionar secciones del espectro que aumenten con la concentración y registrar sus áreas, que varíen linealmente con respecto a la concentración.
6. Realizar la curva patrón con las absorbancias de las bandas elegidas.
7. Realizar la curva patrón con las áreas elegidas.
8. Extraer el principio activo del fármaco problema de acuerdo a la información recibida y registrar su espectro.
9. Cuantificar la concentración de ácido acetilsalicílico en el fármaco.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué bandas del espectro de infrarrojo del ácido acetilsalicílico siguen la Ley de Lambert y Beer?
2. ¿Qué segmento del espectro elegiste para hacer la curva patrón?
3. ¿Qué regresión obtuviste de la curva patrón utilizando absorbancia?
4. ¿Qué regresión obtuviste de la curva patrón utilizando áreas?
5. ¿Qué concentración de ácido acetilsalicílico obtuviste en el fármaco utilizando la curva patrón de absorbancia?
6. ¿Qué concentración de ácido acetilsalicílico obtuviste en el fármaco utilizando la curva patrón de áreas?
7. ¿Dónde obtienes una mejores resultados con el uso de absorbancias o áreas?

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 5

Grado de etoxilación de tensoactivos etoxilados por espectroscopia infrarroja.

OBJETIVO:

Que el alumno realice un análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja.

METAS:

Interpretar los espectros

Realizar un análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja (Ley de Lambert y Beer) utilizando absorbancia y área bajo la señal.

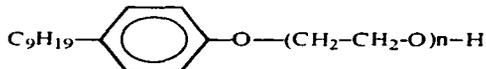
ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál es la concentración de moles de óxido de etileno en tu muestra problema?

INFORMACIÓN ADICIONAL

Los alquilfenoles etoxilados son un grupo de tensoactivos, el más común es el nonilfenol etoxilado.

Fórmula:



Donde n representa las moles de óxido de etileno $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$.

El profesor te proporcionará muestras de los siguientes tensoactivos con diferente número de moles de óxido de etileno:

• 4 moles	• 10 moles	• 20 moles
• 5 moles	• 12 moles	• 25 moles
• 7 moles	• 13 moles	• 30 moles
• 8 moles	• 15 moles	• 40 moles
• 9 moles		

Las metodologías utilizadas para preparar la muestra son:

1) Película: colocar una o dos gotas del tensoactivo en una ventana (NaCl, KBr, etc.) presionando con otra hasta formar una película, evitando la formación de burbujas.

2) Disolución: transferir con una pipeta Pasteur a la celda sellada de BaF₂ de espesor fijo y colocar ésta en el espectrofotómetro de IR para el análisis, tener cuidado que no queden burbujas y de lavar bien la celda antes de ser llenada nuevamente. También registrar el espectro de IR del tetracloruro de carbono.

Restar instrumentalmente las bandas del disolvente.

Las bandas que siguen la ley de Lambert y Beer son: de 1125 cm⁻¹ y 1130 cm⁻¹.

El segmento de área que tiene una variación lineal con respecto al disolvente es el comprendido entre 1200-910 cm⁻¹.

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS:

1. ¿En qué consiste la ley de Lambert y Beer?
2. ¿Bajo que condiciones se presentan desviaciones de ésta ley?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

Pipetas volumétricas	Ventanas de NaCl	Soporte para las ventanas
Pipeta Pasteur	Espátula	Balanza analítica
Matraces volumétricos de 25 y 10 mL	Tensoactivos con diferente número de moles de óxido de etileno	Celda sellada de BaF ₂
Tubos de ensaye		Guantes
Naves	Tetracloruro de carbono	Espectrofotómetro FTIR
Jeringa de plástico de 5 mL	Papel para limpiar	

GUÍA EXPERIMENTAL

1. Se te proporcionan muestras de tensoactivos de óxido de etileno con diferente número de moles y una muestra problema.
2. Identificar las bandas de absorción de cada tensoactivo registrando su espectro por la técnica de película.
3. Preparar disoluciones de concentraciones diferentes de cada tensoactivo (entre 5 – 40 mg/mL) y realizar una curva patrón con los valores de absorbancia y segmento de área ya indicado. Calcular sus constantes de proporcionalidad.
4. Calcular la absorbancia y el área que daría cada tensoactivo a una concentración de 20 mg/mL.
5. Graficar absorbancia de cada tensoactivo contra el número de moles.
6. Registrar el espectro de la muestra problema en una concentración de 20 mg/mL.
7. Determinar la cantidad de moles de óxido de etileno de la muestra problema.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué tensoactivo o tensoactivos siguen la ley de Lambert y Beer en su absorción al infrarrojo de las bandas de 1125 cm⁻¹ a 1130 cm⁻¹?
2. ¿Qué tensoactivo o tensoactivos siguen la ley de Lambert y Beer en su absorción al infrarrojo utilizando el segmento de área de 1200-910 cm⁻¹?
3. ¿Qué regresión, pendiente y ordenada al origen obtuviste en ambos métodos para cada tensoactivo?
4. ¿Cómo afecta el número de moles a la pendiente?
5. ¿Hasta que número de moles es posible hacer la cuantificación de un tensoactivo por infrarrojo con absorbancia y segmento de área?
6. ¿Qué relación lineal obtienes al graficar la relación de absorbancia de cada tensoactivo en 20 mg/mL en disolución de tetracloruro de carbono contra el número de moles?
7. ¿Qué grado de etoxilación tiene el tensoactivo problema?

