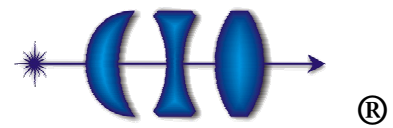




CIENCIA Y TECNOLOGIA



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A. C.

*“Fotodegradación de productos plásticos elaborados con
polietileno lineal de baja densidad”*

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
(Opción: Ingeniería Óptica)

PRESENTA:

M. C. y T. MA. ROSARIO GONZÁLEZ MOTA

Aguascalientes, Ags., Noviembre del 2008

DEDICATORIAS

A GUSTAVO:

Por todo lo que me ha dado

A EMILIANO Y A GUSTAVO

Por ser el motor de mi vida

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Al Centro de Investigaciones en Óptica A.C.

Al Dr. Juan José Soto Bernal

Al Dr. Claudio Frausto Reyes

A la Lic. Guillermina Muñiz

A mi familia

A mis amigos

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la culminación de mis estudios de posgrado.

A todos ustedes todo mi agradecimiento por su invaluable apoyo para cumplir uno de mis tantos sueños.

INDICE

Contenido	Pag.
DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE	iii
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	1
1.3 Justificación	2
1.4 Conceptos fundamentales	3
1.5 Objetivo principal	4
1.6 Objetivos particulares	4
1.7 Contenido	4
Referencias	5
CAPÍTULO II POLÍMEROS Y EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE	6
2.1 Polímeros	6
2.1.1 Polietileno	7
2.1.2 Polietileno lineal de baja densidad	7
2.1.3 Enlaces químicos de los polímeros	8
2.2 Exposición a la intemperie	9
2.2.1 Factores que influyen en la degradación de los plásticos por exposición a la intemperie	10
2.2.2 Degradación del polietileno por exposición a la intemperie	14
2.2.3 Absorbentes y estabilizadores: retardando la degradación de los polímeros por exposición a la intemperie	20
Referencias	21
CAPÍTULO III TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	24
3.1 Espectroscopia UV-Vis	24
3.1.1 Orbitales moleculares sigma y pi	25
3.1.2 Absorción de radiación UV-Visible	28
3.2 Espectroscopia Raman	32
3.2.1 Efecto Raman	33
3.2.2 Vibraciones moleculares	38

3.2.3 Aplicación de espectroscopia Raman a polímeros y plásticos	40
Referencias	41
CAPÍTULO IV COLORIMETRÍA	44
4.1 Color y composición	44
4.1.1 Teoría clásica del color	44
4.1.2 Teoría cuántica del color	45
4.2 Medición del color	47
4.2.1 Descripción del color	49
4.3 Espacios de color	50
4.3.1 Espacio de color CIELAB	52
4.3.2 Diferencias de color CIELAB	53
Referencias	54
CAPITULO V	
DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS	56
5.1 Desarrollo experimental	56
5.1.1 Descripción de muestras	56
5.1.2 Exposición a la intemperie	57
5.2 Técnicas de análisis	58
5.2.1 Espectroscopia UV-Visible	58
5.2.2 Sistema Raman	59
5.2.3 Colorimetría	59
5.2.4 Espectroscopia derivada	60
5.2.5 Análisis por componentes principales	61
Referencias	62
CAPÍTULO VI RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	64
6.1 Resultados de espectroscopia UV-Vis	65
6.1.1 Espectroscopia UV-Vis derivada	71
6.1.2 PCA de los espectros UV-Vis	78
6.2 Resultados de espectroscopia Raman	82
6.2.1 Espectroscopia Raman derivada	85
6.2.2 PCA de los espectros Raman	86
6.3 Resultados de cambio de color	91

6.3.1	Coordenadas CIELAB de las muestras a la intemperie	92
6.3.2	Diferencias de color CIELAB	95
6.4	Correlación absorbancia $-\Delta E^*$ de las muestras color naranja	99
	Referencias	101
CAPÍTULO VII CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO		105
7.1	Conclusiones	105
7.1.1	Conclusiones de espectroscopia UV-Vis	105
7.1.2	Conclusiones de la espectroscopia Raman	106
7.1.3	Conclusiones del cambio de color	106
7.1.4	Conclusiones Generales	107
7.2	Trabajo futuro	107
APÉNDICE I CONCEPTOS FUNDAMENTALES		109
I.1	Introducción	109
I.2	Energía de la radiación	110
I.3	Ley de Beer-Lambert	111
I.4	Absorción de la radiación por los materiales	112
I.5	Reglas de selección para la absorción de la radiación	114
I.5.1	Principio de Franck-Condon	115
I.5.2	Regla de selección del spín	116
I.5.3	Regla de selección de la simetría	118
I.6	Diagrama de energía	119
I.7	Reacciones fotoquímicas involucradas en la degradación del polietileno por exposición al medio ambiente	122
	Referencias	124

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Representación de la cadena del polietileno	2
Fig. 2.1	Diferentes representaciones del PE.	7
Fig. 2.2	Molécula del LLDPE	8
Fig. 2.3	Factores que influyen en el clima y en la estabilidad de los plásticos expuestos a la intemperie	12
Fig. 2.4	Mecanismo general de degradación de los polímeros	15
Fig. 2.5	Representación esquemática del proceso de degradación del LLDPE	17
Fig. 2.6	Formación de los grupos vinil terminal por reacción Norrish tipo II	17
Fig. 2.7	Formación de grupos trans-vinileno por	

reacción bimolecular	18
Fig. 2.8 Formación de cetonas y ácidos carboxílicos por reacción bimolecular de los hidroperóxidos	18
Fig. 2.9 Reacciones Norrish tipo I y II de los grupos carboxilos	19
Fig. 2.10. Rompimiento del enlace C-C α respecto al carbonilo	19
Fig. 3.1 Espectro electromagnético	25
Fig. 3.2 Formación de los orbitales moleculares	26
Fig. 3.3 Orbitales moleculares σ	26
Fig. 3.4 Orbitales moleculares π	27
Fig. 3.5 Diagrama de energía de una molécula con doble enlace	27
Fig. 3.6 Transiciones electrónicas en orden creciente de energía	28
Fig. 3.7. Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en el enlace C - C	29
Fig. 3.8. Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ en los haluros	30
Fig. 3.9. Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en enlaces dobles	30
Fig. 3.10. Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en los grupos carbonilo	31
Fig. 3.11 Bandas de absorción de las diferentes transiciones Electrónicas	33
Fig. 3.12 Diagrama de niveles de energía de la dispersión Raman; dispersión Stokes y dispersión anti-Stokes	34
Fig. 3.13 Modos vibracionales de estiramiento y deformación de las moléculas.	38
Fig. 4.1 Concepto de espacio de color	50
Fig. 4.2 Espacio de color CIELAB	53
Fig. 5.1 Muestras de LLDPE antes de ser expuestas al medio ambiente.	57
Fig. 5.2 Esquema de la exposición a la intemperie de las muestras	58
Fig. 6.1 a). Espectros UV-Vis de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.	68
Fig. 6.1 b). Espectros UV-Vis de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.	68
Fig. 6.1 c) Espectros UV-Vis de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.	69
Fig. 6.1 d) Espectros UV-Vis de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	69
Fig. 6.2. Corrimiento hipocrómico de la absorbancia de la muestras color naranja expuesta a la intemperie a λ_{\max} de 462 nm con respecto al tiempo de exposición a la intemperie.	70
Fig. 6.3. Corrimiento hipsocrómico de la banda máxima de absorción, λ_{\max} , del pigmento naranja con respecto al tiempo de exposición a la intemperie	70
Fig. 6.4 a) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.	73

Fig. 6.4 b) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.	74
Fig. 6.4 c) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.	74
Fig. 6.4 d). Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	75
Fig. 6.5 a). Razón de las bandas de absorción de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.	75
Fig. 6.5 b). Razón de las bandas de absorción de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.	76
Fig. 6.5 c). Razón de las bandas de absorción de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.	76
Fig. 6.5 d). Razón de las bandas de absorción de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.	77
Fig. 6.6 a). Cuantificación del pigmento naranja: Razón de λ_{\max} con la línea base.	77
Fig. 6.6 b). Cuantificación del pigmento naranja: pigmento degradado (%).	78
Fig. 6.7 a). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras sin color expuestas a la intemperie.	79
Fig. 6.7 b). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color naranja expuestas a la intemperie.	80
Fig. 6.7 c). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color azul expuestas a la intemperie.	80
Fig. 6.7 d). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color negro expuestas a la intemperie.	81
Fig. 6.8 a). Espectro Raman de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.	83
Fig. 6.8 b). Espectro Raman de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.	84
Fig. 6.8 c). Espectro Raman de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.	84
Fig. 6.8 d). Espectro Raman de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	85
Fig. 6.9 a). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.	87
Fig. 6.9 b). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.	87
Fig. 6.9 c). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.	88

Fig. 6.9 d). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	88
Fig. 6.10 a). PCA de los espectros Raman de las muestras sin color expuestas a la intemperie.	89
Fig. 6.10 b). PCA de los espectros Raman de las muestras color naranja expuestas a la intemperie.	90
Fig. 6.10 c). PCA de los espectros Raman de las muestras color azul expuestas a la intemperie.	90
Fig. 6.10 d). PCA de los espectros Raman de las muestras color negro expuestas a la intemperie.	91
Fig. 6.11 a). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.	93
Fig. 6.11 b). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.	93
Fig. 6.11 c). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.	94
Fig. 6.11 d). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	94
Fig. 6.12 a). Diferencias en claridad, ΔL^* , de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	96
Fig. 6.12 b). Diferencias de color Δa^* de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	97
Fig. 6.12 c). Diferencias de Color Δb^* de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.	97
Fig. 6.13. Variación de ΔE^* de las muestras sin exponer y expuestas a la intemperie sin color y de color naranja, azul y negro.	98
Fig. 6.14. Apariencia de las muestras expuestas a la intemperie, al final del experimento.	98
Fig. 6.15. Apariencia de las muestras color naranja al final del experimento	99
Fig. 6.16 Correlación entre ΔE^* y la absorbancia de las muestras color naranja	100
Fig. I.1 Onda electromagnética formada por un campo eléctrico y un magnético mutuamente perpendiculares	109
Fig. I.2 Ilustración de los estados singletes y tripletes	117
Fig. I.3 Diagrama de energía	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipo de estabilizadores de materiales poliméricos	20
--------------------------------------------------------------	----

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

El presente proyecto de investigación fue planteado en conjunto con la compañía Miraplástek S.A. de C.V. que es una empresa dedicada a la manufactura de productos de plástico entre los que se incluyen botes de basura, tanques dosificadores, tinacos, lanchas, tanques de almacenamiento para uso industrial y agrícola. El 90% de producción es manufacturada con polímero de polietileno y el 80% del total del polímero es polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

Un problema fundamental de la empresa es que sus productos se decoloran después de cierto tiempo de estar expuestos a la intemperie, lo que hace ver al producto muy usado o desgastado; esto sucede aun cuando la hoja técnica del polímero indica que es estable a la radiación ultravioleta. El tiempo que tarda el producto en degradarse no ha sido determinado ni el grado de degradación que experimenta: sí solo se degrada el color o también la matriz polimérica.

1.2. Antecedentes.

El polietileno es probablemente el polímero que más se utiliza en la vida diaria. Es el plástico más popular del mundo, es utilizado para elaborar bolsas de almacén, envases de champú, juguetes, tinacos, tanques de almacenamiento para uso industrial y agrícola, e incluso chalecos a prueba de balas. Es un material versátil con una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales: una molécula del polietileno es una cadena de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono, como se representa en la Fig. 1.1.

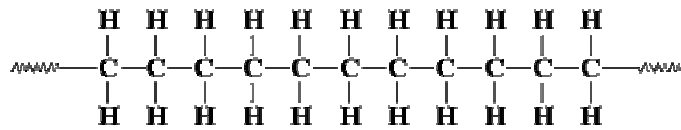


Fig. 1.1. Representación de una cadena de polietileno.

La banda máxima de absorción de radiación del etileno, el monómero a partir del cual se sintetiza el polietileno, con un sólo enlace doble, se presenta alrededor de 180 nm. El polietileno puro, cuya naturaleza es similar a la de los alcanos, absorbe en la región del ultravioleta lejano (alrededor de 135 nm), lo que indica que es estable al ser expuesto a la radiación solar y que la causa de la degradación de los productos plásticos elaborados con polietileno se debe a las impurezas presentes en el material polimérico, como pueden ser residuos de catalizadores de la polimerización, aditivos y pigmentos entre otros [1].

Los pigmentos son utilizados para darle la parte estética a los productos, aunque en ocasiones son los causantes de la degradación del producto. Desde el punto de vista de la química, los pigmentos y colorantes orgánicos están constituidos por enlaces dobles conjugados que absorben fuertemente en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético.

1.3. Justificación

La calidad de un producto plástico que es expuesto a la intemperie es de suma importancia ya que define la presentación del producto después de un tiempo de uso. Uno de los efectos visuales más notables de la degradación por efectos de la radiación solar es el cambio de color.

En ocasiones el material polimérico experimenta degradación ocasionando diversos efectos en el producto polimérico, estos cambios no son siempre visualmente perceptibles; un cambio en la disminución del peso molecular, puede provocar una disminución en las propiedades físicas, como son esfuerzo tensil, tenacidad o elasticidad.

Otro factor de degradación de un producto polimérico son los pigmentos o colorantes, utilizados para darle color al producto, ya que estos tienen la característica de absorber en la región del espectro visible, lo que los hace mas sensibles a la degradación por efectos de la radiación solar.

El conocer el tiempo que tarda en degradarse el color del producto y el polímero en sí, permitirá proponer soluciones acorde a las necesidades para mejorar la calidad del producto polimérico.

1.4. Conceptos Fundamentales

La degradación fotoquímica, los cambios derivados de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, es originada de los cambios químicos que sufren los materiales cuando absorben una gran cantidad de energía radiante. Los principios generales concernientes a la absorción de la energía electromagnética son: los enlaces sencillos en moléculas orgánicas absorben poca o nada de energía en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético; los enlaces dobles aislados en moléculas orgánicas no absorben en la región visible pero pueden absorber en la región ultravioleta del espectro electromagnético; enlaces dobles conjugados en moléculas orgánicas absorben fuertemente en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético; los compuestos inorgánicos absorben fuertemente en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético [1]. Los principales productos de la fotodegradación son los grupos insaturados, entre los que se encuentran los vinilos y los grupos carboxílicos [2]. Para evaluar los efectos de la intemperie en las muestras expuestas, se utilizó la espectroscopia UV-Vis y Raman para determinar la formación de grupos insaturados y la colorimetria para evaluar la degradación superficial como cambio de color.

1.5. Objetivo Principal

El objetivo principal del presente trabajo es exponer a la intemperie muestras de LLDPE con color y sin color para determinar el tiempo que tarda en degradarse el color del material y sí en este tiempo la estructura molecular del material polimérico es alterada.

1.6. Objetivo Particulares

- 1.6.1.** Identificar, por medio de espectroscopia UV-Vis y Raman, los productos de degradación que se forman durante la exposición a la intemperie del material polimérico.
- 1.6.2.** Cuantificar el cambio de color de las muestras expuestas a la intemperie y el porcentaje de pigmento degradado.
- 1.6.3.** Determinar si el pigmento utilizado para darle color al LLDPE influye en la estabilidad a la intemperie del polímero.
- 1.6.4.** Determinar que pigmento experimenta degradación.
- 1.6.5.** Cuantificar

1.7. Contenido

El presente trabajo esta integrado por siete capítulos, los cuales se distribuye de la siguiente forma:

En el capítulo I se describe el protocolo de proyecto de investigación.

El capítulo II trata sobre los polímeros en general y del polietileno lineal de baja densidad en particular, y se describen los principales factores que influyen en la estabilidad de los materiales cuando son expuestos a la intemperie.

En el capítulo III se describen la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y Raman, las cuales son utilizadas para evaluar los efectos de la intemperie en las muestras expuestas de LLDPE.

El capítulo IV se habla sobre la teoría del color y la colorimetría como una técnica utilizada para la medición del color.

En el capítulo V se describen el tipo de muestras analizadas, las condiciones de exposición a la intemperie y las técnicas analíticas utilizadas durante el desarrollo del presente trabajo.

En el capítulo VI se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras de LLDPE expuestas a la intemperie.

Las conclusiones y el trabajo futuro son relatados en el capítulo VII

En el apéndice I se describe la interacción radiación-materia y todos los procesos físicos y químicos que esto involucra.

REFERENCIAS

- [1] D. Coyle, John. Introduction to Organic Photochemistry. Great Britain: John Wiley and Sons, 1991.
- [2] L. C. Mendes, E. S. Rufino, Filipe O. C. De Paula, A. C. Torres Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 371-383.
- [3] ASTM D 1435-99 Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics

CAPÍTULO II

POLÍMEROS Y EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE

En este capítulo se describen las propiedades de los polímeros en general y del polietileno en particular. Además se habla sobre los parámetros que afectan su estabilidad cuando son expuestos a la intemperie, de las reacciones químicas que pueden desarrollar cuando no son estables a la intemperie y de los aditivos que pueden ser utilizados para retardar su degradación.

2.1. Polímeros

Los polímeros son cadenas largas de moléculas formadas por un gran número de pequeñas unidades de estructura idéntica. Algunos polímeros son de origen natural, como la celulosa, seda y proteínas, y otros son de origen sintético, como el nylon, poliestireno y polietileno [1].

Los polímeros se clasifican en dos grandes grupos: termofijos y termoplásticos [2]. Los polímeros termoplásticos, conocidos comúnmente como plásticos, son polímeros lineales o ramificados, que funden cuando se eleva su temperatura y fluyen como líquidos viscosos. Estos polímeros pueden ser moldeados en, prácticamente, cualquier forma usando procesos como moldeo por inyección, extrusión o rotomoldeo. Dentro de los termoplásticos se encuentran las poliolefinas (polietileno, PE, y polipropileno, PP,), el poliestireno, PS, y el policloruro de vinilo, PVC, entre otros. Los polímeros termofijos son, normalmente, materiales rígidos con cadenas poliméricas entrecruzadas, por lo cual su movimiento es limitado. Al elevarse su temperatura no se funden sólo se degradan. [3].

2.1.1. Polietileno

El polietileno (PE) cuya fórmula química es $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3)$ es uno de los polímeros comerciales más importantes del mundo, [4]. En la Fig. 2.1 se muestran diferentes representaciones esquemáticas de la molécula de PE.

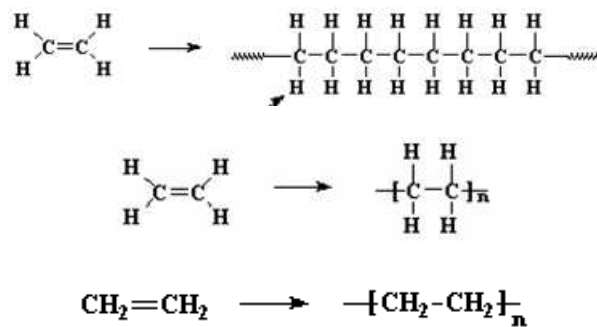


Fig. 2.1. Diferentes representaciones del PE.

Existen diferentes clases de PE: el polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal o de alta densidad (HDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con pocas ramificaciones de cadenas cortas, ver Fig. 2. 2. El HDPE es más resistente que el LDPE, pero este es más económico y fácil de sintetizar. Las propiedades físicas del LLDPE son mejores que las del LDPE.

2.1.2. Polietileno lineal de baja densidad

El polímero utilizado para desarrollar el presente trabajo es el LLDPE, que es un copolímero del etileno con un monómero lineal olefínico. El LLDPE comercial normalmente contiene de 8 a 12 % de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, su densidad varía entre 0.900 y 0.945 g/cm^3 [5].

El LLDPE es un polietileno substancialmente lineal, ver Fig. 2. 2, idóneo para aplicaciones al medio ambiente porque en su cadena polimérica presenta menos cantidad de carbonos terciarios que el LDPE, lo que le otorga más resistencia a la radiación ultravioleta

y al ataque de agentes químicos. Sus propiedades tensiles, al impacto y la resistencia al estrés ambiental también son mejores que el LDPE [6,7].

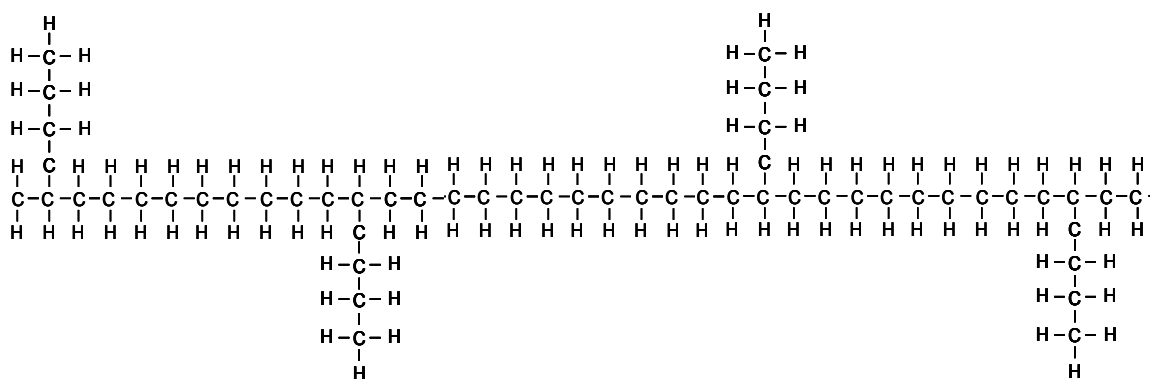


Fig. 2.2. Molécula del LLDPE.

2.1.3. Enlaces Químicos de los Polímeros

Las propiedades físicas y químicas de los materiales son fuertemente influenciadas por los enlaces interatómicos y estos por los electrones de valencia. Existen dos clases de enlaces: los enlaces primarios y los enlaces secundarios [8,9].

Los enlaces primarios ó covalentes se forman cuando uno o mas pares de electrones de valencia son compartidos entre dos átomos, lo que origina un apareamiento de electrones en orbitales localizados y la concentración de la carga negativa entre los núcleos positivos. El enlace predominante en las moléculas orgánicas, incluyendo los polímeros es el enlace covalente; estos compuestos generalmente no son muy densos por que están formados por algunos de los átomos más ligeros de la tabla periódica. Los enlaces covalentes, se da en ciertos ángulos y son caracterizados por la energía de disociación y por la longitud de enlace. La fuerza de los enlaces primarios es del orden de 300 a 500 kJ/mol [10,11].

Los materiales orgánicos son los únicos materiales en los cuales los enlaces secundarios son de suma importancia, no obstante que son más débiles en un orden de magnitud que los enlaces primarios. Los enlaces secundarios son las fuerzas que mantienen

unidas las moléculas, determinan la cantidad de calor absorbido antes de fundirse, influyen sobre la temperatura de fusión y determinan en gran parte la interacción del polímero con gases y líquidos. Los enlaces secundarios de mayor importancia se describen a continuación:

- a) **Puente de Hidrógeno.** Es uno de los enlaces secundarios más fuertes. Es el resultado de una interacción de cargas, el más conocido es el que se forma en el grupo hidroxilo (-OH), aunque también ocurre entre grupos C=O y H; puede además formarse entre dos grupos de una misma molécula o de diferentes moléculas [11]. La fuerza de los enlaces de hidrógeno es del orden de 40 kJ/mol [12].
- b) **Enlace Dipolo-Dipolo.** Cuando diferentes átomos en una misma molécula tienen carga eléctrica opuesta e igual, se dice que la molécula es polar o que tiene un momento dipolar. A distancias moleculares, la separación de cargas es muy significativa y ocasiona una red intermolecular de fuerzas de atracción. La magnitud de la energía de interacción depende de la alineación de los dipolos. La fuerza del dipolo tiene un valor aproximado de la mitad de la fuerza del enlace de hidrógeno. Un ejemplo de atracción dipolo-dipolo es el que se da en el poliacrilonitrilo debido a la polaridad del grupo nitrilo (CN) [11].

Los enlaces químicos primarios presentes en moléculas orgánicas, por ejemplo polietileno y polipropileno, absorben muy poca o nada de energía en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético; enlaces dobles aislados en moléculas orgánicas no absorben en la región visible, pero pueden absorber en la región ultravioleta; enlaces dobles conjugados en moléculas orgánicas, presentes en la mayoría de los pigmentos y los compuestos orgánicos pueden absorber en la región visible y ultravioleta del espectro. Esto se debe a que mientras más débil sea el enlace químico, menor la cantidad de energía que necesita para romperse. Existen enlaces que no absorben radiación electromagnética, sin embargo pueden ser involucrados en las reacciones químicas debido a que una vez roto un enlace químico, los fragmentos de radicales libres son altamente reactivos [12].

2.2. Exposición a la Intemperie

Uno de los principales problemas asociados con la utilización de los polímeros es su inestabilidad a la intemperie. Diferentes reacciones químicas son las responsables de esta inestabilidad, incluyendo rearrreglos de la estructura química, formación de productos de oxidación, entrecruzamiento y rompimiento de la cadena polimérica [13].

La intemperie es particularmente severa con los materiales orgánicos, por que combina los efectos fotofísicos y fotoquímicos de la radiación ultravioleta, UV, con los efectos del agua y los del oxígeno atmosférico, nuestra atmósfera es oxidante. Una definición común de intemperismo es: “el cambio indeseado producido por la exposición al medio ambiente” [14].

2.2.1. Factores que influyen en la degradación de los plásticos por exposición a la intemperie

La determinación de la estabilidad de los plásticos expuestos a la intemperie es una de las determinaciones más complejas, debido a que intervienen los diferentes factores que influyen en el clima, algunos de los cuales son mostrados en la Fig. 2.3 y descritos a continuación [13,15].

a) Radiación solar. Para aplicaciones prácticas en compuestos macromoleculares el sol es la fuente de energía más importante. La distribución espectral de la radiación solar depende de las condiciones atmosféricas, de la localización geográfica, de la estación del año y de la hora del día. La radiación solar en la superficie de la tierra contiene alrededor del 10% de radiación UV, cerca del 50 % de radiación visible y 40% de radiación IR.

La radiación UV es la principal causante de la degradación de los materiales expuestos al medio ambiente. En general, a mayor cantidad de longitudes de onda de radiación UV en la radiación solar, mayor degradación puede causar. Sólo una pequeña

cantidad de polímeros es capaz de absorber la radiación solar por abajo de los 250 nm; sin embargo, frecuentemente contienen impurezas que pueden absorber dicha radiación. Si ésta radiación tiene la energía necesaria, puede romper los enlaces químicos presentes en la matriz polimérica y causar su degradación. En muchos casos lo anterior explica la inestabilidad de los polímeros que, de acuerdo a su estructura molecular, deberían ser resistentes a la energía solar. El hecho de que un fotón absorbido pueda inducir una alteración química en la molécula del material depende principalmente de los procesos fotofísicos que ocurren después de la absorción. Los procesos fotofísicos involucrados en la fotodegradación del material incluyen la absorción de radiación electromagnética del material, primer paso necesario para la interacción de la luz con la materia; la excitación electrónica de las moléculas, que en algunos casos causa el rompimiento de los enlaces químicos, un efecto primario crítico de la radiación absorbida; y la desactivación por transiciones radiativas o no radiativas o por transferencia de energía a algún aceptor. Cuando el tiempo de vida de un estado excitado es suficientemente grande, pueden participar en varias transformaciones químicas [14]. La interacción de la radiación con la materia es tratada más ampliamente en el apéndice I del presente trabajo.

La degradación por acción de la radiación solar inicia en la parte externa del material continuando después hacia su interior, llevándose a cabo en la región cristalina y amorfa de los materiales expuestos, ya que dicha radiación puede penetrar en ambas regiones [12]. Se consideran factores de degradación del material la distribución promedio de energía ultravioleta de la fuente de luz, la absorción característica de los colorantes y la constitución química del polímero expuesto. Los colorantes y pigmentos son especialmente sensibles a las longitudes de onda que tienden a absorber. Los compuestos saturados con enlaces C-C, C-H, O-H y C-Cl absorben energía electromagnética por debajo de los 200 nm; los dobles enlaces conjugados y los grupos carbonilos tienen una absorción máxima entre 200 y 300 nm [16].

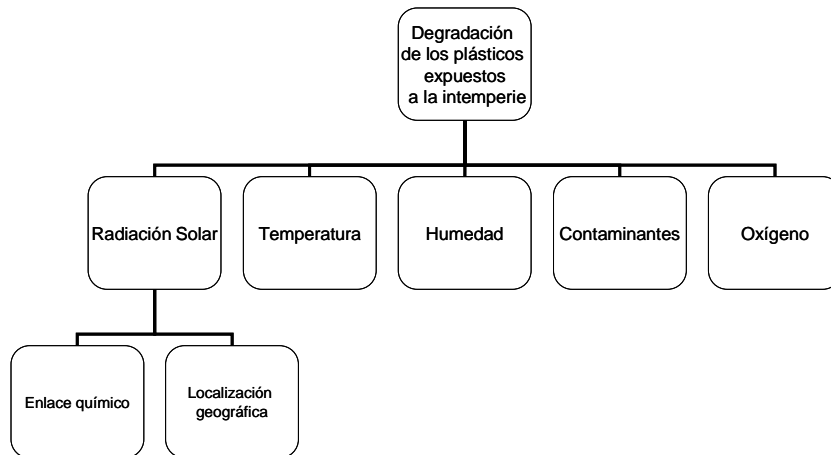


Fig. 2.3. Factores que influyen en el clima y en la estabilidad de los plásticos expuestos a la intemperie.

b) Intensidad de la radiación. La intensidad de radiación en cada longitud de onda (λ) que llega a la superficie de un material es determinada por el número de fotones asociados a cada λ de la radiación. El número de fotones incidentes absorbidos por un material que absorbe radiación en dicha λ , se incrementa conforme se incrementa la irradiancia. Sin embargo la dependencia de la velocidad de degradación con el nivel de irradiancia es compleja, varía con los diferentes materiales, tipos de estabilizadores presentes y longitud de onda de la radiación, por lo que raramente se tiene una relación lineal. A altas intensidades de radiación, el rendimiento cuántico de degradación, la cantidad de degradación por fotones absorbidos, será menor que a intensidades bajas. Como resultado de las altas concentraciones de radicales libres formados a altos niveles de irradiancia, ocurrirá una gran cantidad de recombinaciones y las reacciones con oxígeno y otras moléculas se reducirán. Esto significa que al incrementar al doble la irradiancia, no necesariamente se duplica la velocidad de degradación [17].

c) Temperatura. En todos los materiales, incluyendo los polímeros, la temperatura es equivalente a la cantidad de energía del movimiento de átomos y moléculas. La velocidad de las reacciones químicas se incrementa a temperaturas elevadas, y, por lo tanto, aceleran la degradación de los polímeros y de los pigmentos.

El efecto destructivo de la radiación se incrementa a temperaturas elevadas, principalmente por que se incrementa la velocidad de las reacciones secundarias. A altas temperaturas, la velocidad de difusión de oxígeno se incrementa y los fragmentos de radicales libres, formados a partir de los procesos fotoquímicos primarios, son separados con mayor facilidad. Además se llevan a cabo reacciones que no es posible que se realicen a bajas temperaturas.

Una regla generalizada sobre el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción es que esta se incrementa al doble si la temperatura se incrementa 10 °C. Sin embargo en la degradación fotoquímica esta relación no es observada, debido a que a una temperatura específica se realizan diferentes mecanismos de degradación. La absorción de la energía solar esta relacionada con el color, como ejemplo tenemos el blanco que absorbe menos del 20% de la energía incidente y el negro que absorbe cerca del 90%. Estas muestras bajo la misma radiación alcanzaran diferentes temperaturas de exposición, lo cual puede afectar la velocidad de degradación; aunado a esto tenemos que los polímeros tienen baja conductividad térmica, lo cual ocasiona que la temperatura en la superficie sea considerablemente mas alta que en el centro del material. Esto puede provocar un fatiga (tensión) física y un efecto en las reacciones químicas [16].

- d) Humedad.** La humedad, en combinación con la radiación electromagnética, tiene una contribución clave en la degradación de los materiales poliméricos. En forma condensada o como rocío, contribuye físicamente en la degradación del color, debido a las fuerzas que intervienen durante su absorción y desorción; además puede participar en las reacciones fotoquímicas.

La humedad participa en la degradación química actuando como solvente o transportador, por ejemplo podemos mencionar la lixiviación de algún aditivo o la transportación del oxígeno disuelto [17].

- e) Contaminantes atmosféricos.** Debido al actual incremento de la contaminación atmosférica, un nuevo tipo de degradación se esta desarrollando en los materiales poliméricos expuestos a la intemperie. Las acciones acumulativas de los contaminantes

atmosféricos afectan significativamente la estabilidad a la intemperie de los materiales poliméricos. Los contaminantes del aire como partículas suspendidas, dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (N_xO_y), hidrocarburos (HC) alifáticos y aromáticos, saturados o insaturados, y sus derivados halogenados y oxigenados, dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), oxígeno atómico y oxígeno en estado singlete, entre otros, causan degradación de los materiales poliméricos. La concentración de los contaminantes atmosféricos es muy importante en términos de la durabilidad de los materiales expuestos a la intemperie. Los efectos de los contaminantes atmosféricos en los materiales poliméricos van desde la degradación del color y la pérdida de brillo, hasta la pérdida de sus propiedades mecánicas. Es posible que los efectos de los contaminantes atmosféricos sean cada vez de mayor importancia y que en un futuro, los requerimientos de materiales más estables se incrementen [18,19].

2.2.2. Degradación del polietileno por exposición a la intemperie

En los últimos 50 años se han realizado numerosas investigaciones para elucidar el mecanismo de degradación de las poliolefinas por exposición a la intemperie. Esta degradación es causada por la sinergia de los factores mencionados en la sección anterior.

Por su constitución química, el PE es transparente a la radiación con λ menor a los 250 nm, sin embargo, su formulación comercial contiene impurezas como resultado del proceso de polimerización e incluso los pigmentos y aditivos forman parte de estas impurezas, que hacen que el polímero absorba radiación a una λ menor a los 250 nm. Si el polímero no es estabilizado, estas impurezas inician el proceso de degradación de la matriz polimérica por la absorción de la radiación UV [20].

El mecanismo de degradación de los polímeros es extremadamente complicado, puede ser iniciado por el oxígeno, la humedad o la tensión mecánica, e involucra simultáneamente la formación y descomposición de hidroperóxidos [21]. Al iniciar el proceso de fotooxidación del PE se promueve la formación de varios grupos funcionales

que son los productos de la oxidación, como son ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas y grupos vinílicos. La acumulación de estos grupos funcionales tiene dos efectos principales: el primero es que se convierten gradualmente en sensibilizadores, es decir, en los principales inductores de la fotooxidación; y el segundo es que originan un cambio en las propiedades físicas y químicas del material degradado[22].

El proceso de fotooxidación del polietileno se desarrolla por el mecanismo de cadena de radicales libres, ilustrado en la Fig. 2.4, el cual consta de cuatro pasos: iniciación, propagación, ramificación de cadena y terminación [23].

a) **Iniciación.** La iniciación de la degradación de los polímeros involucra la pérdida de un átomo de H de la cadena polimérica (representada como R.H en la Fig. 2.4), como resultado de la absorción de radiación electromagnética; originando un radical polimérico libre (R*) y un átomo de H con un electrón no apareado (H*).

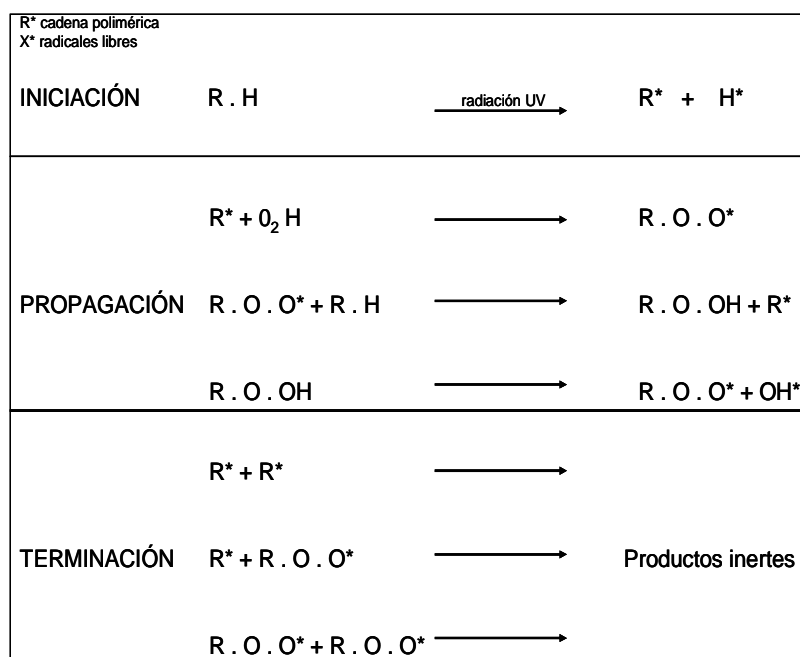


Fig. 2.4. Mecanismo general de degradación de los polímeros.