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 6

Determinación de la concentración relativa de metilos y fenilos en resinas de silicón.

OBJETIVO:

Que el alumno realice un análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja por relación de absorbancias .

METAS:

- Interpretar espectros.
- Realizar una curva patrón .
- Realizar un análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja.
- Determinar la concentración de los grupos metilo y fenilo en una muestra problema de resina de metil-fenil silicón.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA:

¿Cuál es la concentración de metilos y fenilos en una muestra problema de resina de silicón?

INFORMACIÓN ADICIONAL

Las resinas de metil-fenil silicón son polímeros que tienen la siguiente estructura:



La polaridad de las resinas varía de acuerdo a la concentración de metilos y fenilos que presente.

Las marcas comerciales son:

- OV 101 con 100% metilos
- OV 17 con 50:50 metilos-fenilos
- OV 25 con 25:75 metilos-fenilos
- OV 61 con 67:33 metilos-fenilos
- OV 2 con 55:45 metilos-fenilos
- OV 3 con 40:60 metilos-fenilos
- OV 5 con 73:27 metilos-fenilos

Los espectros de las resinas se llevan a cabo con la técnica de película, que consiste en colocar una o dos gotas de la resina en una ventana (NaCl, KBr, etc.) presionando con otra ventana hasta formar una película, evitando la formación de burbujas.

Para realizar un análisis por relación de absorbancias (cociente) de una mezcla de dos componentes de un mismo compuesto, es necesario elegir una banda de absorción por cada componente, procurando que estas no se sobrepongan con otras.

El profesor te enseñará el manejo del equipo así como obtener el área bajo la señal y te proporcionará una muestra problema en la que determinarás la concentración relativa de metilos y fenilos.

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS:

1. Buscar en la bibliografía el espectro de infrarrojo de una resina de metil-fenil silicón y caracterizar sus bandas de absorción.
2. De acuerdo al espectro ¿qué par o pares de bandas (una para metilos y otra para fenilos) se pueden elegir para realizar el análisis?

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

Resinas de metil-fenil silicón	Vasos de precipitado	Cloroformo
Pipetas Pasteur con bulbo	Naves	Soporte para las ventanas
Vidrio de reloj	Papel para limpiar	Ventanas de NaCl
Espátula	Guantes	Espectrofotómetro FTIR

GUÍA EXPERIMENTAL:

1. Registrar los espectros de cada resinas y de tu problema por la técnica de película (realizando la experiencia al menos 5 veces).
2. Reportar el promedio de las absorbancias de las bandas elegidas para metilos y fenilos.
3. Graficar la relación de absorbancia (metilos/fenilos) contra el porciento de metilos presente en cada resina.
4. Graficar la relación de absorbancia (metilos/fenilos) contra el porciento de fenilos presente en cada resina.
5. Graficar la relación de absorbancia (metilos/fenilos) contra la relación de concentración metilos/fenilos.

CUESTIONARIO:

1. ¿Cuál de las tres gráficas realizadas presenta mayor coeficiente de correlación?
2. ¿Hasta que concentración de metilos se puede aplicar este análisis?
3. ¿Hasta que concentración de fenilos se puede aplicar este análisis?
4. ¿Cuál es la concentración de metilos y fenilos en la muestra problema?

GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

PRÁCTICA No. 7

Análisis cuantitativo de mezclas de tres disolventes por quimiometría en espectroscopia infrarroja utilizando el software QUANT+.

OBJETIVO:

Que el alumno realice un análisis de multicomponentes utilizando un método quimiométrico

METAS:

Interpretar espectros.

Realizar una metodología quimiométrica cuantitativa por infrarrojo utilizando el software QUANT +

Determinar la concentración de cada disolvente en una muestra problema.

ENUNCIADO DEL PROBLEMA

¿Cuál es la concentración de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano en la muestra problema?

INFORMACIÓN ADICIONAL

La quimiometría es una rama de la química analítica que tiene que ver con las aplicaciones estadísticas, matemáticas y lógicas para el diseño de experimentos y análisis de datos químicos.

Esta disciplina nos ayuda a interpretar y obtener datos confiables en base a los resultados experimentales, para entender el comportamiento de sistemas complejos.

Por medio de este método se obtienen una serie de ecuaciones, las cuales nos ayudarán a obtener las concentraciones de compuestos problema, utilizando sólo los datos de su espectro.