- b) Propagación.** La propagación de la degradación térmica involucra diversas reacciones; una de estas es cuando los radicales libres (R^*) reaccionan con el O_2 molecular para formar un radical peróxido (ROO^*) que puede remover un átomo de H de otra cadena polimérica para formar un hidroperóxido ($ROOH$) y así regenerar el radical libre (R^*). El radical hidroperóxido puede dividirse en dos nuevos radicales (RO^*) y (*OH), los cuales continuarán propagando la reacción a otras moléculas del polímero. Este proceso puede acelerarse dependiendo de la facilidad con que el H pueda ser removido de la cadena polimérica.
- c) Terminación.** La degradación térmica o fotooxidación se termina cuando los radicales libres reaccionan para formar productos inertes. Esto puede ocurrir naturalmente por la reacción entre sí de los radicales libres o puede inducirse con el uso de estabilizadores. La formación y descomposición de hidroperóxidos ($COOH$) son reacciones químicas claves en el mecanismo de fotooxidación del LLDPE. Estas reacciones pueden ser inducidas térmica o fotolíticamente. La descomposición de los hidroperóxidos produce varios fotoproductos como ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, grupos vinílicos, entre otros, los cuales son los principales grupos funcionales que se acumulan durante la degradación del PE como se observa en el esquema de la Fig. 2.5 [24, 25]. Las cetonas absorben la radiación más allá de los 300 nm y si ocurre una reacción subsecuente se convierten sobre todo en ácidos carboxílicos y en grupos vinílicos. Los ácidos carboxílicos se acumulan en la matriz polimérica durante la fotooxidación porque no experimentan otras reacciones. Los grupos vinílicos, vinilideno, terminal vinil y transvinileno, no absorben la radiación UV más allá de los 300 nm pero pueden reaccionar con radicales oxígeno en estado singlete generados fotoquímicamente en el PE y entonces son susceptibles al ataque por radicales libres. Durante la fotólisis la concentración de cetonas y de los grupos vinílicos se incrementa linealmente con el tiempo de exposición, de acuerdo a $A + Bt$; mientras los ácidos carboxílicos se acumulan de acuerdo a la expresión: $At + Bt^2$ [23].

La formación de los grupos vinil terminal se debe a la reacción Norrish tipo II de la cadena polimérica, cuyo esquema se muestra en la Fig. 2.6. La reacción Norrish tipo II

consiste en la captura intramolecular de un hidrógeno en posición γ por un grupo carbonilo excitado que produce un *birradical-1,4* como fotoproducto primario.

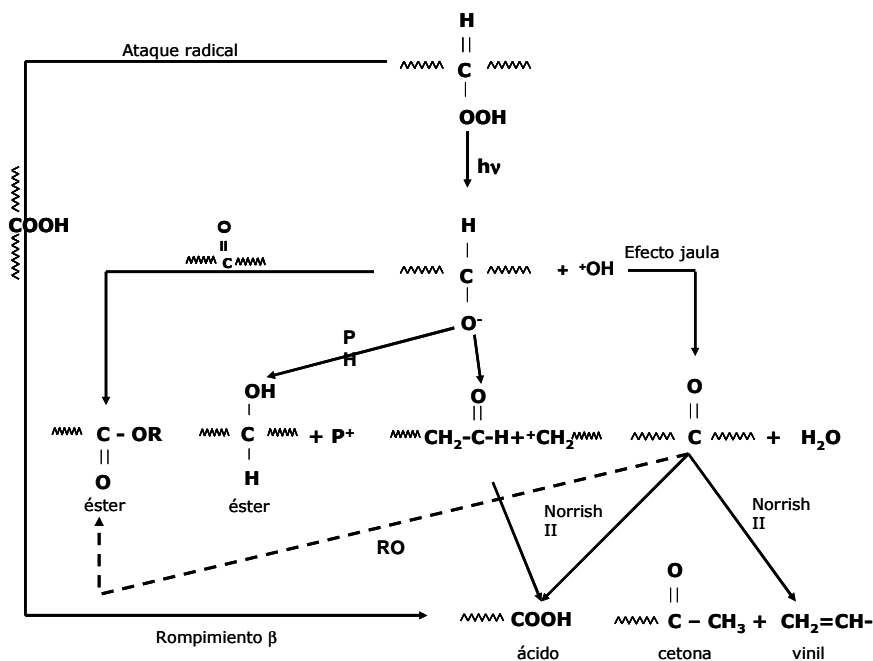


Fig. 2.5. Representación esquemática del proceso de degradación del LLDPE.

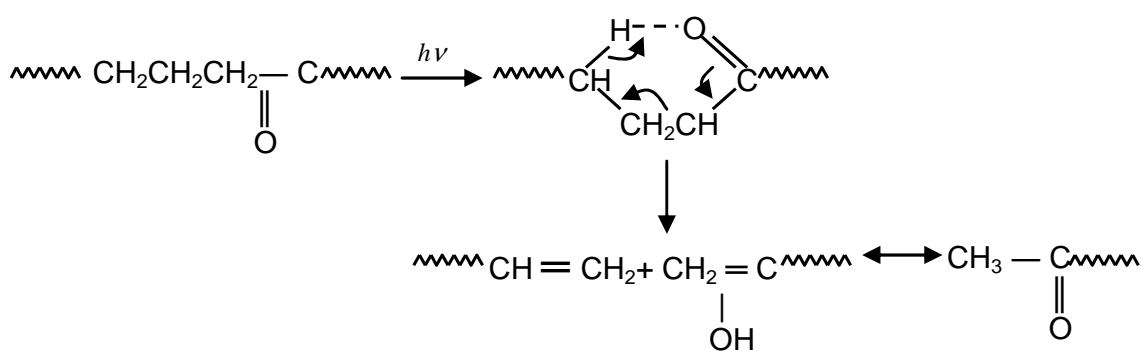


Fig. 2.6. Formación de los grupos vinil terminal por reacción Norrish tipo II.

La formación de grupos trans-vinileno se atribuye a la reacción bimolecular entre el grupo peróxido y un segmento de cadena polimérica, ver Fig. 2.7 [26].

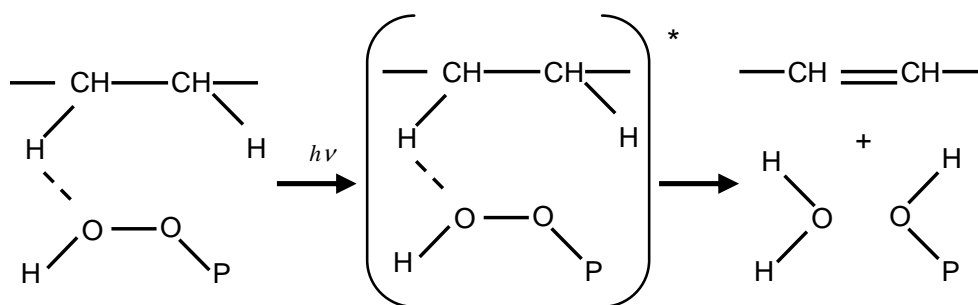


Fig.2. 7. Formación de grupos trans-vinileno por reacción bimolecular.

La formación de cetonas y ácidos carboxílicos es atribuida a la reacción bimolecular de la fotólisis de los hidroperóxidos formados durante la degradación del PE: el esquema de reacción se muestra en la Fig. 2.8 [26].

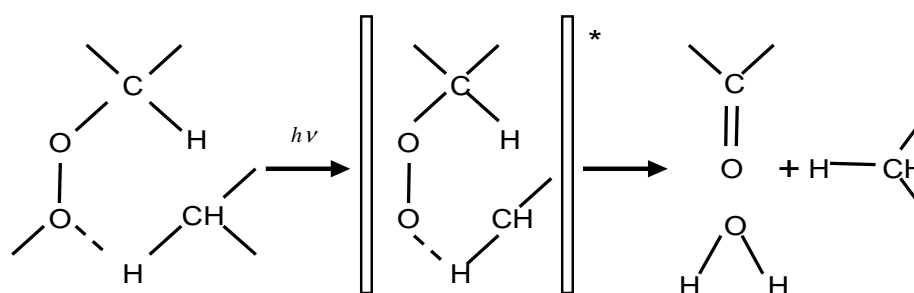


Fig. 2.8. Formación de cetonas y ácidos carboxílicos por reacción bimolecular de los hidroperóxidos.

A su vez, la presencia de pequeñas cantidades de cetonas y ácidos carboxílicos en la matriz polimérica del polietileno puede, también, ocasionar la degradación del polímero. Los grupos carboxílicos electrónicamente excitados pueden experimentar diferentes procesos químicos, en particular las reacciones de Norrish tipo I y II, ver Fig. 2.9.

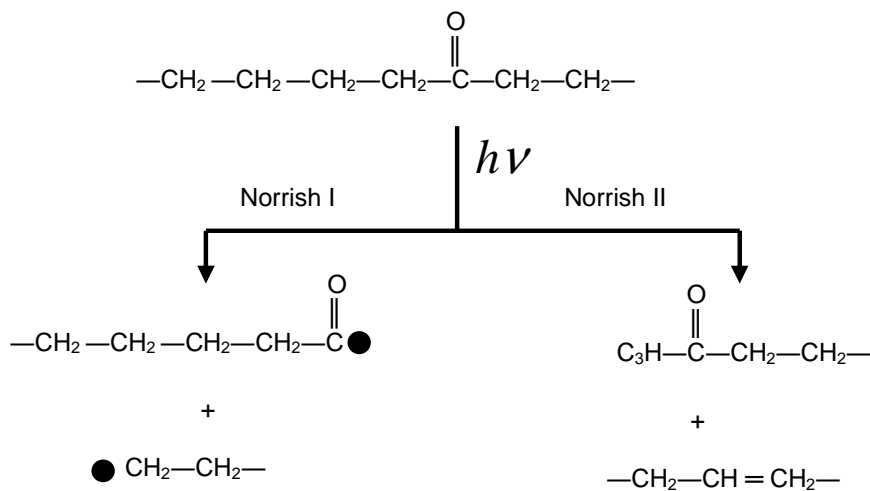


Fig. 2.9. Reacciones Norrish tipo I y II de los grupos carboxilos.

De acuerdo a la reacción de Norrish tipo I, el enlace C-C en la posición α respecto al carbonilo, se rompe. El radical cetílico resultante tiende a liberar monóxido de carbono, Fig. 2.10.

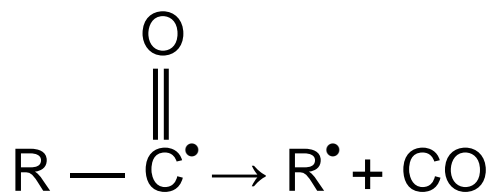


Fig. 2.10. Rompimiento del enlace C-C α respecto al carbonilo.

La reacción Norrish tipo II se refiere al rompimiento del enlace del C-C iniciado por la abstracción de un H en la posición γ con respecto al carbonilo [20].

La intemperie causa diferentes efectos en los materiales expuestos, cuyo grado de daño depende de las propiedades intrínsecas del material. Entre estos efectos se encuentran los siguientes:

- a) Pérdida de masa.
- b) Pérdida de las propiedades mecánicas.
- c) Cambio de color y propiedades ópticas.
- d) Cambios superficiales.
- e) Alteración del peso molecular.
- f) Alteración de la composición química de la superficie y del cuerpo del material.
- g) Cambio de la morfología y estructura de las capas superficiales.

2.2.3. Absorbedores y estabilizadores: retardando la degradación de los polímeros por exposición a la intemperie

Los estabilizadores son productos diseñados para inhibir o retardar la degradación del material y no para mejorar sus propiedades de estabilidad. La mejor forma de estabilizar a los polímeros es no permitir que la radiación sea absorbida por los grupos vulnerables a la radiación. La forma en que los polímeros absorben la radiación solar no es predecible ni constante, porque su absorción inicial depende de su composición y los productos de degradación contribuyen a la formación de más grupos cromóforos. En la exposición a la radiación UV, los materiales absorben energía de acuerdo a la concentración de grupos cromóforos presentes en ese momento; y esta concentración cambia durante el tiempo de exposición [23].

Acción	Medio
UV <i>screening</i>	Pigmentos, polvos metálicos, recubrimiento de la superficie
Absorción de UV	Absorbedores de UV
Desactivación de estados fotoexcitados	Extinguidores o desactivadores (quenchers) de estado excitados
Eliminación de radicales libres	Extinguidores o desactivadores de radicales libres
Eliminación de oxígeno en estado singlete	Extinguidores o desactivadores de oxígeno en estado singlete
Limitación de cambios oxidativos	Antioxidantes
Descomposición de peróxidos	Lactonas, aminas obstaculizadas (hindered)

Tabla 2.1. Estabilizadores de materiales poliméricos.

Existen diferentes tipos de estabilizadores, ver tabla 2.1, dependiendo del efecto de la radiación solar que se quiera eliminar. Cada tipo de material expuesto a la radiación UV (polímero, absorbedor de UV, desactivadores de estado excitados, compuestos de apantallamiento) absorbe energía pero cada uno de ellos disipa la energía absorbida de forma diferente [27]. Los desactivadores de estado excitados eliminan los radicales libres formados o desactivan los cromóforos fotoexcitados. Los absorbedores de UV son capaces de resistir la excitación y disipar la energía de tal manera que sea menos dañina para el polímero.

Los pigmentos actúan como compuestos de apantallamiento, reflejando una parte de la radiación, provocando que ésta viaje a través de las capas de la matriz más de una vez. Un compuestos de apantallamiento protege el interior del material, pero la energía radiante reflejada atrás de las capas de la superficie incrementa la velocidad de degradación. Los antioxidantes son los compuestos químicos que previenen la oxidación. El fotosensibilizador es un agente que absorbe luz y como consecuencia inicia una alteración fotofísica o fotoquímica en el sistema, aunque no es consumido. En el caso de iniciar una alteración química el fotosensibilizador funciona igual a un fotocatalizador (un ejemplo son las benzofenonas que catalizan la abstracción del hidrógeno en una reacción fotoquímica. Las benzofenonas son de los absorbedores de UV más exitosos) [23].

REFERENCIAS

- [1] Joel R. Fried, Polymer Science and Technology. 1ª ed. Prentice Hall, 1995.
- [2] N. G. McCrum, C. P. Buckley y C. B. Bucknall. Principles of Polymer Engineering. 2ª ed., Oxford University Press, 1997.
- [3] R. Y. Young y P.A. Novell. Introduction to Polymers. 2ª ed., Chapman & Hall 1997.
- [4] A. Torikai, S. Asada, y K. Fueki. Photodegradation of crosslinked polyethylene. Polym Photochem, 7, 1, 1986.
- [5] Olagoke Olabisi. Handbook of Thermoplastics. CRC Press 1997.

- [6] Ahmed A. Basfar, K. M. Idriss Ali, S.M. Mopti. UV Stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse applications. *Polym Degr. And Stab.* 82 (2003) 229.
- [7] Liberata Guadagno, Carlo Naddeo, Vittora Vittora, Giovanni Camino, Camillo Cagnani. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene. *Polym. Degr. and Stab.* 72 (2001) 175.
- [8] Warner Steven B. *Fiber Science*. Prentice Hall, 1995.
- [9] Samuel M. Allen y Edwin L. Thomas, *The structure of materials*, Wiley-MIT, 1999, pp 11.
- [10] Thornton Morrison Robert y Neilson Boyd Robert. *Química Orgánica*. 5ª ed., Addison Wesley Iberoamericana, 1990.
- [11] Billmeyer Fred W., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, USA, 1984.
- [12] Bresee Randall R, *General Effects of Ageing on Textiles*, JAIC 1996 Vol. 25, Num. 1, pp 39-48.
- [13] Agnès Rivaton, Jean Luc Gardette, Bènedicte Mailhot y Sandrine Morlat-Therlas, *Macromol. Symp.*, 225, 129, 2005.
- [14] D. Feldman. Polymer weathering: Photo-oxidation. *J. Polym. Environ.* 10 (2002) 163.
- [15] S. H. Hamid, M. B. Amin, "Lifetime predictions of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 1385.
- [16] S. Merkel Robert, *Textile Product Serviceability*, capítulo 11, Macmillan Publishing Company, USA, 1991
- [17] Henry K. Hardcastle, *Weathering experimenter's toolbox*, Atlas Weathering Services Group, 2002.
- [18] Anthony Davis, David Sims, *Weathering of Polymers*, Springer, 1983 pp 14-19.
- [19] Cornelia Vasile *Handbook of Polyolefins*, CRC Press, 2000 pp 414-415.
- [20] Wolfram Schnabel, *Polymers and Light, Fundamentals and technical applications*, 1ª ed. Wiley-VCH, 2007, pp 180.
- [21] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen y E. Fontan, *J. of Photochem. and photobiol. A: Chemistry.* 147 (2002) 213-224.
- [22] Xingzhou Hu. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene. *Polym. Degr. and Stab.* 55 (1997) 131

- [23] George Wypych, Handbook of Material Weathering, Third ed, ChemTec Publishing, 2003 pp 358
- [24] F. Gugumus. Contribution to the Photolysis of Hydroperoxides in Polyethylene. Polym. Degr. and Stab. 27 (1990) 19.
- [25] Adams Tidjani. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. Polym. Degr. and Stab. 68 (2000) 465.
- [26] L. C. Mendes, E. S. Rufino, Filipe O. C. de Paula, A. C. Torres Jr. Mechanical, Thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, Polym. Degr. and Stab. 79 (2003) 371.
- [27] Dr. R.E. King III. Introduction to Polymer Stabilization. America Chemical Society Meeting San Diego CA 2001

CAPITULO III

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

En este capítulo se describe los fundamentos teóricos de la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y la espectroscopia Raman, las cuales fueron utilizadas para caracterizar la degradación de las muestras de LLDPE expuestas a la intemperie.

3.1 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras moleculares. La técnica de espectroscopia UV-Vis es muy utilizada en el análisis cuantitativo, aunque en análisis cualitativo, en la determinación de estructuras, es superada por otras técnicas, como espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

La región espectral correspondiente al ultravioleta y visible va desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm (también denominada UV de vacío porque el O₂ absorbe en esta región justo por debajo de 200 nm), UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm, ver Fig. 3.1 del espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta y visible se caracteriza por ser absorbida por electrones de valencia de moléculas y átomos, los cuales son excitados a niveles de energía superiores. La absorción de la radiación electromagnética por los electrones de valencia se encuentra, generalmente, dentro de la región ultravioleta del espectro; esto significa que, comúnmente, la materia es opaca a la radiación en alguna parte de esta región. En el caso de los electrones que participan en enlaces dobles, las frecuencias de absorción características pueden extenderse en la región visible, originando el color en bastantes sustancias orgánicas, y en casos especiales en el infrarrojo cercano [1].

La complejidad del espectro electrónico de las moléculas se debe, en parte, a que aunado a las transiciones electrónicas ocurren simultáneamente transiciones vibracionales y

rotacionales. Una transición electrónica cambia la distribución de los electrones y el núcleo vibra como respuesta al nuevo campo de fuerza [2].

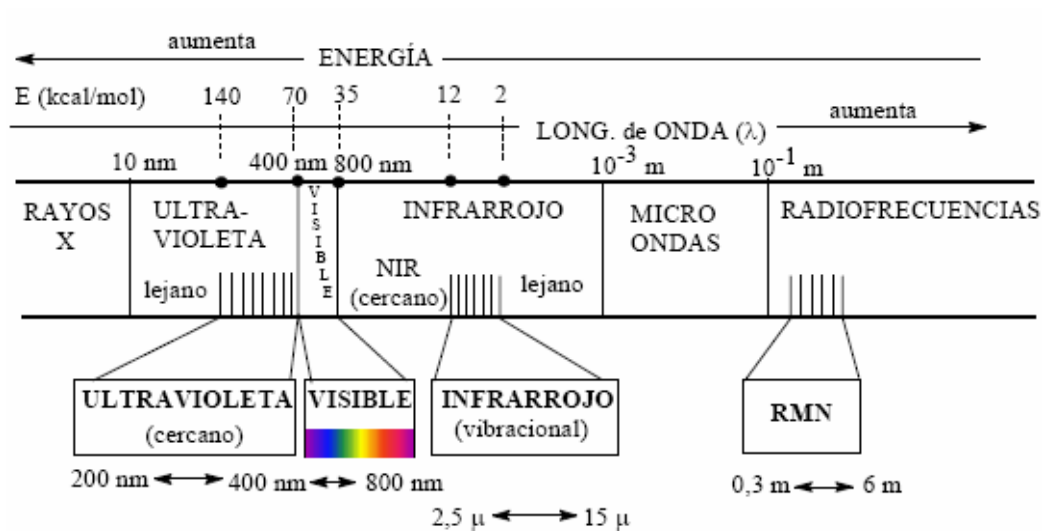


Fig. 3.1. Espectro electromagnético.

3.1.1. Orbitales moleculares sigma y pi.

Cuando los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares, el número de orbitales moleculares que se origina, siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combina. Esta combinación de orbitales atómicos genera el orbital molecular enlazante (π ó σ), que es el orbital de baja energía, un orbital molecular antienlazante (π^* ó σ^*), que es el de mayor energía y un orbital noenlazante (n), como se ilustra en la Fig. 3.2. Los orbitales moleculares son de dos tipos: sigma (σ) y pi (π). Los orbitales moleculares σ se ilustran en la Fig. 3.3 y los orbitales π en la Fig. 3.4. En estado fundamental los electrones de enlace de la molécula permanecen en el orbital enlazante. Los acrónimos HOMO (orbital molecular ocupado de mas alta energía) y LUMO (orbital molecular desocupado de mas baja energía) denotan los orbitales frontera [3].

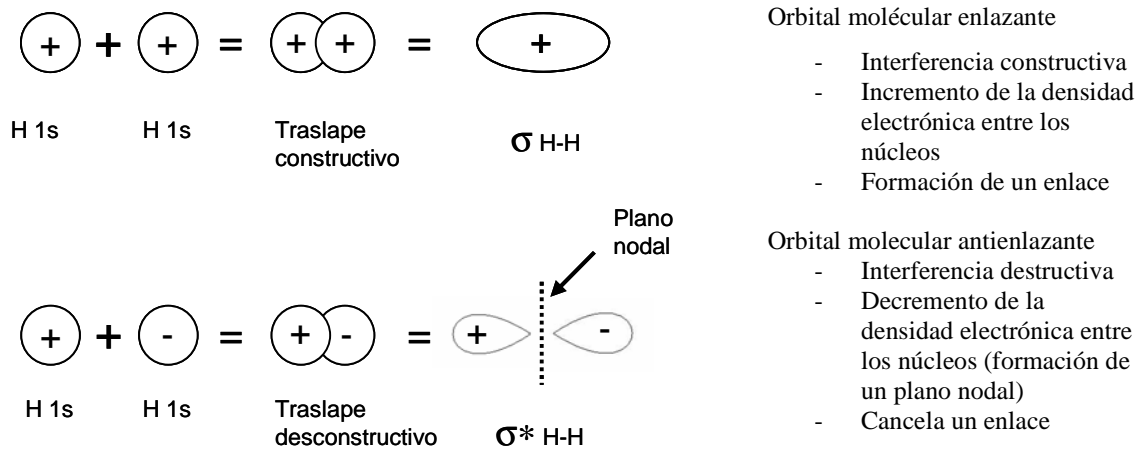


Fig. 3.2. Formación de los orbitales moleculares

Los orbitales moleculares de moléculas con dobles enlaces se agrupan en dos categorías: los orbitales moleculares con electrones involucrados en interacciones tipo π y los orbitales moleculares que sustentan electrones involucrados en interacciones tipo σ ; ambos separados por la diferencia de energía como se muestra en el diagrama de la Fig. 3.5.

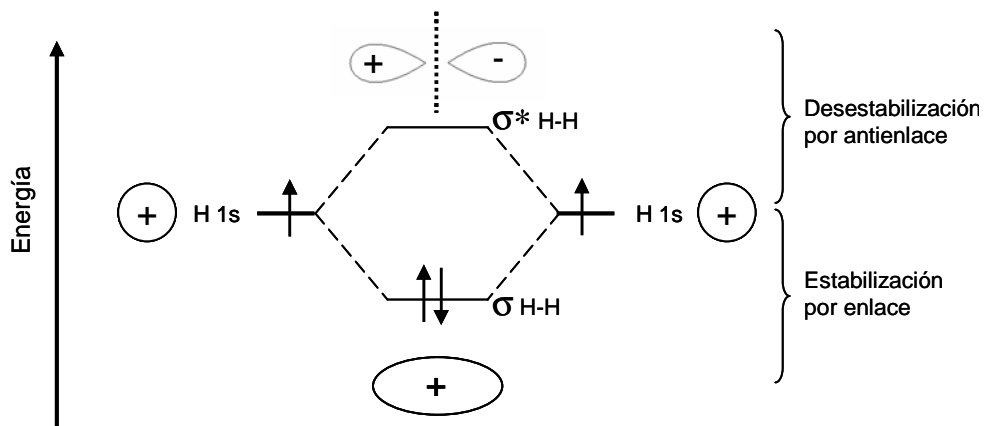


Fig. 3.3. Orbitales moleculares σ

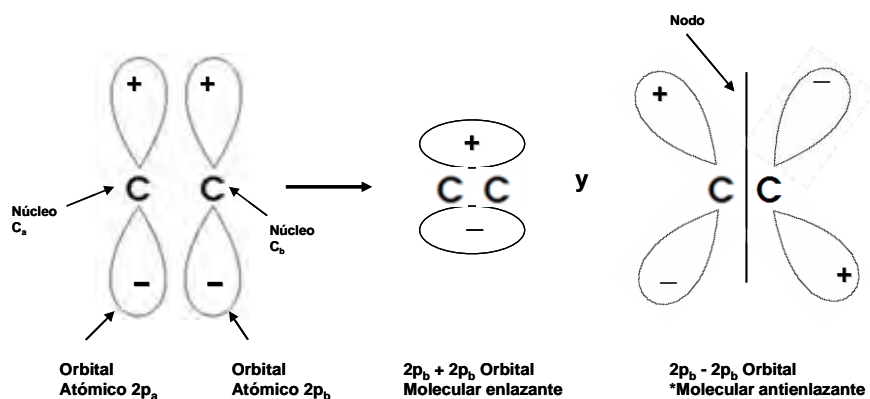


Fig. 3.4. Orbitales moleculares π .

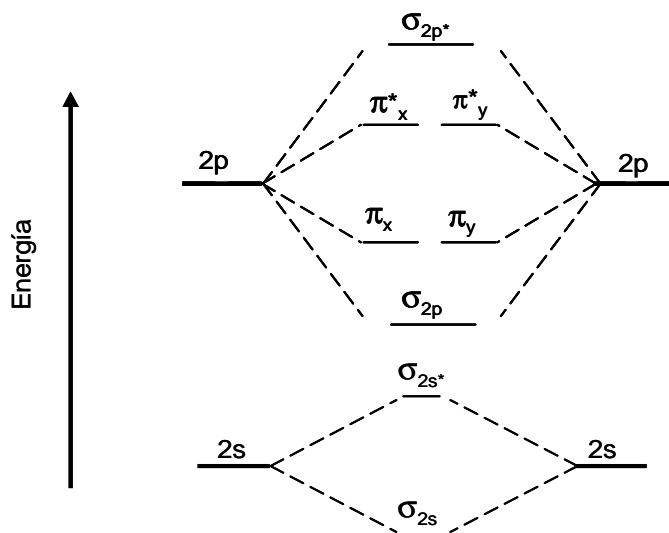


Fig. 3.5. Diagrama de energía de una molécula con doble enlace.

Aunque cada molécula tiene diferente número de arreglos en sus orbitales, existen ciertas características comunes todas a las moléculas [4]:

- a) Un orbital describe la localización de la densidad de carga electrónica cuando es ocupado por un electrón.
- b) El orbital de más baja energía tiende a ser un orbital σ ; aquí es donde residen los electrones de los enlaces C-C y C-H.
- c) El orbital de más alta energía tiende a ser un orbital σ^* , como se muestra en la Fig. 3.6.

- d) El orbital ocupado de más alta energía tiende a ser un orbital π ; aquí es donde reside el segundo par de electrones de cada doble enlace.
- e) De los orbitales no ocupados, el orbital de más baja energía tiende a ser un orbital π^* .

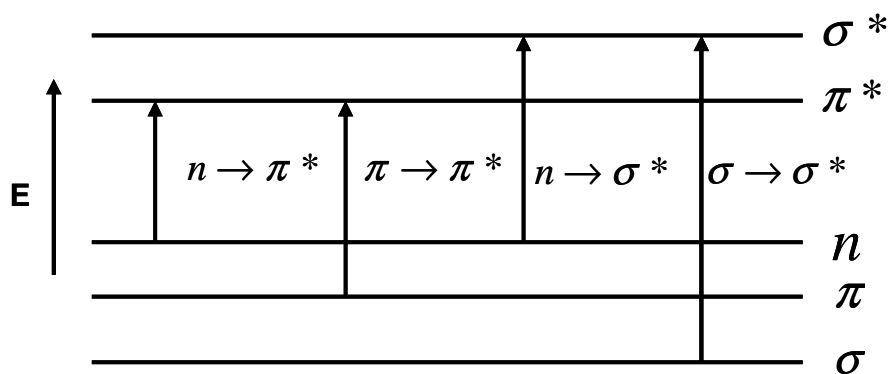


Fig. 3.6. Transiciones electrónicas en orden creciente de energía.

3.1.2. Absorción de Radiación UV y Vis

La absorción de radiación UV-Vis por las moléculas y compuestos se debe a las transiciones electrónicas de ciertos grupos que las conforman denominados cromóforos. Los cromóforos son grupos no saturados, con una gran cantidad de electrones responsables de la absorción de la radiación UV y Vis. Esta absorción de energía origina transiciones electrónicas y la consabida formación de los estados excitados. En base al tipo de transiciones electrónicas que ocurran, se pueden clasificar las especies absorbentes y, además, es posible correlacionar el comportamiento espectral de una determinada especie con sus características químicas.

Las transiciones electrónicas que se originan por la absorción de radiación UV-Vis pueden dividirse en transiciones electrónicas entre orbitales, transiciones de transferencia de carga y transiciones de campo ligando.

- a) **Transiciones electrónicas entre orbitales.** A continuación se describen cada una de las transiciones electrónicas involucradas en la espectroscopia UV-Vis en orden

decreciente de energía: $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$. Estas transiciones son mostradas en la Fig. 3.6 [5].

- i) Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. La promoción de un electrón de un orbital σ a un orbital σ^* es una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Como se observa en la Fig. 3.6, la energía requerida para esta transición es muy elevada por que, generalmente, los enlaces σ son muy fuertes. La Fig. 3.11 muestra que estas transiciones se realizan en la región del ultravioleta lejano (10-200 nm), región UV de vacío. Los alcanos presentan transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, cuya banda máxima de absorción (λ_{\max}) se ubica alrededor de 150 nm, el etano muestra una λ_{\max} a los 135 nm, el C-H tiene su λ_{\max} a 125 nm. En la Fig. 3.7 se representa el C-C, cuya máxima absorción es a los 135 nm.

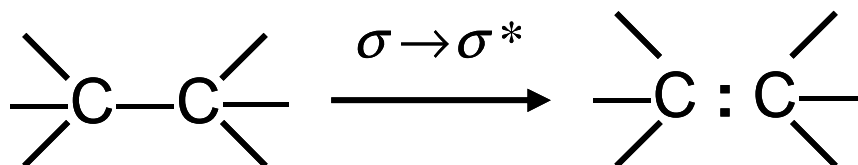


Fig. 3.7. El enlace C-C experimenta transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

- ii) Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. La promoción de un electrón de un orbital n a un orbital σ^* es designada como transición $n \rightarrow \sigma^*$. Esta transición requiere menos energía que la transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ver Fig 3.6, y de acuerdo a la Fig. 3.11, se produce con radiación electromagnética de longitudes de onda comprendida entre 150 y 200 nm. Esta transición se presenta en compuestos que contienen heteroátomos con electrones no compartidos como -C-O, -C-S, -C-N, -C-Cl. Algunos compuestos orgánicos que experimentan transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ son los haluros, como el cloruro de metilo cuya banda máxima de absorción, λ_{\max} , es a 173 nm, el yoduro de metilo a los 258 nm y el alcohol metílico a los 183 nm, ver Fig. 3.8.

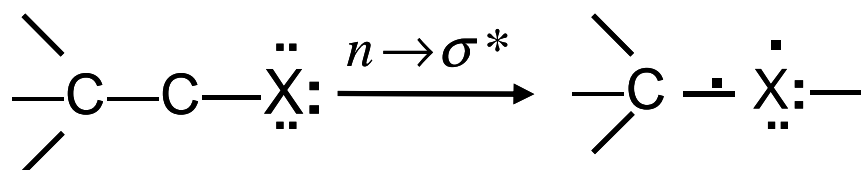


Fig. 3.8. Los haluros experimentan transiciones $n \rightarrow \sigma^*$.

iii) Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Este tipo de transiciones ocurren en compuestos que contienen uno o más grupos funcionales insaturados como $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, NO_2 , entre otros. En la Fig. 3.6 se muestra que estas transiciones requieren menor energía que las anteriores, su banda de absorción, se presentan en la región entre 160 y 200 nm del espectro electromagnético, ver Fig. 3.11. Estas transiciones se presentan en grupos insaturados como los alquenos conjugados cuya absorción se presenta en el rango de 170-190 nm, ver Fig. 3.9. Los compuestos carbonílicos no conjugados presentan una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 180-190 nm; la acetona muestra una λ_{max} a 188 nm. A mayor conjugación de la molécula, se requiere menor energía de excitación con un consiguiente incremento de λ_{max} ; si se tienen más de 5 enlaces dobles conjugados, entonces la λ_{max} se encuentra en la región visible del espectro electromagnético. La presencia de grupos insaturados en los polímeros expuestos a la intemperie son un signo de su degradación [6].

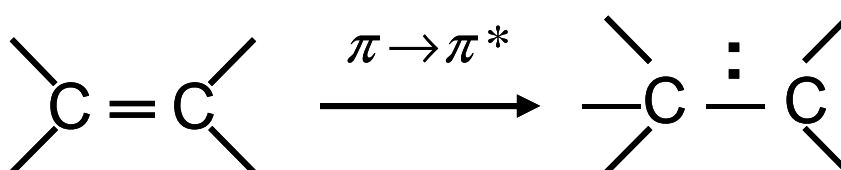


Fig. 3.9. Los dobles enlaces presentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.

iv) Transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Esta transición requiere menor energía que las anteriores y esta comprendida en el rango de 280 y 700 nm del espectro electromagnético, ver Fig. 3.11. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, dependen del átomo al que se encuentran unidos los electrones no compartidos. Los aldehídos y cetonas saturados presentan

transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en las regiones de 270-300 nm y 180-190 nm, respectivamente; la propanona muestra una transición $n \rightarrow \pi^*$ a una λ_{max} de 279 nm, ver Fig. 3.10. Los grupos carbonilos también presentan una transición $n \rightarrow \sigma^*$ alrededor de los 160 nm.

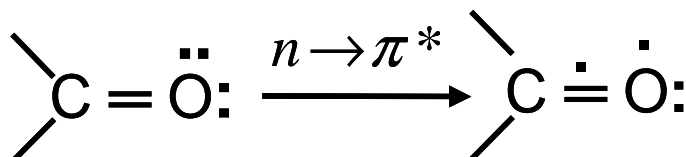


Fig. 3.10. Los grupos carbonilo presentan transiciones $n \rightarrow \pi^*$.

Con la excepción de la transición de alta energía $\sigma \rightarrow \sigma^*$ presente en los sistemas alquílicos saturados, las transiciones descritas requieren un par único de electrones o un enlace π del cual el electrón pueda ser promovido a un estado excitado. Los espectros UV-Vis son de mayor interés si el sistema es insaturado, ya que a mayor grado de insaturación, la absorción es más intensa y a longitudes de onda más largas [7].

- b) **Transiciones de transferencia de carga.** Un complejo de transferencia de carga se define como un complejo donador-aceptador de electrones, que se caracteriza por sus transiciones electrónicas a un estado excitado. En este estado excitado, existe una transferencia de carga electrónica del donador al aceptador. La mayoría de los complejos de transferencia de carga tienen una banda de absorción, única e intensa, en la región UV-Vis. Además de las interacciones de transferencia de carga entre el donador y el aceptador, también existen interacciones de fuerzas electrostáticas. Estas fuerzas son más débiles que los puentes de hidrógeno.

Bastantes complejos metálicos tienen color debido a sus transiciones d-d. Cuando la luz visible es absorbida, se promueve un electrón d a un estado d excitado y causa el color. Las transiciones de transferencia de carga se presentan en las sales sencillas y pueden tomarse como una medida del carácter del enlace, puesto que a medida que aumenta el

carácter covalente del enlace, estas transiciones se desplazan de la región ultravioleta a la visible.

De la interpretación de los espectros UV-Vis de los compuestos de coordinación puede extraerse información acerca del número de coordinación, la estereoquímica y la carga efectiva del metal. El efecto de estos parámetros depende del tipo de transición que se presente en la molécula. En los compuestos de coordinación, pueden distinguirse por lo menos tres tipos de transiciones de transferencia de carga: transiciones intraligante, transiciones $L \rightarrow M$ (ligante \rightarrow metal) y transiciones $M \rightarrow L$ (metal \rightarrow ligante) [8].

- c) **Transiciones de campo ligando.** El color que presentan algunos iones y compuestos de metales de transición normalmente se deben a absorciones denominadas de campo ligando. Estas absorciones suelen ser de baja intensidad y aparecen en la región visible, llegando en ocasiones hasta el ultravioleta e infrarrojo próximo. Son transiciones que ocurren en compuestos complejos como los de metales de transición que consisten en un átomo metálico central rodeado por un grupo de átomos o moléculas con abundancia de electrones llamados ligandos. Estas transiciones implican electrones d y f. Las bandas son generalmente anchas y débiles porque formalmente son transiciones prohibidas. El espectro UV-Vis proporcionan información acerca de la estructura electrónica y geométrica del ión metálico [8].

3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy útil para identificar compuestos químicos. Sus resultados equivalen a la huella digital del compuesto a identificar. A diferencia de la mayoría de las otras técnicas analíticas, para obtener un espectro Raman no es necesario un pretratamiento químico o físico. Los grupos hidroxilo y los silicatos presentan una débil dispersión Raman lo que significa que el agua y el vidrio no influyen en el espectro obtenido [9].