El procedimiento analítico QUANT+ requiere: conocer las características espectroscópicas de cada compuesto que forma la mezcla.

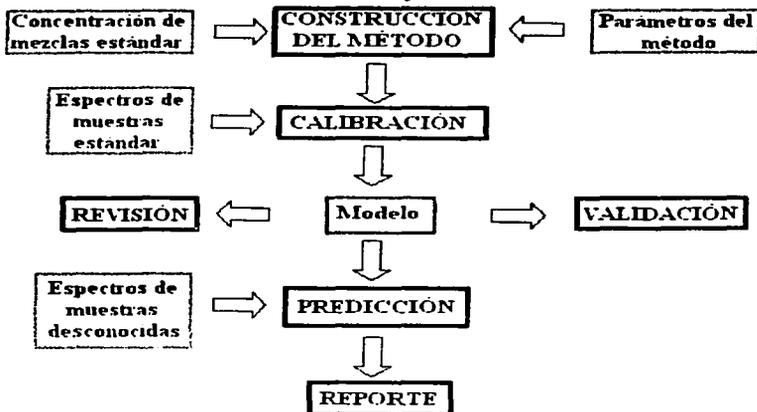
Para establecer el método es necesario:

Realizar al menos 18 mezclas de los disolventes: tolueno, ciclohexano y metilisobutilcetona pesando cada disolvente y el tetracloruro de carbono con el que se afora hasta un volumen de 10 mL. La concentración de cada solvente en las mezclas es del 1 al 27%. La dosificación de los disolventes es al azar sin caer en la colinealidad.

Cuando se tengan las mezclas, registrar el espectro de cada una de ellas por la técnica de *disolución*, para esto transferir con una pipeta Pasteur a la celda sellada de BaF₂ de espesor fijo y colocar ésta en el espectrofotómetro de infrarrojo para el análisis, tener cuidado que no queden burbujas y de lavar bien la celda antes de ser llenada nuevamente. Registrar el espectro de infrarrojo del tetracloruro de carbono.

Se te proporcionará una muestra problema con los tres componentes.

Diagrama de flujo del uso del sistema software:



El profesor enseñará el uso del programa Quant +, donde se aplican los siguientes parámetros:

Algoritmo:	PCR+	Absorbancia de trabajo:	Máxima: 1.91 A Mínima: Ninguna
Rango:	4000 a 450 cm^{-1}		
Intervalo:	2 cm^{-1}		
Tipo de Análisis :	Absorbancia	Numero de factores:	Máximo: 10 Mínimo: 4
Eliminación de ruido:	19		
Corrección de línea base:	Offset	Regiones blanco:	1390 a 1337 cm^{-1} , 816 a 450 cm^{-1}
Normalización:	Ninguna		

PREGUNTAS Y EJERCICIOS PREVIOS:

1. ¿Cuál es la ley de Lambert y Beer?
2. ¿En qué consiste la Ley de aditividades en un método espectrofotométrico?
3. Interpreta los espectros de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano publicados en la bibliografía.

EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

Tetracloruro de carbono	Propipeta	Papel para limpiar
Tolueno	Pipetas Pasteur con bulbo	Celdas selladas de BaF_2
Metilisobutilcetona	Pipetas volumétricas	Balanza analítica
Ciclohexano	Perillas # 3	Espectrofotómetro FTIR
Jeringa de plástico 5 mL	18 Matracas volumétricos de 10 mL	Software QUANT + Computadora

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GUÍA EXPERIMENTAL

1. Realizar al menos 18 mezclas con diversas concentraciones en por ciento en peso de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano.
2. Registrar el espectro de cada mezcla y la muestra problema con las siguientes condiciones: 20 scans, apodización fuerte, resolución 4 cm^{-1} , longitud de onda entre un rango de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$.
3. Construir el método de calibración por medio del software QUANT+ con los parámetros ya señalados.
4. Predecir la concentración de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano en la muestra problema.