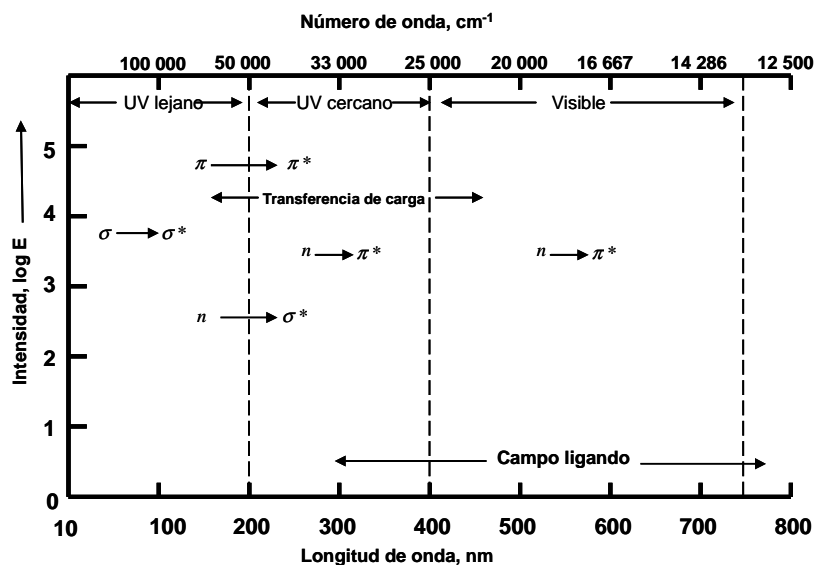


Fig. 3.11. Bandas de absorción de las diferentes transiciones electrónicas.

En espectroscopia Raman se observa el cambio en longitud de onda por que la molécula dispersa inelásticamente la radiación incidente. La ganancia o pérdida de energía debido a la dispersión representa las diferencias energéticas entre los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Esta interacción depende de la naturaleza del elipsoide de polarizabilidad de la molécula y del momento dipolar eléctrico. Por ejemplo, el estudio Raman de la molécula de hidrógeno (H_2), cuyo dipolo eléctrico es cero, proporciona información sobre la constante de fuerza de la molécula y de la separación interatómica de equilibrio. En general se debe usar el dipolo eléctrico y la espectroscopia Raman para obtener una descripción completa de la estructura rotacional y vibracional de la molécula. En algunos casos el dipolo eléctrico y la espectroscopia Raman dan información traslapada [10].

3.2.1. Efecto Raman

Cuando un fotón de luz interactúa con una molécula, puede ser absorbido o dispersado. Para que el fotón sea absorbido por la molécula se requiere que la energía de la luz incidente sea igual a la diferencia de energía entre su estado base y su estado excitado y

que la transición entre estos dos estados sea acompañada por un cambio en el momento dipolar de la molécula. Si estas condiciones no se cumplen, el fotón será dispersado. La dispersión de la radiación puede ser clasificada como elástica (dispersión Rayleigh) o inelástica (Raman) [11].

En la dispersión elástica o Rayleigh, las moléculas son excitadas a un estado virtual y después son relajadas a su estado vibracional original, re-emitiendo un fotón de la misma frecuencia que la radiación incidente como se representa en la Fig. 3.12. La molécula no absorbe energía de la radiación incidente.

Sólo una pequeña fracción de moléculas experimenta dispersión inelástica o Raman. Cuando la dispersión inelástica ocurre, las moléculas son excitadas a un estado virtual y después relajadas a un estado vibracional diferente al original. La energía del fotón dispersado inelásticamente es diferente a la del fotón incidente. Los fotones dispersados inelásticamente y que pierden energía dan origen a la dispersión Stokes mientras que los que ganan energía originan la dispersión anti Stokes, ver Fig. 3.12 [12-14].

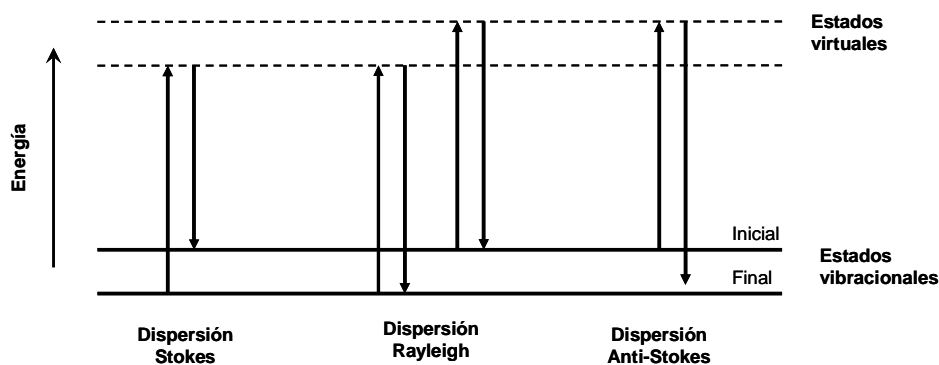


Fig. 3.12. Diagrama de niveles de energía de la dispersión Raman; (a) Dispersión Stokes (b) Dispersión anti-Stokes.

Desde el punto de vista de la teoría cuántica, la energía vibracional de una molécula esta cuantizada. Una molécula no lineal tiene $3N-6$ modos normales de vibración y una

molécula lineal tendrá $3N-5$, donde N es el número de átomos en la molécula. La energía de cada una de estas vibraciones es cuantizada de acuerdo a

$$E_v = h\nu(v_i + 1/2) \quad (3.1)$$

donde ν es la frecuencia de la vibración y v_i es el número cuántico vibracional.

La cuantización de la energía en la dispersión Raman se hace utilizando la teoría de la perturbación. Esta aproximación consiste en aplicar una perturbación a la función de onda del estado base hasta que se obtengan funciones de onda que describan el estado excitado vibracional. Esta función de onda perturbada da una descripción de la dispersión Raman y de las transiciones vibracionales que ocurren en el nivel de energía virtual.

Como a temperatura ambiente las moléculas se encuentran en su estado vibracional base, la intensidad Raman de la dispersión Stokes es mayor que la intensidad de la dispersión anti-Stokes, la cual se genera de un estado vibracional elevado. Las líneas Stokes son las más comúnmente usadas para la caracterización molecular.

Desde el punto de vista de la teoría clásica, la dispersión Raman se realiza cuando una molécula experimenta cambios en su polarizabilidad (α) durante su interacción con la radiación electromagnética. La polarizabilidad describe la facilidad con la cual puede ser distorsionada la nube electrónica de una molécula. Cuando una molécula interactúa con el campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente, sus electrones son desplazados, en relación al núcleo, induciendo un momento dipolar eléctrico (μ_i) proporcional al campo eléctrico E de la radiación electromagnética incidente de acuerdo a la ecuación 3.2

$$\mu_i = \alpha E \quad (3.2)$$

Sin embargo el campo eléctrico (E) de frecuencia (ν) fluctúa con el tiempo (t) de acuerdo a

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.3)$$

donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia de la radiación. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, inducirá un dipolo eléctrico de frecuencia ν_0 en la molécula.

$$\mu_i = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.4)$$

Considerando el caso de una molécula diatómica que vibra a una frecuencia ν_m , entonces el desplazamiento nuclear o la coordenada q a un tiempo t esta dada por

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (3.5)$$

en donde q_0 es la amplitud vibracional. Si la polarizabilidad cambia durante la vibración, su valor para pequeñas amplitudes de vibración es una función lineal de q , de acuerdo a

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (3.6)$$

en donde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y $(\partial \alpha / \partial q)_0$ es la velocidad de cambio de α con respecto al cambio en q evaluada en la posición de equilibrio.

Combinando las ecuaciones 3.4, 3.5, 3.6 se obtiene

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_m t \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.7)$$

y utilizando la identidad trigonométrica

$$2 \cos x \cos y = \cos(x + y) + \cos(x - y)$$

se obtiene

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{q_0 E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \quad (3.8)$$

El primer término de la ecuación 3.8 representa el dipolo oscilante que dispersa la radiación a una frecuencia ν_0 (dispersión Rayleigh). El segundo término describe la dispersión Raman, cuya frecuencia $(\nu_0 + \nu_m)$ es la dispersión anti-Stokes y $(\nu_0 - \nu_m)$ es la dispersión Stokes. Si $(\partial\alpha/\partial q)_0$ es cero entonces la molécula no tendrá dispersión Raman. Para que una molécula presente dispersión Raman, la velocidad de cambio de la polarizabilidad con respecto a la vibración no debe ser cero.

La polarizabilidad es un tensor con componentes en cada uno de los ejes del sistema cartesiano, x , y , z . Por lo tanto, un componente de un campo eléctrico en una dirección puede inducir un componente dipolar en las direcciones x , y , z , que escritas en notación matricial son [15]:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

también se puede expresar como en la ecuación 3.2 donde α es el tensor de polarizabilidad

Para la espectroscopia Raman únicamente se utilizan seis componentes independientes por que normalmente $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Retomando la ecuación 3.8, para que los términos de $(\partial\alpha/\partial q)_0$ no sean cero, y la vibración sea Raman-activa, al menos uno de los componentes de la polarizabilidad debe cambiar durante la vibración de la molécula, descrita por la coordenada q [14-18].

3.2.2. Vibraciones moleculares

El movimiento vibracional de una molécula poliatómica es descrito por las frecuencias o modos vibracionales que corresponden a diferentes tipos de vibración. Si una molécula poliatómica está constituida por N átomos, y cada átomo tiene 3 grados de libertad (las 3 dimensiones del espacio) que nos llevan a $3N$ grados de libertad de la molécula. De estos grados de libertad, seis describen la rotación y la traslación y no corresponde a ningún movimiento vibracional. Por lo tanto una molécula con N átomos tiene $3N - 6$ modos vibracionales. Una molécula lineal tiene $3N - 5$ por que únicamente tiene dos movimientos rotacionales.

Los modos vibracionales son el estiramiento, donde la distancia entre los átomos de la molécula cambia, o la deformación, donde el ángulo entre los átomos de la molécula cambia. En la Fig. 3.13 se ejemplifican los modos vibracionales de una molécula [19].

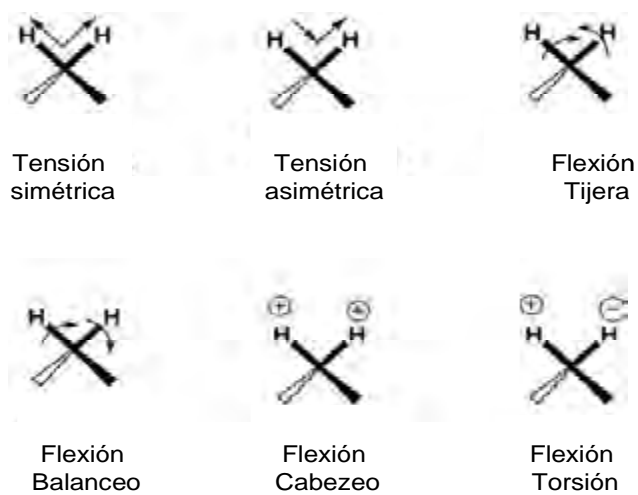


Fig. 3.13. Modos vibracionales de estiramiento y deformación de las moléculas. + y - significan movimientos fuera del plano.

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, las vibraciones moleculares son estudiadas basándose en un oscilador armónico clásico, que aunque no describe la energía cuantizada de la molécula sirve de base para deducir las ecuaciones de onda de la mecánica cuántica. Cuánticamente la vibración de una molécula diatómica puede ser reducida al movimiento de una sola partícula de masa (μ) (masa reducida) cuyo desplazamiento (q) de su posición de equilibrio es igual al cambio de la distancia internuclear. La energía cinética esta dada por

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 = \frac{1}{2\mu} p^2 \quad (3.10)$$

en donde $p = \mu \dot{q}$

Como el sistema representa un oscilador armónico, entonces la energía potencial esta dada por

$$V = \frac{1}{2} K q^2 \quad (3.11)$$

donde K es la constante de fuerza de la vibración; y la ecuación de Schrödinger se puede expresar como:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \psi = 0 \quad (3.12)$$

Resolviendo esta ecuación, con la condición de que ψ debe ser univaluada, finita y continua, los eigenvalores son:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.13)$$

y la frecuencia de la vibración

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{ó} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (3.14)$$

donde ν es el número cuántico vibracional, cuyos valores pueden ser 0, 1, 2, 3 [20].

Para que una vibración molecular se manifieste en el espectro infrarrojo y Raman de una molécula dada, debe ser permitida por las reglas de selección. Las reglas de selección están basadas en la simetría de la molécula. El arreglo geométrico espacial de los átomos que forman la molécula determina su simetría. Las moléculas pueden ser clasificadas de acuerdo a sus elementos de simetría. Un conjunto de operaciones simétricas forma un grupo en el sentido matemático. La aplicación de la teoría de grupos permite que los modos normales de vibración sean clasificados de acuerdo a ciertas especies simétricas para cada grupo. Sobre este tema existe información suficiente en la literatura [15, 20, 21].

3.2.3. Aplicación de espectroscopia Raman a polímeros y plásticos

Para que la espectroscopia Raman se aproxime a la amplia aplicabilidad de la espectroscopia infrarroja (IR), es necesario desarrollar métodos más económicos, fáciles y flexibles [22]. El desarrollo de láseres que emiten en el infrarrojo cercano, han ayudado a reducir los problemas de fluorescencia que se pudiesen presentar en la espectroscopia Raman [23]. Frecuentemente se prefiere utilizar espectroscopia Raman para caracterizar los polímeros por que las bandas asociadas con las vibraciones de la cadena polimérica son mas intensas en el espectro Raman que en el IR [24].

Los polímeros y sus mecanismos de reacción pueden ser caracterizados usando espectroscopia Raman; de la cual se obtiene información cualitativa y cuantitativa como estereoregularidad, naturaleza química, orientación, conformación y orden tridimensional en el polímero. En los últimos años, se ha utilizado la espectroscopia Raman para caracterizar muchos y diferentes polímeros, fibras textiles y reacciones poliméricas. [25,

26]. Bourgeois y Church obtuvieron el espectro Raman de una fibra acrílica teñida con bandas pertenecientes a la matriz polimérica y al pigmento [27].

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia Raman para caracterizar la degradación del LLDPE expuesto a la intemperie tomando como índice de degradación la formación de dobles enlaces carbono-carbono ($C = C$); se utilizó como fuente de excitación radiación en el NIR para disminuir el efecto de la fluorescencia en las muestras con color [24]. Una ventaja de utilizar espectroscopia Raman para detectar la formación del $C = C$ es que presenta una vibración de estiramiento que origina una banda intensa en el espectro Raman debido a la naturaleza fuerte y altamente polarizada de su modo vibracional [28]. La banda de vibración de estiramiento del doble enlace $C = C$ se observa alrededor de 1650 cm^{-1} [13]. La intensidad de esta banda en el espectro IR es pequeña y en algunos casos muy débil o no está presente [29].

REFERENCIAS

- [1] John C. Henniker, *Infrared spectrometry of industrial polymers*, Academic Press, 1967, pp 3
- [2] P. W. Atkins y R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, third edition, Oxford University Press, 1997. pp 358
- [3] Theodore L. Brown, Roberto Escalona García, Julia R. Burdge, Bruce E. Bursten. *Química: La Ciencia Central*. Pearson Educación. 9ª edición. 2004.
- [4] Joseph M. Hornback, *Organic Chemistry*, Thomson Brooks/Cole, 2ª edición, 2005
- [5] L. D. S. Yadav, *Organic Spectroscopy*, Springer, 1ª ed., 2005 pp 10-12.
- [6] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, E. Montan, Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: Interrelationships by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *J. of Photochem and Photobiol A: Chemistry*, 147 (2002) 213.
- [7] Rosaleen J. Aderson, David J. Bendell y Paul W. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*. Royal Society of Chemistry, 2004 pp 10-11
- [8] Kurt Nassau. *The Physics and Chemistry of Color the fifteen causes of color*. John Wiley and Sons, 1ª ed. 1983

- [9]. C. Frausto-Reyes, C. Medina-Gutiérrez, R. Sato-Berrú, L.R. Saghún. Qualitative study of ethanol content in tequilas by Raman spectroscopy and principal component analysis. *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2657.
- [10] Frank L. Pilar. *Elementary Quantum chemistry*. Courier Dover Publications 2001
- [11] W.E. Smith and G. Dent “*Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*” Wiley, 2005.
- [12] G. Turrel y J. Corset, Editores, *Raman Microscopy*, Academic Press, Gran Bretaña 1996, pp 1-2.
- [13] Lin-Vien Daimay, B. Colthup Norman, G. Fateley William, G. Grasselli Jeanette. *The handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academia Press, 1991 USA pp 2-3.
- [14] D. J. Gardiner y P. R. Graves Editores, *Practical Raman spectroscopy*, Spinger Verlag, Berlin, 1989 1-3
- [15] J. Ferraro y K. Nakamoto, *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, San Diego, Calif, 1994
- [16] J. J. Laserna, Editor. *Modern techniques in Raman spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1996, USA, pp 2-9.
- [17] Bernhard Schrader, Editor. *Infrared and Raman spectroscopy*, VCH, 1995, USA, pp 18-23.
- [18] Gerhard Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure Vol II Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger Publishing Company, USA 1991 pp 243
- [19] Sune Svanberg. *Atomic and molecular spectroscopy, Basic aspects and practical applications*. Springer Verlag New York, 2001 pp 38.
- [20] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and organic compounds, Part A: Theory and applications in inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1997 pp 10 – 60
- [21] Bernhard Schrader, editor, *Infrared and Raman spectroscopy methods and applications*, VCH, Weinheim Alemania, 1995, pp

- [22] R. H. Clarke, S. Londhe, W. R. Premasiri y M. E. Wonble, Low-resolution Raman spectroscopy: instrumentation and applications in chemical análisis. *Journal of Raman Spectroscopy*. 30 (1999) 827-832.
- [23] Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, Valdeilson S. Braga, Antonio T.C.P. de Souza, Vicente C.I. Parente, Esdras S. Figuerêdo, Inês S. Resck, José A. Dias, and Sílvia C.L. Dias, Application of Raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. *JAOCS* 83 (2006) 597–601
- [24] Ian R. Lewis, Howell G.M Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker 2001
- [25] John C. Lindon, George E. Tranter y John L. Holmes. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. AP 2000.
- [26] Imelda P. Keen, Graeme W. White y Peter M. Fredericks, Characterization of fibers by Raman Microprobe Spectroscopy. *J. Forensic Sci* 43 (1998) 82-89.
- [27] Bourgeois D. y Church SP. Studies of dyestuffs by Fourier transform Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta* 46A (1990) 295-305.
- [28] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies*, Third ed, John Wiley & Sons, 2001.
- [29] M.E. Nichols, C.M. Seubert, W.H. Weber, J.L. Gerlock. A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings. *Progress in Organic Coatings* 43 (2001) 226.

CAPITULO IV

COLORIMETRÍA

En el presente capítulo se describe la teoría clásica y cuántica del color. Además se describen los factores que deben considerarse para realizar la medición del color y se explica que es un espacio de color y como se calculan las coordenadas de color CIELAB.

4.1. Color y Composición

4.1.1. Teoría Clásica del Color

La investigación sobre la relación que existe entre la composición química de un colorante y su color se ha estado realizando desde el descubrimiento del primer colorante sintético, a mediados del siglo XIX. El entendimiento de la relación entre el color y la constitución química de un colorante es de suma importancia en el diseño de nuevos colorantes. En los inicios de la química sintética del color se sabía poco sobre las estructuras de las moléculas orgánicas. Sin embargo, y siguiendo la propuesta de Kekulé en 1865 sobre la estructura de los compuestos aromáticos, la química orgánica realizó un rápido y significativo progreso como ciencia y, casi inmediatamente, comenzaron a surgir teorías sobre la influencia de la estructura orgánica de las moléculas en el color de los colorantes [1].