CUESTIONARIO

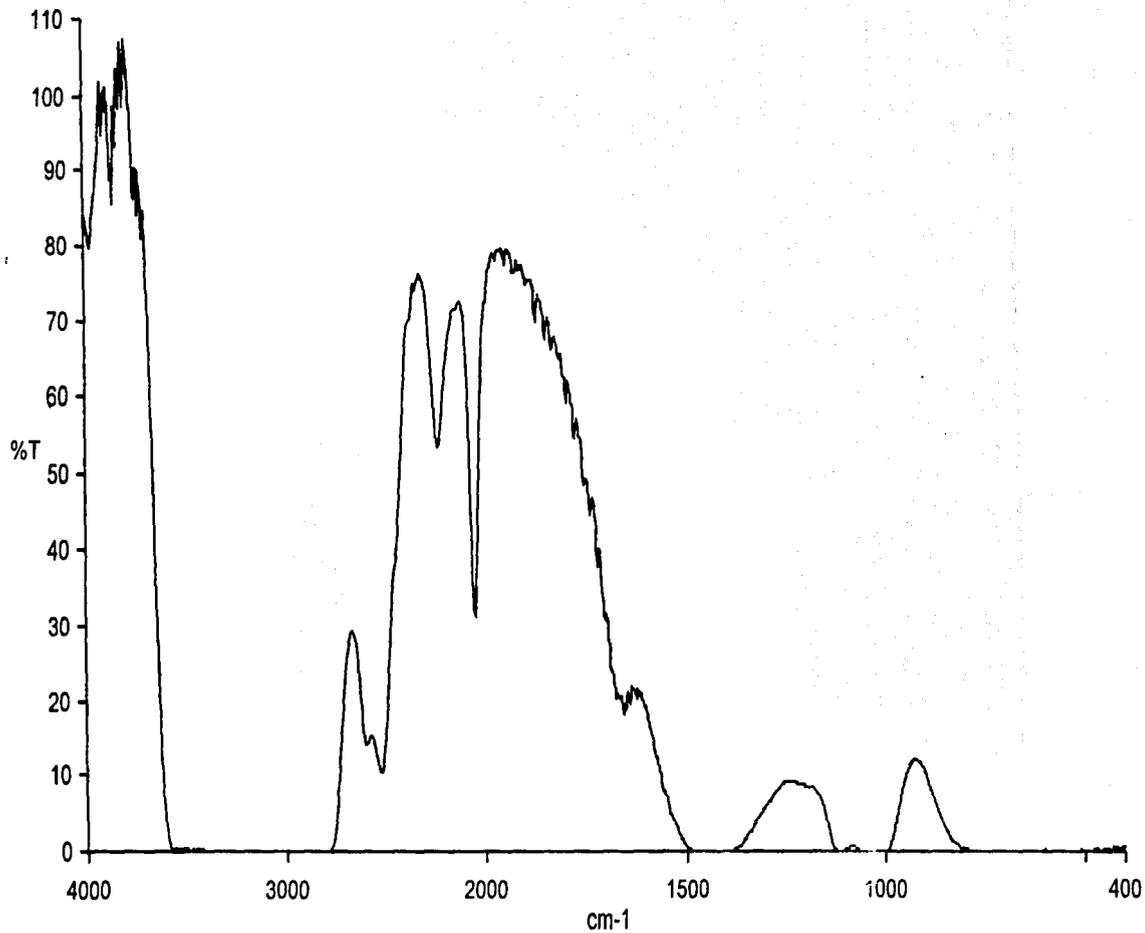
1. ¿Qué concentración de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano tienen tus mezclas?
2. ¿Cuál es la concentración de tolueno, metilisobutilcetona y ciclohexano en la muestra problema?
3. ¿Qué valores de varianza y por ciento de error se obtiene en el método?

8

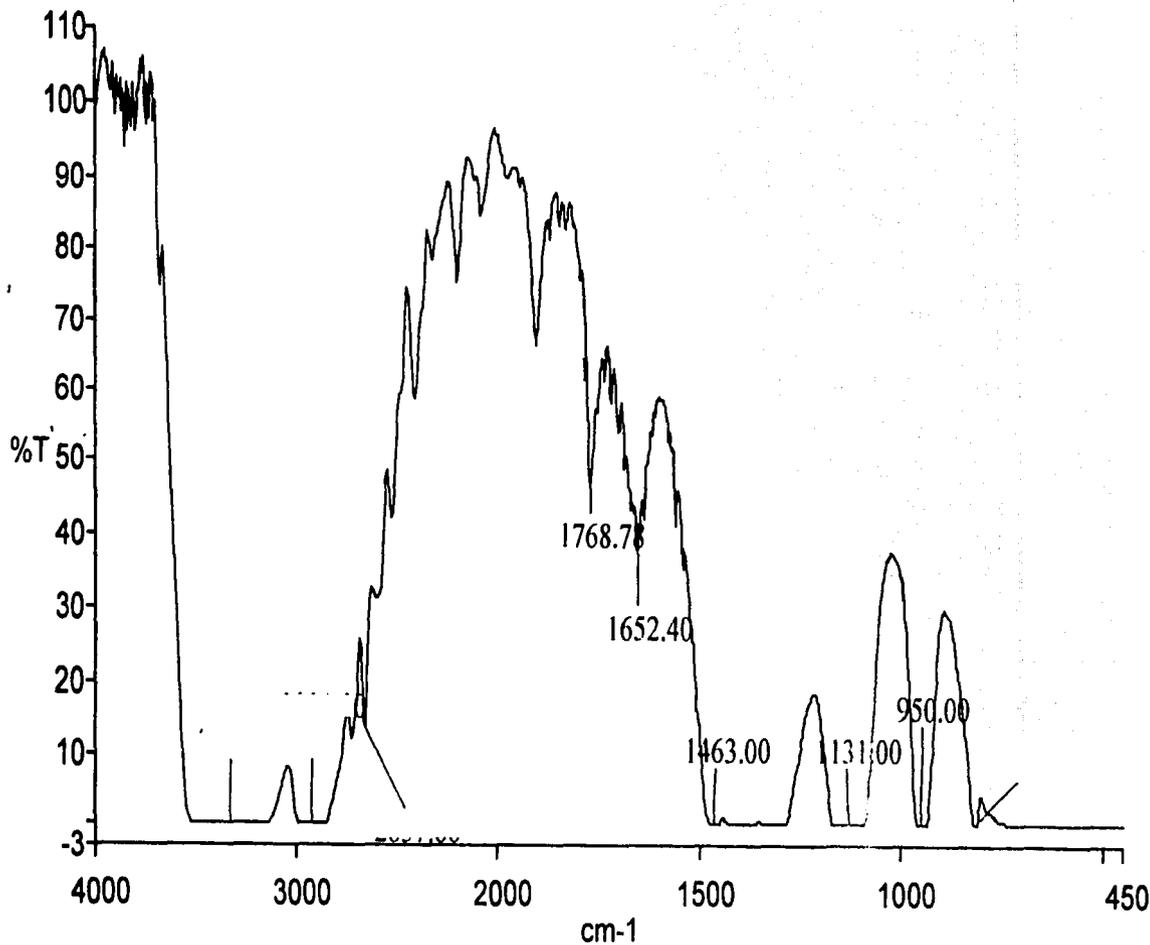
ANEXO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

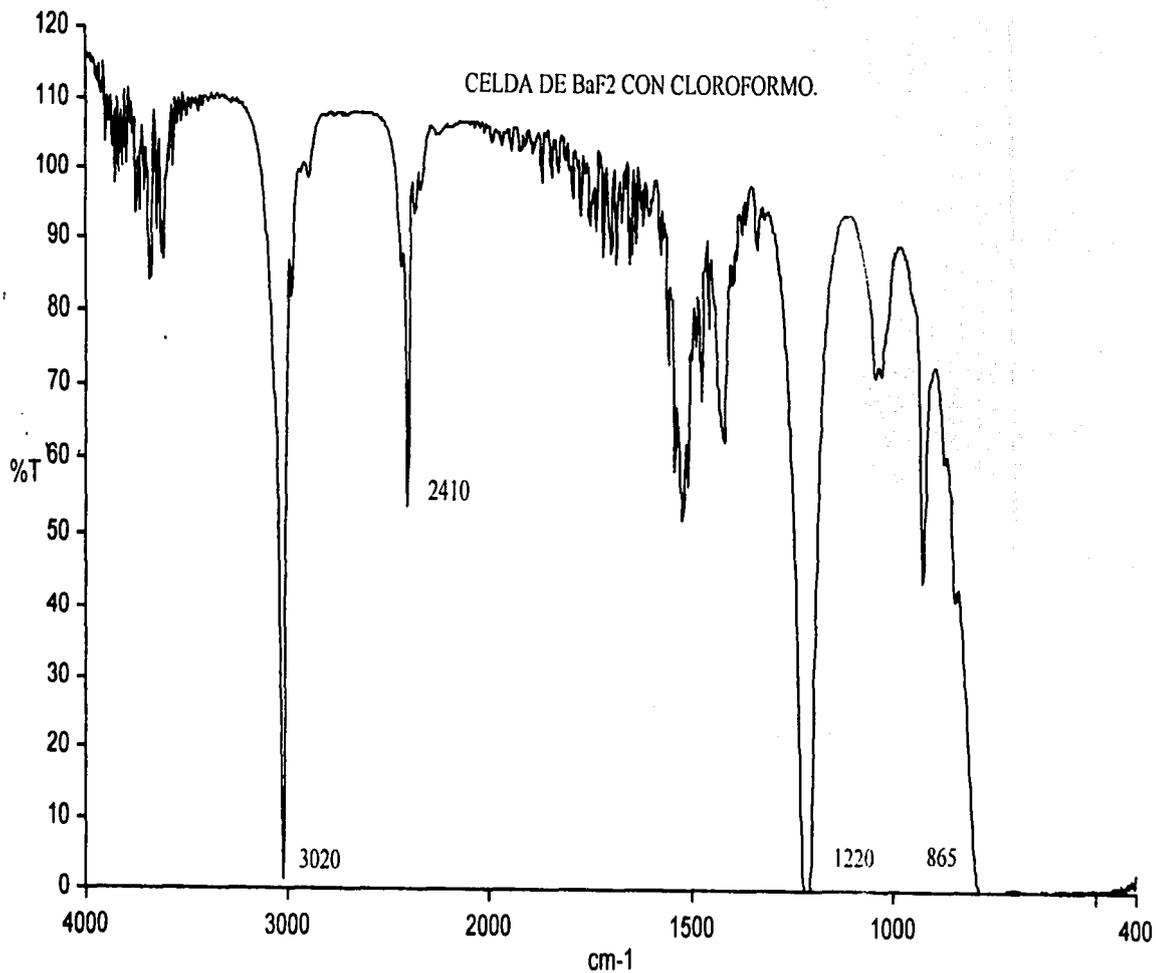
ESPECTRO DE ALCOHOL ETÍLICO



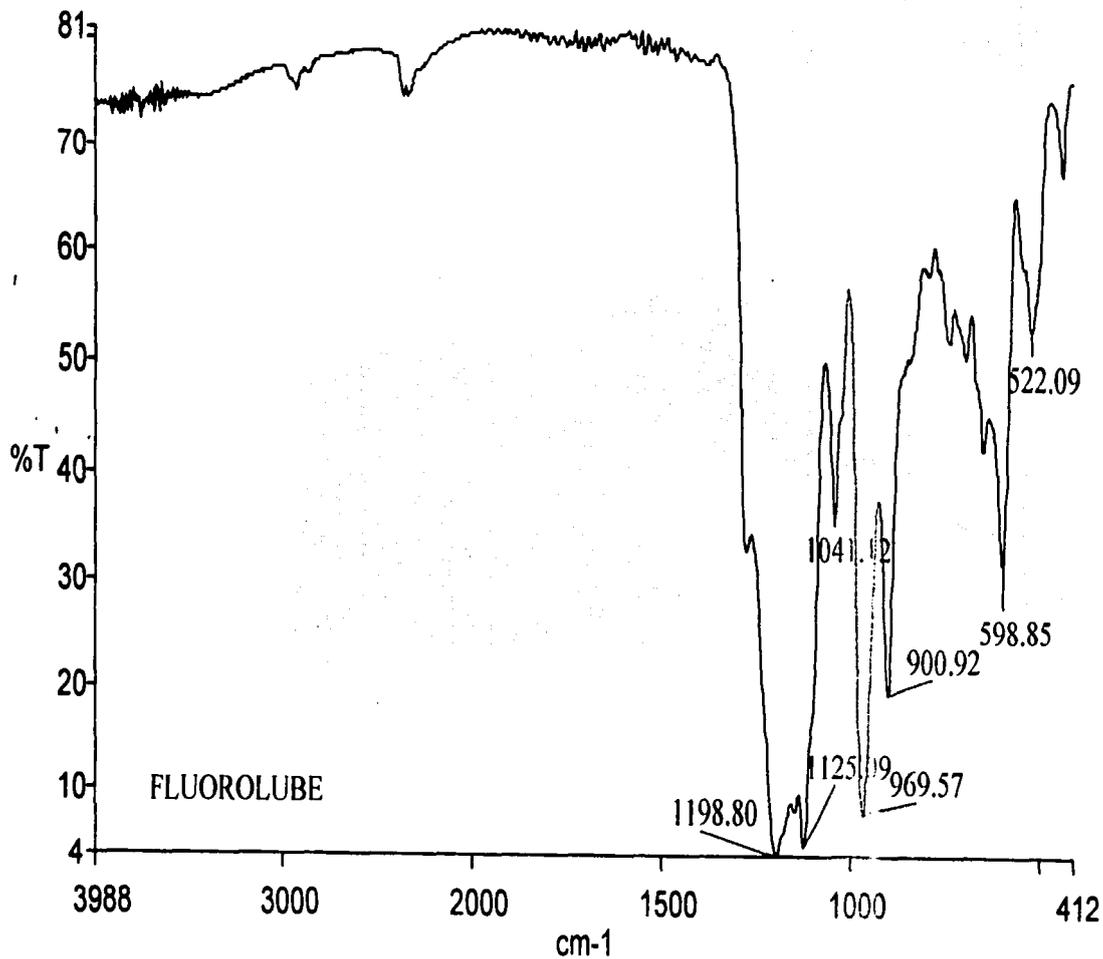
ESPECTRO DE ALCOHOL ISOPROPILICO



ESPECTRO DE CLOROFORMO

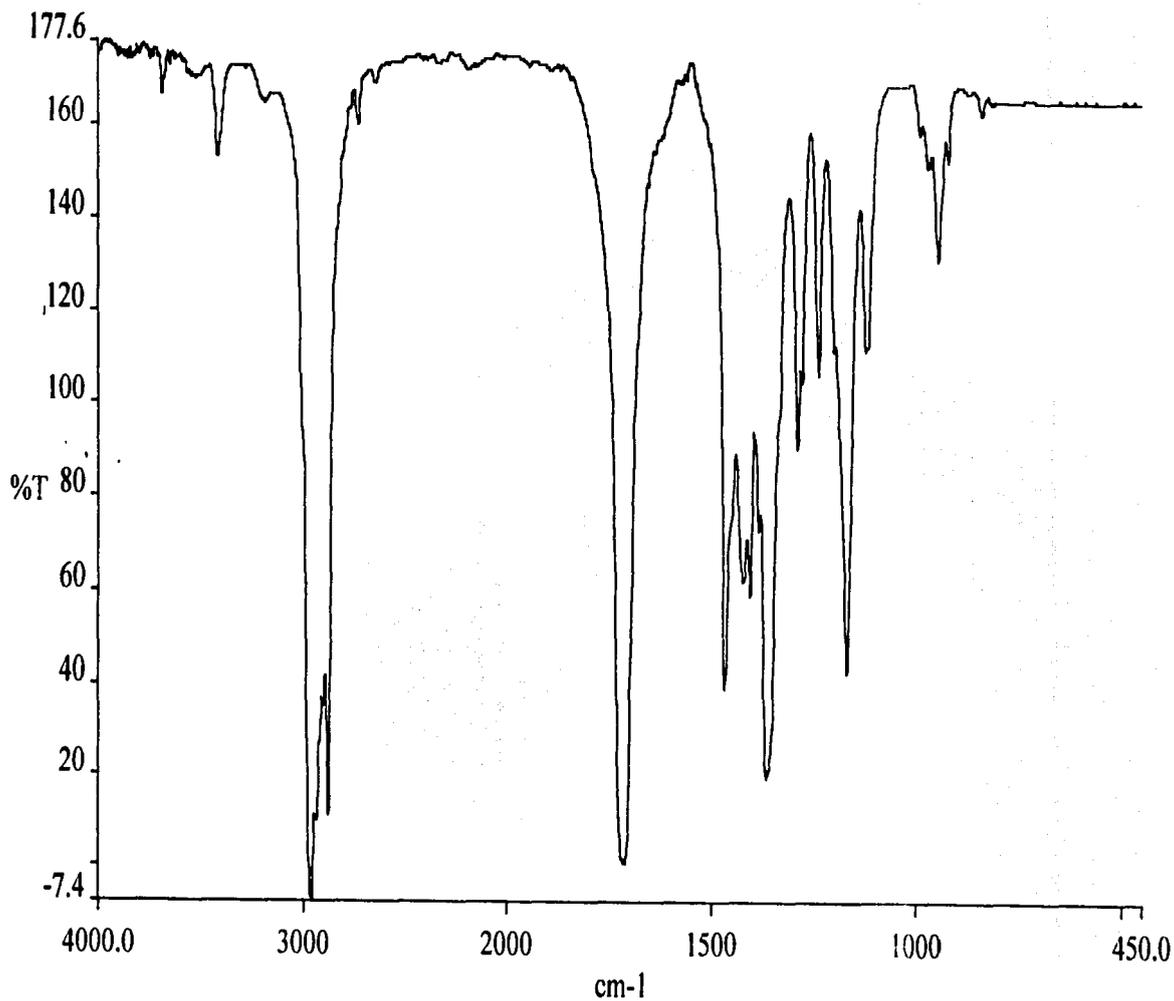


ESPECTRO DE FLUOROLUBE

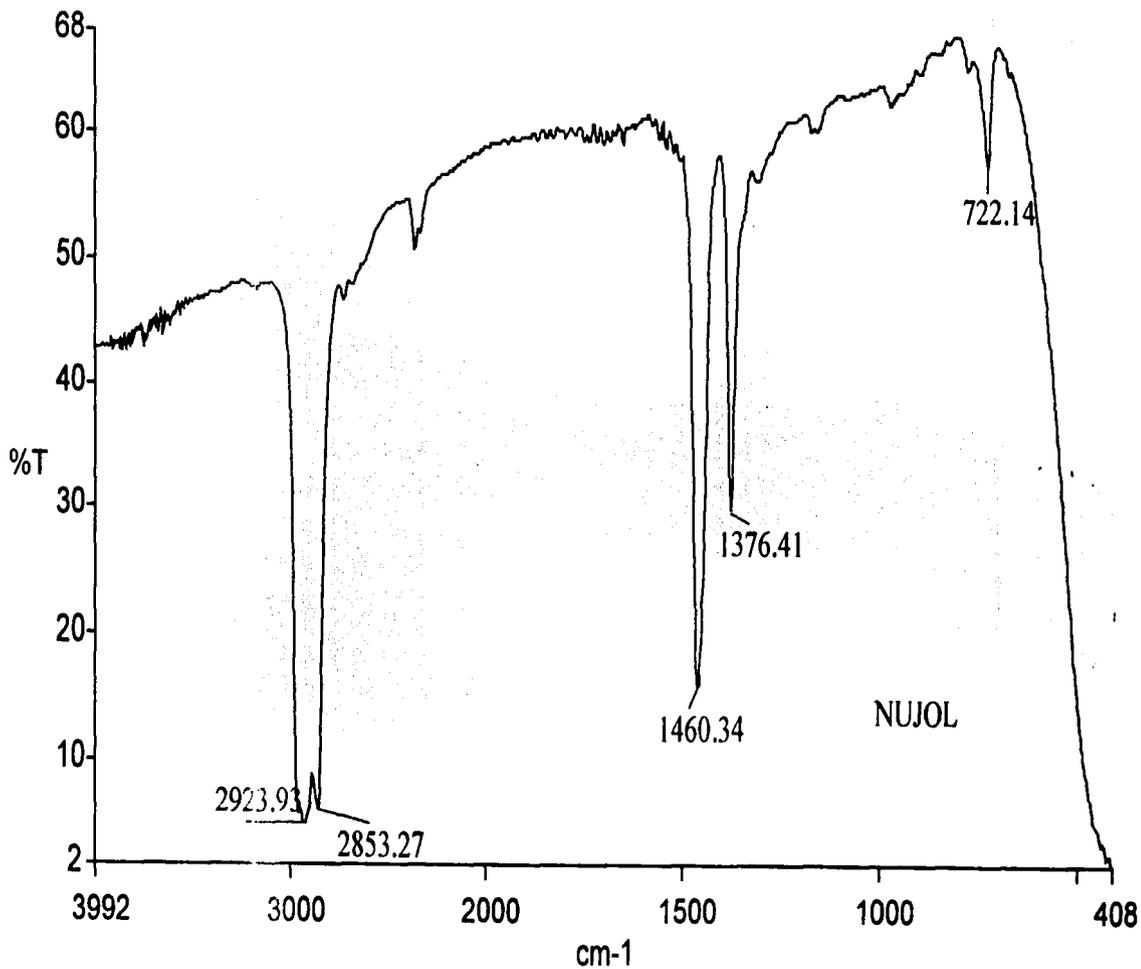


FLUOROLUBE

ESPECTRO DE METILISOBUTILCETONA



ESPECTRO DE NUJOL



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

1. Bonilla M. M., ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. Facultad de ciencias, UNAM. México 1978
2. Cano J. Zavalza, INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. Perkin Elmer. México. 1985
3. Cervera E., Mendoza S., TABLAS DE IR DE FRECUENCIAS DE ABSORCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES. Facultad de química, UNAM, Química Analítica Instrumental II.