Entre las múltiples teorías propuestas sobre el color, la más aceptada y que aún permanece vigente, es la que propuesta por Witt en 1876, y mejorado por Dilthey y Witzinger en 1928. Esta teoría dice que los colorantes están compuestos por un grupo cromóforo y un auxocromo [1].

Un cromóforo es un conjunto de átomos que componen una molécula, responsable de su color. Químicamente, los cromóforos se definen como grupos de átomos o radicales positivos, que intensifican la acción de otro grupo de átomos no saturados que, estando presentes en una molécula de una sustancia química, hacen que esta sea coloreada. Los

cromóforos se presentan casi siempre en una de dos formas: sistemas conjugados π o complejos metálicos. Los grupos cromóforos más importantes son los grupos azo ($N\equiv N$), grupos carbonilo ($C=O$), grupos metino ($-CH=$) y grupos nitro (NO_2) [1].

Por definición un auxocromo es un grupo funcional que no absorbe por si solo en la región visible del espectro, pero puede desplazar las bandas de absorción de los cromóforos hacia longitudes de onda mas largas, además de aumentar sus intensidades; comúnmente son grupos que liberan electrones. Los grupos auxocromos más conocidos son los grupos hidroxilo (OH) y amino (NR_2) [1, 2].

Los grupos cromóforos y auxocromos están unidos por medio de grupos conjugados. Al asociarse un grupo auxocromo a la cadena de un cromóforo se exalta el color del mismo; en términos espectroscópicos significa que ocurre un efecto batocrómico, desviación hacia el rojo, y un efecto hipercrómico, incremento de la intensidad. Cuando la λ_{max} de absorción de un cromóforo se desplaza a λ más cortas se produce un efecto hipsocrómico o desviación hacia el azul. El efecto hipocrómico se produce cuando disminuye la intensidad de una banda de absorción UV [1].

Aunque la teoría del cromóforo y del auxocromo aún sigue vigente como un método simple para explicar el origen del color en los colorantes, en la actualidad existen teorías sobre los enlaces químicos, basadas en la mecánica cuántica, que explican la relación entre la composición química de un colorante y su color [1].

4.1.2. Teoría Cuántica del Color

Existen dos métodos de aproximación para la solución de la ecuación de Schrödinger (Ec. I.11 del apéndice I) que explican la relación entre la composición química de un colorante y su color. Estas aproximaciones son: teoría de enlace-valencia y teoría del orbital molecular.

- a) **Teoría de enlace valencia.** La teoría de enlace valencia es muy cercana al concepto clásico de Lewis, en el sentido de que los enlaces se forman por un par de electrones, pero con una interpretación cuántica. En esta teoría la formación de enlaces ocurre por la superposición de orbitales atómicos, igual que en la teoría del orbital molecular. Sin embargo, en la teoría del enlace valencia no se forman nuevos orbitales; por que se supone que los electrones se mantienen en sus orbitales atómicos originales, pero no se sabe con certeza que electrón ocupa cual orbital, debido a que los electrones no se pueden distinguir. La función de onda debe ser de tal forma que permita la presencia de cualquier electrón en cualquiera de los orbitales atómicos superpuestos [3].

De acuerdo a esta teoría, los pares de electrones de una molécula en el estado base se encuentran en un estado de oscilación; cuando un haz de luz incide en una molécula, un fotón de energía apropiada es absorbido provocando que la amplitud de la oscilación se incremente. El resultado es la excitación de la molécula. La longitud de onda del fotón absorbido depende de la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado base.

La teoría de enlace de valencia resalta únicamente la superposición positiva de los orbitales atómicos. Cuando dos orbitales atómicos tienen superposición positiva, los electrones del orbital pueden pasar la mayor parte del tiempo en la región positiva que se encuentra entre los dos núcleos. En esta región los electrones son atraídos por las cargas positivas de los núcleos, esta atracción es la fuente principal de la energía del enlace que hace que las moléculas sean más estables que los átomos [4].

La teoría de enlace valencia establece que:

- i) La resonancia entre estructuras moleculares cargadas disminuye la energía del estado base y del estado excitado.
- ii) Las estructuras con carga contribuyen mas a los estados excitados que a los estados base.
- iii) Mientras mayor sea el número de electrones involucrados en la resonancia, la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado será menor.

iv) A mayor conjugación de la molécula y mayor la contribución a la carga de la estructura molecular, menor será la energía del fotón necesaria para excitar la molécula.

b) **Teoría del orbital molecular.** Esta teoría se basa en la premisa de que los electrones de una molécula residen en orbitales moleculares, descritos en la sección 3.1.1 del presente trabajo. La configuración electrónica de la molécula se obtiene acomodando los electrones en los orbitales moleculares, iniciando con los de más baja energía y de acuerdo al principio de exclusión de Pauli [5].

La teoría del orbital molecular como modelo de enlace químico es especialmente útil para describir los colores encontrados en muchas moléculas orgánicas. Estos colores son, comúnmente, el resultado de la conjugación de dobles enlaces [3].

Los principios fundamentales de la teoría del orbital molecular son los siguientes [6]:

- i) Los orbitales moleculares se forman a partir de los orbitales atómicos.
- ii) El número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos.
- iii) El acomodo de electrones en los orbitales moleculares se rige por el principio de exclusión de Pauli: sólo dos electrones por orbital molecular.
- iv) Los orbitales moleculares degenerados cumplen con la regla de Hund: en cada orbital debe colocarse un solo electrón antes de iniciar con el apareamiento de los electrones.
- v) Los orbitales atómicos de energía similar se combinan más fácilmente que los de diferente energía.
- vi) Mientras mayor superposición de los orbitales atómicos, la energía del orbital enlazante formado será menor y mayor la energía del orbital antienlazante.

4.2. Medición de color

La espectroscopia de reflectancia difusa es una herramienta muy versátil que nos permite medir exactamente el flujo de luz reflejada en forma difusa por longitud de onda de

una muestra. La espectroscopia de reflectancia difusa describe bastantes características físicas y químicas de las muestras en cuestión. Estas muestras pueden tener diferentes características: reflexión principalmente difusa, como los materiales opacos, y la reflexión predominantemente especular como los metales pulidos o las pinturas brillantes. Además la espectroscopia de reflectancia difusa en la región visible del espectro permite la cuantificación de la medición del color en aplicaciones biológicas, farmacéuticas, artísticas, comerciales y de investigación [7].

Típicamente la reflectancia difusa es medida por dos métodos. El más comúnmente utilizado es el uso de una esfera integradora que es acoplada a un espectrofotómetro, permitiendo la medida de la transmitancia o reflectancia difusa. El otro método es usando la llamada geometría bicónica, en la cual un espejo enfoca el haz de luz a un punto pequeño de la muestra y la luz reflejada difusamente es recolectada por un espejo parabólico que dirige el haz de luz al detector [7]. Las muestras analizadas en el presente trabajo son muestras opacas por lo tanto, las mediciones de reflectancia se realizaron utilizando esfera integradora.

Durante las dos últimas décadas, la colorimetría, basada en la espectroscopia de reflectancia difusa, se ha convertido en una herramienta muy útil en la aplicación de pigmentos y colorantes en la industria textil, plástica, papelería, entre otras, ya que describe cuantitativamente los colores como son apreciados por el ojo humano, basándose en el proceso neurobiológico del ojo y del cerebro.

La visión del color está basada en varios procesos físicos, químicos, fisiológicos y psicológicos. La región del espectro electromagnético a la cual el ojo humano es sensible se encuentra en el rango de 380 a 780 nm [8]. Cuando la radiación electromagnética absorbida, reflejada o transmitida por cualquier objeto llega a la retina del ojo humano, se inicia una reacción fotoquímica y subsecuentemente se desarrollan una serie de reacciones químicas en los detectores de luz del ojo humano, conos y bastones, independientes de la radiación; y a través de una transferencia de información entre el ojo y el cerebro se genera la percepción visual del color [9].

4.2.1. Descripción del color

Existen diferentes formas para describir en términos científicos las características de un color en particular. Un método que es especialmente útil para relacionar el color con su espectro UV-Vis es definir el color basándose en tres atributos: tono (matiz), saturación (intensidad) y claridad (brillo) [10].

- a) **Tono.** Es el atributo de la percepción visual del color de acuerdo al cual un objeto coloreado parece ser similar a uno de los colores rojo, amarillo, verde o azul, o la combinación de pares adyacentes de estos colores acomodados en un círculo, como se ilustra en la Fig. 4.1. El tono de un color es determinado esencialmente por la longitud de onda absorbida y puede ser caracterizada con razonable aproximación por la λ_{\max} del espectro UV/Vis, al menos en los casos en que exista una sola banda de absorción.
- b) **Saturación.** Es el atributo de la percepción visual del color usado para indicar el grado de desviación entre un color y un gris con la misma claridad. La saturación de un color es el inverso de la cantidad de gris que contiene; cuanto más alto sea el contenido gris, menor será la saturación. Una medida útil de la saturación del color de un objeto esta dada por el coeficiente de extinción molar (ϵ) a su valor de λ_{\max} .
- c) **Claridad.** Este atributo también puede ser descrito como brillo y es definido como: el atributo de la percepción visual del color de acuerdo al cual un objeto refleja más o menos luz [11].

Estos tres atributos también son descritos usando el concepto de espacio de color el cual muestra la relación de los colores entre sí e ilustra la naturaleza tridimensional del color como se muestra en la Fig. 4.1. El tono de un color en particular es representado por el círculo de color. Los tres colores primarios aditivos, rojo, verde y azul, son equidistantes alrededor del círculo del color. Los tres colores primarios sustractivos, amarillo, cian y magenta, están localizados entre los pares de colores aditivos de los cuales son obtenidos. La saturación, se incrementa conforme se aleja del centro del círculo. El tercer atributo, claridad, requiere una tercera dimensión que es el ángulo recto del plano del círculo de

color. Los colores acromáticos, blanco y negro están localizados en cada extremo de la escala de la claridad [1].

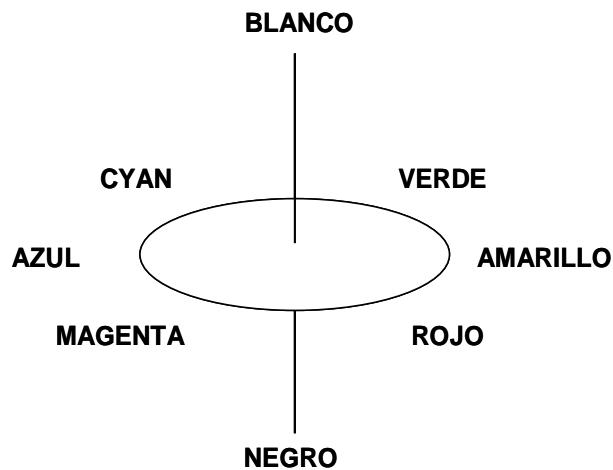


Fig. 4.1. Concepto de espacio de color.

4.3. Espacios de Color

Los espacios de color son aproximaciones matemáticas que hacen uso del concepto de espacio tridimensional del color para la medición del color y su descripción cuantitativa [1]. Se basan en la sensibilidad del ojo humano a la luz, la cual varía sobre toda la región espectral visible presentando mayor sensibilidad en 555 nm (amarillo) durante el día o visión fotópica. La sensibilidad del ojo humano durante la noche o visión escotópica presenta el máximo de sensibilidad en 505 nm (azul) [12].

Para desarrollar los espacios de color fue necesario establecer iluminantes estándar y un observador estándar con sus funciones de igualación de color y a partir de estas se obtuvieron los valores triestímulos. Tanto las funciones de igualación de color como los valores triestímulos y los iluminantes estándar son de suma importancia para el desarrollo de los espacios de color y son descritos a continuación.

- a) **Observadores estándar y sus funciones de igualación de color** ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$). Como el color es subjetivo y depende de la sensibilidad de cada persona, se han desarrollado dos

observadores estándar, con sus respectivas funciones de igualación de color que han sido establecidos por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). Las funciones de igualación de color del observador estándar de 2° fueron determinadas experimentalmente, en 1934, utilizando un campo visual de 2°. Las funciones de igualación de color del observador estándar de 10° fueron obtenidas en otro estudio realizado en 1959 con un campo visual de 10° cuyos resultados son significativamente diferentes de los obtenidos para el observador estándar de 2°. Cuando se realizan mediciones colorimétricas se debe especificar el observador utilizado [13].

- b) **Valores triestímulos del material (X, Y, Z).** Los valores triestímulos son la cantidad de colores primarios, rojo, verde y azul, necesarios para igualar el color de un material en particular y son calculados utilizando las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 [14]:

$$X = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d(\lambda) \quad (4.1)$$

$$Y = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d(\lambda) \quad (4.2)$$

$$Z = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d(\lambda) \quad (4.3)$$

donde

$P(\lambda)$ es la distribución espectral del iluminante de interés

\bar{x} , \bar{y} , \bar{z} son las funciones de igualación de color

$R(\lambda)$ es la reflectancia espectral del objeto

K es una constante de normalización, calculada utilizando la ecuación:

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda)} \quad (4.4)$$

- c) **Iluminantes estándar.** Las fuentes de radiación y los iluminantes estándar son conceptos ligeramente diferentes. Las fuentes de radiación existen físicamente, mientras

que los iluminantes estándar son descripciones numéricas de fuentes de radiación ideales. Los iluminantes estándar también pueden ser descritos como tablas estandarizadas de valores que representan la distribución espectral típica de alguna fuente de luz en particular. Los iluminantes CIE A, D65, y F2 son representaciones de fuentes de luz incandescente, luz de día y fluorescente respectivamente. El iluminante CIE D65 es una representación estadística de la luz del día promedio con una temperatura de color de aproximadamente 6500 K [12, 13].

4.3.1. Espacio de color CIELAB.

Existen diferentes espacios tridimensionales de color como son: Yxy, CIELAB, CIELCh, CIELUV, Hunter Lab, entre otros. Los espacios de color CIE se basan en el hecho de que la luz reflejada de cualquier superficie coloreada puede ser visualmente igualada por medio de una mezcla aditiva de los colores primarios, en proporciones adecuadas.

En el presente trabajo únicamente describiremos el espacio de color CIELAB, ya que es el espacio de color utilizado para medir el cambio de color de las muestras expuestas a la intemperie.

El espacio de color uniforme CIE 1976 L^* , a^* , b^* o CIELAB es visualizado como un espacio tridimensional de color, representado en la Fig. 4.2, el cual describe el color por medio de tres variables. L^* representa la claridad y sus valores van desde el 0 para el negro al 100 para el blanco perfecto. a^* y b^* son las coordenadas de cromaticidad, donde a^* representa el eje rojo-verde y b^* el amarillo-azul. Este espacio de color es recomendado por la CIE para su uso en la industria textil, de pinturas y de plásticos [12, 14].

Los valores de L^* , a^* y b^* se obtienen partiendo de los valores triestímulos por medio de las ecuaciones de transformación siguientes

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (4.5)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (4.6)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (4.7)$$

donde

X, Y, Z : son los valores triestímulos de la muestra para el observador estándar de 10°

X_n, Y_n, Z_n : son los valores triestímulos del blanco de referencia para el observador estándar.

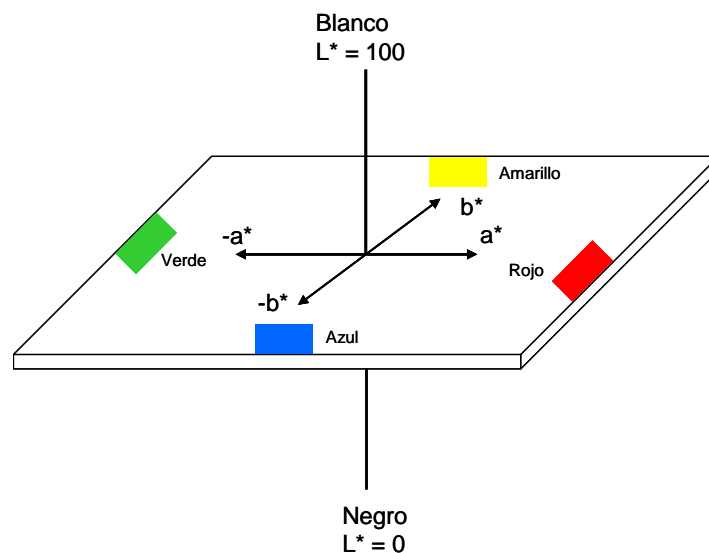


Fig. 4.2. Espacio de color CIELAB.

4.3.2. Diferencias de color CIELAB

Las diferencias de color en el espacio CIELAB es la distancia euclidiana, en el diagrama CIELAB, entre la muestra sin exponer y la muestra expuesta al medio ambiente [15].

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.8)$$

donde

$$\Delta a^* = a_e^* - a^* \quad (4.9)$$

$$\Delta b^* = b_e^* - b^* \quad (4.10)$$

$$\Delta L^* = L_e^* - L^* \quad (4.11)$$

L_e^*, a_e^*, b_e^* son las coordenadas de cromaticidad de la muestra expuesta a la intemperie

L^*, a^*, b^* son las coordenadas de cromaticidad de la muestra sin exponer

Un valor positivo de ΔL^* significa que el color de la muestra expuesta es mas claro que el color de la referencia, y un valor negativo significa que es mas oscuro. Un valor positivo de Δa^* significa que la muestra es más rojiza o más verdosa si es negativo. Un valor positivo de Δb^* significa que la muestra es más amarilla o más azul si es negativo [15, 16].

REFERENCIAS

- [1] R. M. Christie, Colour Chemistry, Royal Society of Chemistry, 2001, Great Britain, Pp 26- 28.
- [2] Heinrich Zollinger, Color chemistry syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, Second edition, VCH, 1991. pp 14.
- [3] R. K. Prasad, Quantum chemistry, New Age Publishers 3a edición, 2006.
- [4] V. K. Ahluwalia, Madhuri Goyal, A Textbook of organic chemistry, Narosa Alpha Science Int'l Ltd, 2000. pp 896-916.
- [5] Gary Wulfsberg, Inorganic Chemistry, University Science book, 2000 pp 459.
- [6] Frank L. Pilar. Elementary Quantum chemistry. Courier Dover Publications 2001.
- [7] Jerry Workman, Jr, y Art W. Springsteen, editores, Applied spectroscopy a compact reference for practitioners, Academic Press, 1ª edición, Chestnut Hill MA, 1998. pp 201-210.

- [8] Ingrid Ariño, Sofía Johansson, Ulf Kleist, Eleonore Liljenström,-Leander, Mikael Rigdahl, The effect of texture on the pass/fail colour tolerances of injection-molded plastics, *Color Research and Application* 32 (2007) 47-54.
- [9] G. Kutas y P. Bodrogi, Color Appearance of a Large Homogenous, *Color Research and Application, Visual Field*, 33 (2008) 45-54.
- [10] Rolf G. Kuehni. Color space and its divisions color order from antiquity to the present. Wiley-Interscience, 1ª edición, USA, 2003.
- [11] Yoshinobu Nayatani y Hideki Sakai, A relationship between zero-grayness luminance by Evans and perceived brightness of spectrum colors, *Color Research and Applications* 33 (2008) 19- 26.
- [12] Daniel Malacara. Color Vision and Colorimetry. SPIE PRESS 1ª edición Washington 2002.
- [13] Mark D. Fairchild. Color appearance models. 2º edición, Wiley & Sons, 2006 pp 54.
- [14] Roy S Berns. Billmeyer and Saltzman's Principles of color technology, 3ª edición Wiley & Sons, USA 2000, pp 56.
- [15] M. Muasher, M. Sain. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1156-1165:
- [16] Louis W. Adams, Jr. Using Symmetry to Understand the Attributes of Color. *Color Research and Application* 33 (2008) 27-44.

CAPITULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

En este capítulo se describen las muestras utilizadas para el desarrollo del presente trabajo, además se mencionan las condiciones de exposición a las que fueron sometidas las muestras de LLDPE, así como las técnicas analíticas utilizadas para caracterizar los efectos del medio ambiente en las muestras plásticas.

5.1. Desarrollo Experimental

5.1.1 Descripción de las muestras

El LLDPE estudiado en el presente trabajo fue formulado por la compañía Exxon Mobil, de acuerdo a los requerimientos de estabilidad a la intemperie marcados por la empresa Miraplástek S.A. de C.V, compañía dedicada a la manufactura de contenedores para agua, entre otros productos plásticos, cuyo uso final es a la intemperie.

Las muestras utilizadas en este proyecto de investigación contienen aditivos, como antioxidantes, absorbedores de UV y extinguidores de radicales libres, entre otros, que hacen que sean estables al medio ambiente, además algunas muestras contienen pigmentos. La cantidad y el tipo de aditivos adicionados son considerados como secreto industrial. Se expusieron a la intemperie muestras de LLDPE de color azul, naranja, negro y sin color, 16 muestras de cada color, cuyas dimensiones son 5x5x0.5 cm. La Fig. 5.1 contiene imágenes de las muestras antes de ser expuestas a la intemperie. Los pigmentos utilizados para darle color al LLDPE son de uso comercial y fueron manufacturados por Teknor Apex Co.

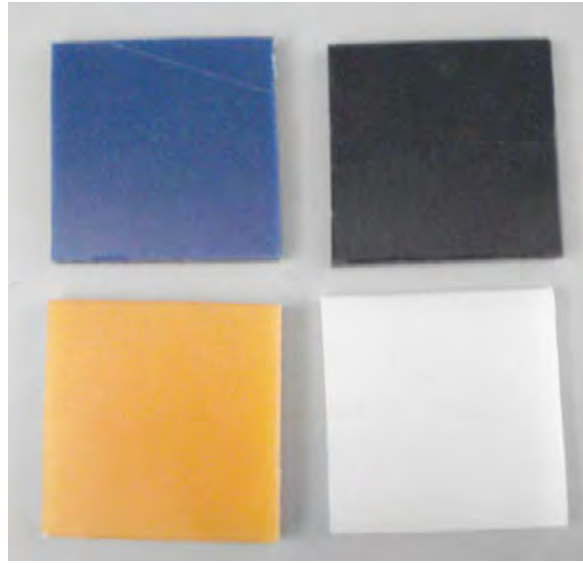


Fig. 5.1 Muestras de LLDPE antes de ser expuestas al medio ambiente.

5.1.2 Exposición a la intemperie

Las muestras fueron expuestas a la intemperie durante 15 meses, de marzo del 2006 a junio del 2007, en la ciudad de Aguascalientes, Ags. México (21°53' LN, 102° 18' LO), con una temperatura media anual de 19° C, la máxima temperatura fue de 34 °C registrada en el mes de mayo. La temperatura en la superficie de la cara expuesta de la muestra fue en promedio 5.5 °C más alta que la del ambiente, con un máximo de 9.6 °C sobre la máxima temperatura registrada. La humedad relativa media anual fue de 45 % y una radiación solar media diaria de 575.5 W/m², medida en el rango de longitud de onda de 400-1100 nm. La precipitación anual acumulada para el año 2006 fue de 518.2 mm, con mayor precipitación en los meses de julio y agosto. La ciudad de Aguascalientes es predominantemente residencial con industrias poco contaminantes. Las condiciones climáticas y los datos de los contaminantes atmosféricos se obtuvieron de la estación meteorológica automatizada de la Universidad Autónoma de Aguascalientes y de la estación meteorológica del Gobierno Estado de Aguascalientes [1, 2]. Las muestras se colocaron en bastidores de madera con un ángulo de inclinación de 45° con la cara hacia el ecuador, como se ilustra en la Fig. 5.2, de acuerdo con la norma ASTM D 1435-99 [3, 4]. Los bastidores se instalaron en la azotea del edificio del CIO, de aproximadamente 9 m de altura. El promedio diario de duración de la

radiación solar en el lugar de la exposición es de 12 horas, aproximadamente. Las muestras eran recogidas cada 23 ó 24 días (552 ó 576 h) para su análisis; después de 4 días eran colocadas nuevamente en los bastidores para continuar con la exposición.

Las muestras fueron caracterizadas en diferentes tiempos de exposición: 0, 552, 1932, 1584, 2160, 2546, 3122, 3698, 4298, 4874, 5426, 5858, 6458, 7010, 7586, 8162, 8738 y 9314 horas

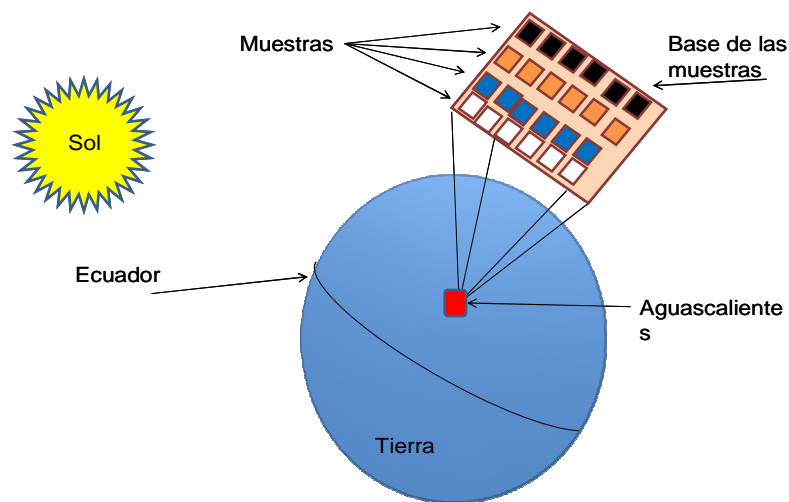


Fig. 5.2 Esquema de la exposición a la intemperie

5.2. Técnicas de Análisis

5.2.1. Espectroscopia UV-Visible

Los espectros UV-Vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de la cara expuesta de las muestras usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR lambda 900 Perkin-Elmer. Es un instrumento de doble haz y doble monocromador, con rejillas holográficas espejos colimados. El equipo cuenta con una lámpara de deuterio y una de tungsteno como fuentes de radiación para la región ultravioleta y visible e infrarrojo cercano respectivamente; además cuenta con esfera integradora para medición de muestras sólidas.

El intervalo de medición en el rango de longitud de onda es de 190-3300 nm, Este equipo posee una excelente exactitud fotométrica y una resolución de 2 nm. Las mediciones fueron realizadas incluyendo el componente especular y difuso. El software utilizado para controlar el equipo es el UVWINLAB.

5.2.2. Sistema Raman

Los espectros Raman se obtuvieron midiendo la cara expuesta de las muestras expuestas al medio ambiente usando un sistema Raman comercial marca Renishaw modelo 1000B; Este sistema tiene acoplado un microscopio marca Leica DMLM. La fuente de excitación es un diodo láser que emite en la región de infrarrojo cercano (NIR), 830 nm, con una potencia máxima de 300 mW. Tiene un filtro notch el cual es usado como un *beam splitter* para guiar el haz del láser hacia el microscopio y para eliminar la dispersión Rayleigh de la muestra. El monocromador consta de una rejilla de difracción de 600 líneas/mm que proporciona una resolución de 4 cm^{-1} . El detector es una cámara CCD Rem Cam, enfriado termoeléctricamente a -70 °C. El software utilizado para controlar todas las funciones del sistema Raman es el GRAMS/32

5.2.3. Colorimetría

El cambio de color fue determinado midiendo la reflectancia de la cara expuesta de las muestras degradadas utilizando un espectrofotómetro Macbeth CE-7000. Este es un instrumento de doble haz con lámpara de xenón pulsado como fuente de luz; equipado con esfera integradora con una geometría de medición $d/8^\circ$ (iluminación/visión). La resolución espectral del equipo es de 10 nm. El componente especular de la luz reflejada fue incluido en las mediciones.

Las coordenadas de color CIELAB fueron calculadas utilizando el iluminante estándar D65 y un observador de 10° . La diferencia total de color ΔE^* se calculó utilizando la ecuación 4.8 del capítulo IV y de acuerdo a la norma a ASTM D 2244 [5].

5.2.4. Espectroscopia derivada

Los espectros de orden cero son difíciles de analizar, por que pueden presentar variaciones inherentes al proceso de medición como el ruido de fondo y las variaciones propias del equipo de medición. Estas variaciones en los espectros pueden proporcionar información ambigua sobre el proceso de degradación. Para eliminar el ruido de fondo y resaltar picos sutiles difíciles de detectar, los espectros de orden cero fueron suavizados y derivados una vez. Este método tiende a resaltar los picos pequeños de los espectros, que son indicativos de la composición química local, además de eliminar el ruido de fondo, que generalmente no tiene o tiene muy poca información sobre la estructura química del compuesto en particular [6].

El suavizado es un método para reducir el ruido sin perder información del espectro. Existen diferentes métodos para reducir el ruido de datos espectrales, aunque los más comúnmente utilizados son los algoritmos basados en ajustes por mínimos cuadrados. De este tipo de algoritmos, el más comúnmente utilizado, es el Savitzky y Golay (1964), el cual es un algoritmo simplificado para realizar el suavizado y la derivación de los datos simultáneamente [7,8].

Los espectros UV-Vis y Raman de las muestras expuestas a la intemperie fueron suavizados y derivados utilizando el método de Savitzky y Golay con el objetivo de eliminar la información que no pertenece a la constitución química de las muestras y resaltar los picos pequeños que nos pudieran dar información sobre la formación de los productos de degradación del LLDPE. El suavizado del espectro se obtuvo haciendo un ajuste polinomial cuadrático de $2n + 1$ puntos vecinos, encima y debajo de cada punto en particular y a lo largo de todos los puntos del espectro, en este caso $n = 4$. La primera derivada del espectro se obtiene calculando la primera derivada de este ajuste cuadrático [9].

5.2.5. Análisis de componentes principales

El Análisis de Componentes Principales (PCA) es una técnica estadística de análisis multivariado que sintetiza la información, o reduce su dimensión (número de variables). En una base de datos con una cantidad significativa de variables, el objetivo es reducirlas a un número menor, perdiendo la menor cantidad de información posible. Las nuevas variables obtenidas son llamadas componentes principales (PC) y son una combinación lineal de las variables originales que se van construyendo según el orden de importancia en cuanto a la variabilidad total que recogen de la muestra y son independientes entre sí [10].

La idea básica del PCA es extraer un nuevo conjunto de variables ortogonales, no correlacionadas, que son la combinación lineal de las originales, que describan el sistema bajo investigación y las variaciones y tendencias clave en los datos de operación en un espacio de dimensiones más pequeño que el original. El PCA es comúnmente utilizado para clasificar e identificar los patrones de comportamiento de los datos [11].

Un aspecto fundamental del PCA es la elección del número de PC significativos, que contengan la información relevante del sistema en estudio. Se han descrito varios procedimientos para la estimación del número de PC significativos, aunque generalmente se toman los PCs que contengan el mayor porcentaje de la variabilidad total [12].

Un método para seleccionar el número de componentes significativos, y que fue el utilizado en el presente trabajo, es el llamado proporción de variabilidad explicada. Este método consiste en dividir la suma de los valores propios (λ) de la matriz de covarianzas entre la suma de todos los valores propios y multiplicarlo por 100. Se suele, por lo tanto, considerar que sólo se toman en cuenta los componentes que explican más del 90% o 95% de la variabilidad total. En este caso los dos primeros PC contienen más del 99 % de la variabilidad total de los datos [13].

Los espectros obtenidos en el presente trabajo fueron estudiados por PCA el objetivo de identificar los cambios relevantes causados por el proceso de degradación e identificar el patrón de comportamiento de los datos [10, 14].

REFERENCIAS

- [1] <http://www.uaa.mx/CCAGR/dda/historico2006bweb.htm>
- [2] <http://www.aguascalientes.gob.mx/seplade/prod/CIFRA/2007/2doSemestre/capitulo1.asp>
- [3] ASTM. Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics, 1999. ASTM D 1435 Annual Book of ASTM Standards. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 1999.
- [4] Jacques Sampers, Important of weathering factors other than UV radiation and temperatura in outdoor exposure, *Polym Degr Stab* 76 (2002) 455-465.
- [5] Annual Book of ASTM Standards. Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 2001.
- [6] M.E. Nichols, C.M. Seubert, W.H. Weber, J.L. Gerlock. A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings. *Progress in Organic Coatings* 43 (2001) 226.
- [7]. Fuan Tsai and William Philpot. Derivative Analysis of Hyperspectral Data. *Remote Sens. Environ.* 66 (1998) 41.
- [8] J. Meghan Salmon. Derivative Spectroscopy for Remote Sensing of Water Quality, Final Report. Center for Imaging Science, Rochester Institute of Technology. May 2000.
- [9] K. Wiggins, R. Palmer, W. Hutchinson, P. Drummond, An investigation into use of calculating the first derivative of absorbance spectra as a tool for forensic fibre análisis, *Science and Justice* 47 (2007) 9-18.
- [10] J. E. Jackson. *A User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York, 1991.
- [11] Richard A. Johnson and Dean W. Wichern, *Spectroscopy Applied Multivariate Statistical Analisis*, 4 ed. Prentice Hall 1998.

- [12] Nuria Pou Saboya Análisis de control de preparados farmacéuticos mediante espectroscopia en el infrarrojo próximo. Tesis doctoral Universidad Autónoma de Barcelona, 2002.
- [13] Mathieu Kessler. Apuntes de Estadística Industrial. Departamento de Matemática Aplicada y Estadística, Universidad Politécnica de Cartagena. 2003.
- [14] Emilio Marengo, Maria Cristina Liparota, Elisa Robotti, Marco Bobba, Maria Carla Gennaro. Monitoring of pigmented surfaces in accelerated ageing process by ATR–FT-IR spectroscopy and multivariate control charts. *Talanta* 66 (2005) 1158–1167.

CAPITULO VI

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los efectos de la intemperie en las muestras de LLDPE; los cuales fueron obtenidos utilizando espectroscopia UV-Vis, Raman y cambio de color. El comportamiento de los datos obtenidos fue analizado por espectroscopia derivada y PCA.

El proceso de degradación de los polímeros es complejo y, hasta el momento, no ha sido completamente entendido, siendo aún materia de interés entre la comunidad científica [1]. En la mayoría de los trabajos reportados [2-10], se ha estudiado el polietileno en forma de películas transparentes y sin estabilizar, también se ha reportado la influencia de la intemperie en diferentes regiones geográficas sobre este material, ya sea puro o dopado con algún tipo de aditivo o pigmento, o una combinación de ambos.

El material utilizado para desarrollar el presente trabajo contiene aditivos que en teoría le dan estabilidad a la intemperie, sin embargo su color se degrada cuando son expuestos a ésta. Debido a que el uso final de los productos elaborados con este material es estar expuestos al medio ambiente, en el presente trabajo se estudiaron placas de 0.5 mm tomadas de los productos finales con y sin pigmento con los objetivos de: a) cuantificar el tiempo que tarda en degradarse el color del material, b) determinar si existe alguna degradación en la matriz polimérica y c) comprobar la eficiencia de los estabilizadores.

Las técnicas utilizadas para evaluar los efectos de la intemperie en las muestras de LLDPE, fueron la espectroscopia UV-Vis, con la cual se obtuvo información sobre la degradación de los pigmentos y la formación de grupos insaturados; la espectroscopia Raman, que se utilizó para detectar los cambios en la estructura molecular del LLDPE, que son la formación de grupos insaturados y grupos carbonilos; y la colorimetría, que se utilizó para evaluar la degradación superficial y de los pigmentos, cuantificados como cambio de color. Finalmente, los espectros obtenidos fueron analizados con espectroscopia derivada y análisis de componentes principales.

Por cuestiones de presentación, solo se muestran los espectros promedio de las 16 muestras expuestas a la intemperie, obtenidos a 0, 1584, 3122, 4874, 7010 y 9314 h.

6.1 Resultados de Espectroscopia UV-Visible

En la mayoría de los polímeros, la degradación fotooxidativa ocurre vía el mecanismo de cadena libre, que se inicia cuando los cromóforos que se encuentran dentro del polímero absorben radiación UV. La reacción de degradación inicia con el rompimiento de un enlace de la cadena del polímero o en alguna otra molécula presente en la matriz polimérica; las reacciones subsecuentes incluyen la reticulación y la formación de enlaces dobles [2].

El polietileno puro es un compuesto orgánico saturado que no absorbe radiación UV en el rango de 290-400 nm, su fotooxidación es inducida por las impurezas contenidas en la matriz polimérica, que son adicionadas durante el proceso de manufactura o bien, por los aditivos adicionados para darle ciertas características de resistencia o estabilidad al material o por los pigmentos utilizados [3]. El LLDPE utilizado en el presente trabajo no es puro, contiene aditivos que absorben en la región de 190-400 nm; en la Fig. 6.1 se presentan los espectros normalizados de absorción UV-Vis de las muestras sin exponer y expuestas a la intemperie. Los espectros presenta bandas de absorción en la región de 190-400 nm con λ_{max} a los 256, 304 y 348 nm; estas bandas son atribuidas a estructuras insaturadas como los dienos, tetraenos y tetraenilos respectivamente [4-6]. Algunos de los aditivos usualmente utilizados para fotoestabilizar a los polímeros que son expuestos a la intemperie son los estabilizadores, absorbedores de UV, antioxidantes y desactivadores de estados excitados, entre otros. Estos aditivos actúan en sinergia para retardar la degradación del material polimérico [7 - 9].

En trabajos previos sobre degradación artificial y a la intemperie del polietileno [3, 10] se ha reportado la formación de diferentes grupos orgánicos insaturados y grupos carbonilos como productos de la fotodegradación. Entre los grupos insaturados se

encuentran los vinilidenos monosustituidos, vinílicos no sustituidos, vinil sustituido, y los grupos trienil cuyas bandas de absorción se encuentran en los 194, 199, 205 y 324 nm respectivamente [4, 5]. La presencia de alguno de estos grupos funcionales en los espectros de absorción UV-Visible (UV-Vis) es un indicio de degradación del material expuesto a la intemperie, ya sea del LLDPE o de los aditivos adicionados al polímero [11]. Los grupos insaturados están formados por orbitales π , cuya transición electrónica se lleva a cabo en la región UV-Vis del espectro, siendo observables por medio de espectroscopia UV-Vis. De acuerdo a la Ley de Beer, citada en el Apéndice I del presente trabajo, la intensidad de las bandas de absorción en los espectros UV-Vis es proporcional a la concentración de los grupos cromóforos que originan dicha banda [12, 13].