4. Conley R. T., ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. Ed Alambra. España. 1979
5. Edward V. Thomas., A primer on Multivariante Calibration. Analytical Chemistry. 1994
6. Lora de la F. O. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS DE SULFAMETOXASOL Y TRIMETROPRIM POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRASFORMADA DE FOURIER. Facultad de Química, UNAM. Tesis. México 1998.
7. Martinez. S.R., DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL ACIDO ACETILSALICILICO EN MEDICAMENTOS POR UV-VISIBLE E INFRARROJO. Facultad de Química, UNAM, Tesis. México, 1997
8. Mendoza A. S., DETERMINACIÓN DEL BALANCE LIPOFÍLICO-HIDROFÍLICO EN TENSOACTIVOS ETOXILADOS POR

- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RESONANCIA MAGNÉTICA
PROTÓNICA.** Facultad de Química, UNAM. Tesis. México 1990
9. Miller. J.C., **ESTADÍSTICA PARA QUÍMICA ANALÍTICA.** Ed Addison-
Weslwy Iberoamericana. Wilmington, USA.
 10. Morcillo J., **APLICACIONES PRÁCTICAS DE ESPECTROSCOPIA
INFRARROJO.** Facultad de ciencias, Universidad de Madrid, España. 1962
 11. Morgan E., **CHEMOMETRICS: EXPERIMENTAL DESING.** Published on
behalf of ACOL. London, England. 1991
 12. Osland., **PRINCIPIES AND PRACTICES OF INFRARED SPECTROCOPY.**
 13. **Quant+ User's Guide.** Perkin Elmer. Enland. 1994
 14. **Quant+ User's Reference Manual..** Perkin Elmer. Enland. 1994
 15. Simon I., **RADIACIÓN INFRARROJA.** Ed. Reverté. España. 1968
 16. Skoog D. A. y otros, **ANÁLISIS INSTRUMENTAL.** Ed. Mc Graw Hill. Cuarta
edición. España. 1994
 17. Skoog D. y otros, **QUÍMICA ANALÍTICA.** Ed. Mc Graw Hill. España 1994
 18. Skoog, Holler. y otros, **PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.**
Quinta edición. Mc Graw Hill. España. 2001
 19. **The Merck Index. Twelfth ed.,** 1996
 20. Volker W., Wolfgang F. y otros. **INFRARED SPECTROSCOPY.** J. Chem.
Edu. (V 72) 10 oct 1995, pp 952-954
 21. Jan R.A. **POTASSIUM BROMIDE, disc infrared spectroscopy,** J. Chem.
Edu. (V 56) 11 nov 1979, pp 761
 22. Lon. J., y otros. **QUANTITATIVE ANÁLISIS BY FTIR.** J. Chem. Edu. (V 69)
8 agot 1992, pp A217.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**