Los espectros de absorción UV-Vis, normalizados a la banda de absorción máxima, de las muestras sin color (Fig. 6.1 a)) presentan bandas de absorción en la región de 190-400 nm, las cuales son atribuidas a los aditivos adicionados al material polimérico; después de las 552 h de exposición se presenta una ligera disminución de la absorbancia en la región de 250 a 330 nm; manteniéndose constante el resto del tiempo de exposición. Esta disminución de absorbancia indica que la concentración inicial de grupos cromóforos cambió por efectos de la exposición al medio ambiente.

Los espectros de absorción UV-Vis, normalizados a la banda de máxima absorción, del LLDPE color naranja son mostrados en la Fig. 6.1 b), en los cuales se observa que las muestras presentan una banda de absorción de 190-400 nm, que corresponde a la matriz polimérica, y cuyo comportamiento es similar al de las muestras sin color. Los espectros de la muestra naranja presentan una segunda banda de absorción en la región de 400-600 nm atribuida al pigmento naranja. Las muestras sin exponer a la intemperie presentan una banda máxima de absorción (λ_{\max}), a 462 nm; esta λ_{\max} presenta un efecto hipocrómico conforme se incrementa el tiempo de exposición, lo que indica que el pigmento naranja se degrada [14]. El efecto hipocrómico de la banda atribuida al pigmento naranja se da en forma exponencial, como se aprecia en la Fig. 6.2; es importante resaltar que la máxima degradación ocurre dentro de las primeras 1000 horas de exposición. Aunado al decremento de la absorbancia, la λ_{\max} experimenta un efecto hipsocrómico o corrimiento hacia el azul

[14], ver Fig. 6.3. No fue posible conocer la composición química de los pigmentos azul y naranja, por ser considerados como secreto industrial.

Los espectros de absorción UV-Vis, normalizados a la banda de absorción máxima, del LLDPE color azul, Fig. 6.1 c), presentan bandas de absorción en la región de 190-400 nm, que corresponde a la matriz polimérica y cuya absorbancia disminuye ligeramente después de las 552 h de exposición en la región de 250-350 nm, manteniéndose constante el resto del experimento. La absorbancia de 500-800 nm, que corresponde al pigmento azul, permanece invariante durante todo el tiempo de exposición, por lo que se concluye que el pigmento azul no se degrada por efectos de la intemperie.

La absorbancia de la muestra de color negro sin exponer es, prácticamente, constante de 300-800 nm como se observa en la Fig. 6.1 d); después de las 552 horas de exposición se observa un incremento en los grupos absorbentes en la región de los 256 nm. El pigmento negro utilizado en las muestras negras es negro de humo, uno de los estabilizadores a la radiación UV más utilizado en la industria de los polímeros por su efectividad, bajo costo y larga duración [15]. De lo anterior se deduce que aunque el pigmento no se degrada, existe una degradación en el material polimérico, que por espectroscopia UV-Vis no es posible definir si es en la matriz polimérica o en los aditivos.

La espectroscopia UV-Vis permitió detectar la degradación del pigmento naranja y que los pigmentos azul y negro no se degradan por efectos de la intemperie. También permitió detectar la formación de grupos insaturados, que son los productos de degradación de los polímeros expuestos a la intemperie, sólo que con esta técnica, no se pudo definir cual elemento del material polimérico es en sí el que se degrada, el polímero o los aditivos; tampoco indica sí la magnitud de esta degradación es suficiente para afectar la durabilidad del material.

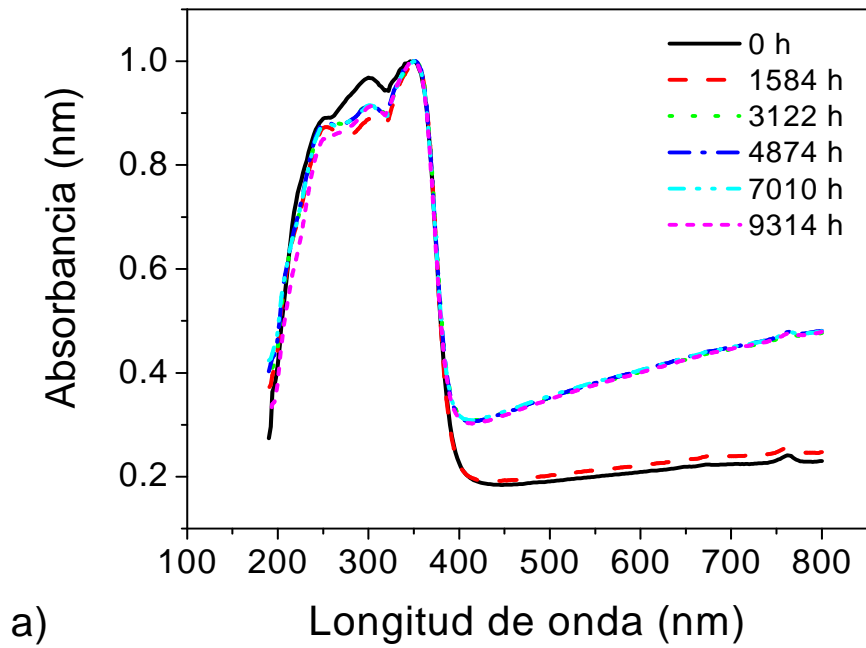


Fig. 6.1 a). Espectros UV-Vis de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.

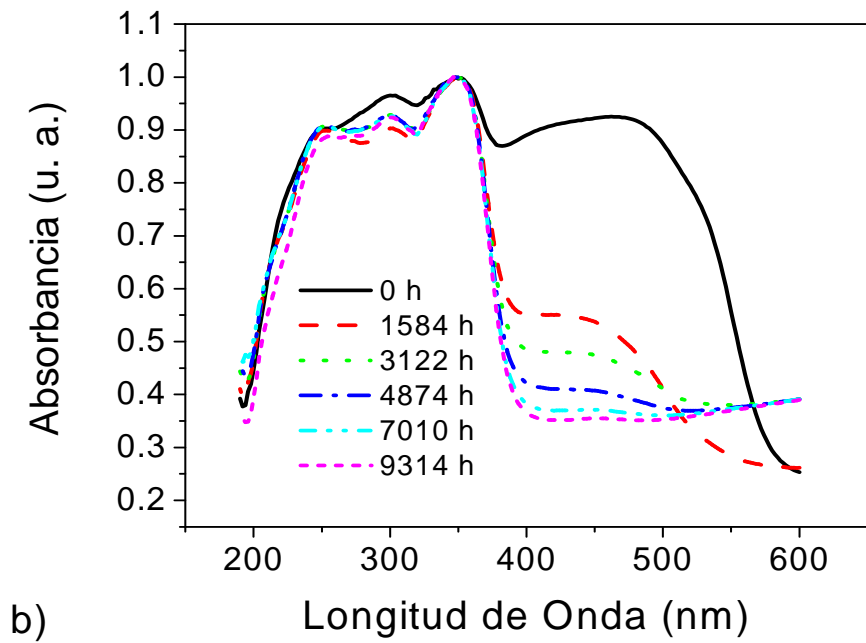


Fig. 6.1 b). Espectros UV-Vis de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.

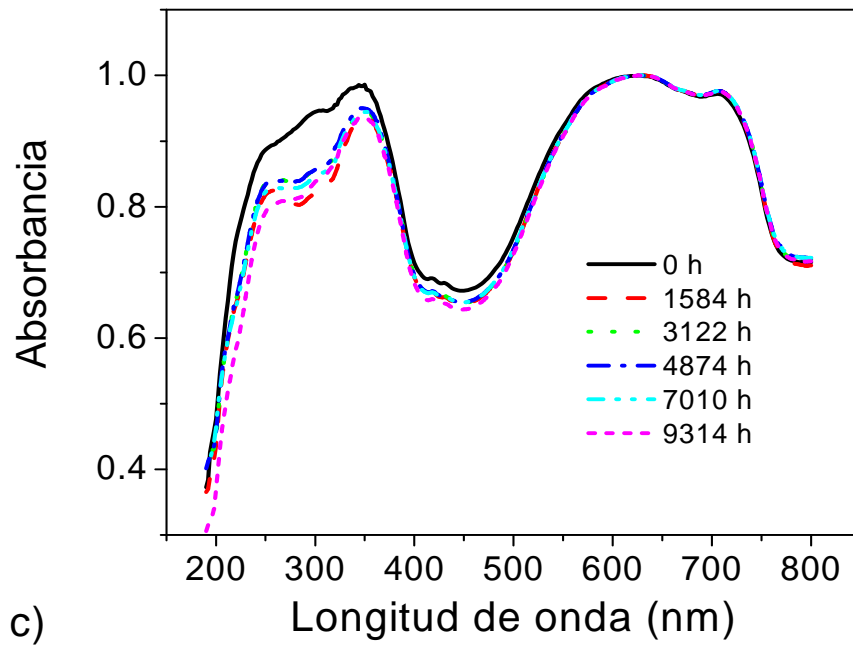


Fig. 6.1 c) Espectros UV-Vis de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.

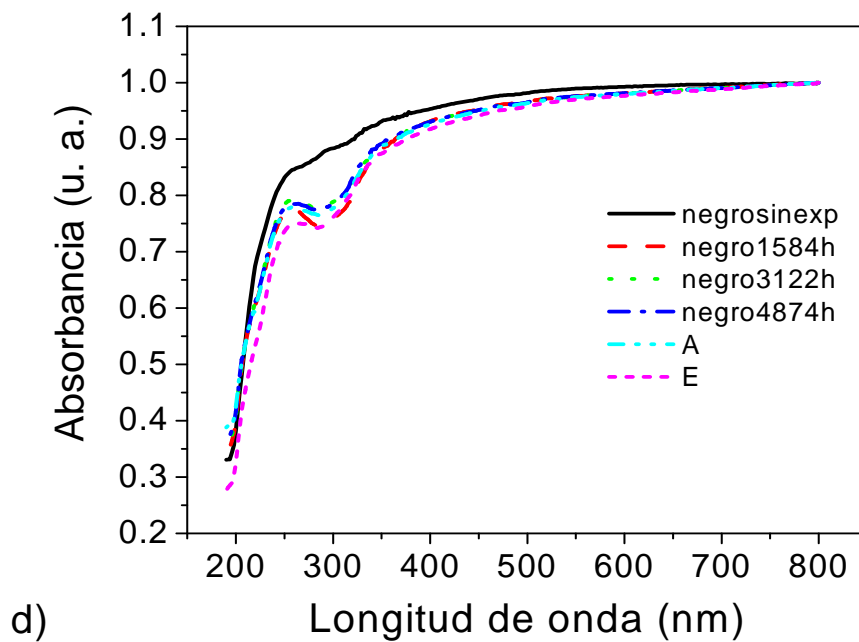


Fig. 6.1 d) Espectros UV-Vis de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

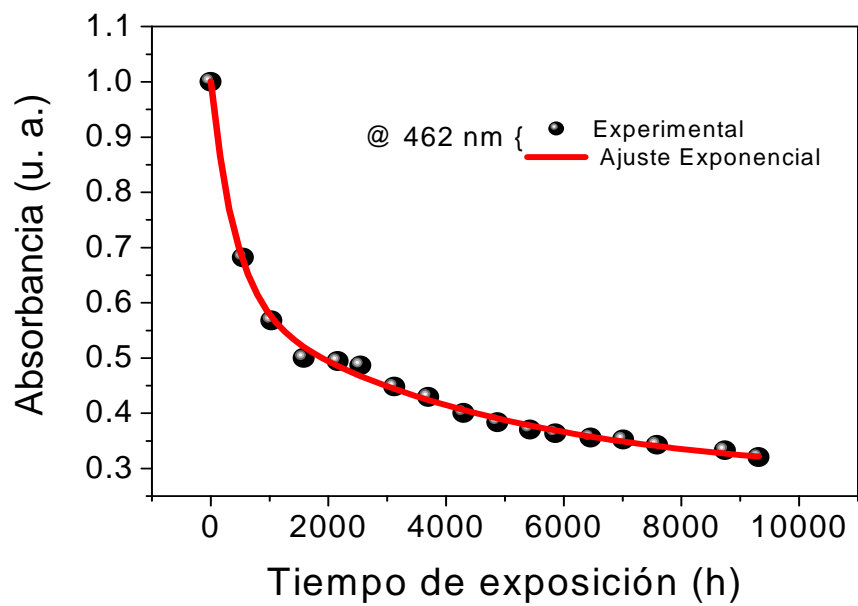


Fig. 6.2. Corrimiento hipocrómico de la absorbancia de la muestras color naranja expuesta a la intemperie a λ_{\max} de 462 nm con respecto al tiempo de exposición a la intemperie.

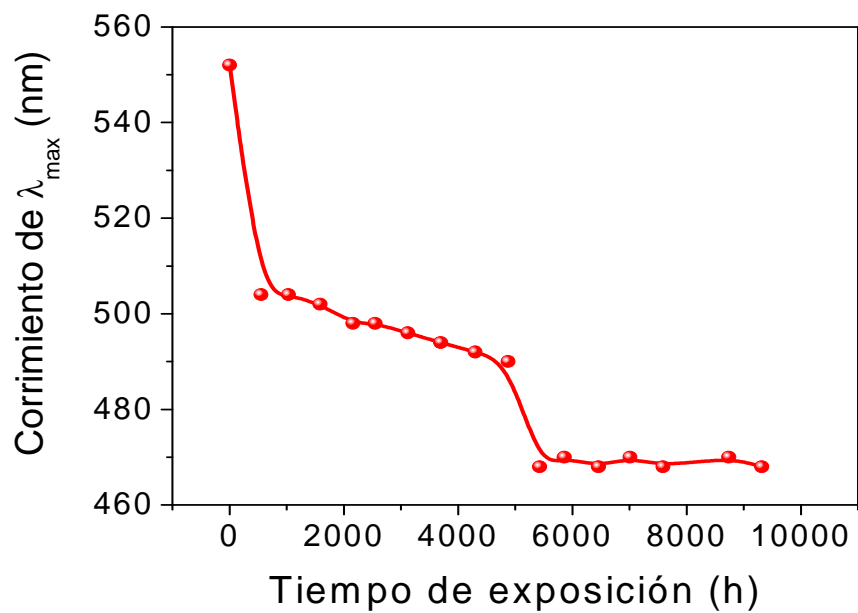


Fig. 6.3. Corrimiento hipsocrómico de la banda máxima de absorción, λ_{\max} , del pigmento naranja con respecto al tiempo de exposición a la intemperie.

6.1.1. Espectroscopia UV-Visible Derivada

La forma como son presentados los espectros UV-Vis de las muestras en la Fig. 6.1, no permite cuantificar la degradación que están experimentando. La espectroscopia derivada es un método alternativo para presentar los datos espectrales en una forma más útil que los espectros de orden cero y resaltar las bandas pequeñas difíciles de detectar en estos [16, 17], por eso, para comprobar la existencia de la degradación del material polimérico, se utilizó la técnica de espectroscopia derivada aplicada tanto a los espectros UV-Vis de las muestras sin exponer como a los de las muestras expuestas (los espectros fueron suavizados y derivados de acuerdo al algoritmo de Savitzky y Golay [16], descrito en el capítulo V del presente trabajo). La espectroscopia derivada es un método alternativo para presentar los datos espectrales en una forma más útil que los espectros de orden cero y resaltar las bandas pequeñas difíciles de detectar en los espectros de orden cero

Los espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras expuestas a la intemperie se presentan en la Fig. 6.4, los cuales se pueden dividir en dos regiones: la región de 190 a 400 nm, atribuida al material polimérico y cuyo comportamiento es similar en todas las muestras expuestas a la intemperie; y la región más allá de los 400 nm, atribuida a los pigmentos utilizados y cuyo comportamiento permanece constante para las muestras sin color, y de color azul y negro, pero presenta un decremento para las muestras de color naranja.

Analizando la región de 190-400 nm de los espectros UV-Vis suavizados y derivados de las muestras expuestas a la intemperie (Fig. 6.4) se observa la formación de nuevas bandas en 206, 230 y 328 nm, que son los puntos de inflexión de los espectros de orden cero; estas bandas corresponden a grupos vinílicos sustituidos, compuestos del tipo de los dienos y a radicales trienilos respectivamente. Estos grupos insaturados son productos de la fotodegradación de los polímeros [4, 5]. Al aplicar la primera derivada a los espectros UV-Vis obtenidos a diferentes tiempos de exposición, los puntos de inflexión no permanecen constantes; la banda a 206 nm tiende a disminuir y las bandas a 230 y 330

tienden a incrementarse [18]. Lo anterior es un signo de degradación del material polimérico, lo que no define, es que elemento experimenta la degradación, si la matriz polimérica o los aditivos adicionados al polímero.

La razón de las bandas a 206, 230 y 328 nm, respecto a una banda base se consideró arbitrariamente como la concentración relativa de los grupos funcionales que originan dicha banda de absorción [19]. La banda base de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro se toman a 756, 754, 416 y 536 nm respectivamente.

Las concentraciones de los grupos vinílicos sustituidos, compuestos del tipo de los dienos y de los radicales trienilos son mostrados en la Fig. 6.5. En estas gráficas se observa que la variación de la concentración de los grupos insaturados es similar para todas las muestras expuestas a la intemperie: la concentración de los grupos vinilos sustituidos tiende a disminuir mientras que la de los dienos y los radicales trienilos tiende a incrementarse.

El espectro UV-Vis suavizado y derivado en la región más allá de los 400 nm, atribuida a los pigmentos utilizados para darle color al LLDPE, de las muestras de color azul y negro permanece constante a lo largo de todo el experimento, Fig. 6.4 c) y d), es decir, la concentración del pigmento no cambia durante la exposición a la intemperie, lo que indica que el pigmento azul y negro no experimentan degradación al ser expuestos a la intemperie.

La región de los 400-600 nm del espectro suavizado y derivado de la muestra naranja, Fig. 6.4 b), decrece conforme transcurre el tiempo de exposición a la intemperie, esto demuestra que la concentración de los grupos cromóforos que absorben radiación en esta región disminuye, es decir que el pigmento naranja si se degrada por efectos de la exposición a la intemperie.

La variación de la concentración del pigmento naranja durante el experimento fue obtenida calculando la razón entre la primera derivada de la λ_{\max} a cada tiempo de exposición y la línea base, 754 nm. El porcentaje de pigmento naranja contenido en la

matriz polimérica se calculó normalizando al valor máximo la razón entre la primera derivada de la λ_{\max} a cada tiempo de exposición y la línea base, ver Fig. 6.6 a) [19]. En la Fig. 6.6 b), se muestra el porcentaje de pigmento degradado calculado de restarle al porcentaje inicial de pigmento contenido en la matriz polimérica el porcentaje de pigmento contenido en la matriz polimérica a cada tiempo de exposición.

Con la derivación de los espectros UV-Vis se detectó la formación de pequeñas bandas correspondientes a los productos de degradación de los polímeros, pero no definió si estas bandas corresponden a la degradación del LLDPE en sí o a la degradación de los aditivos que contiene. Sin embargo con espectroscopia Raman se determinó que estos productos de degradación pertenecen a la degradación de los aditivos.

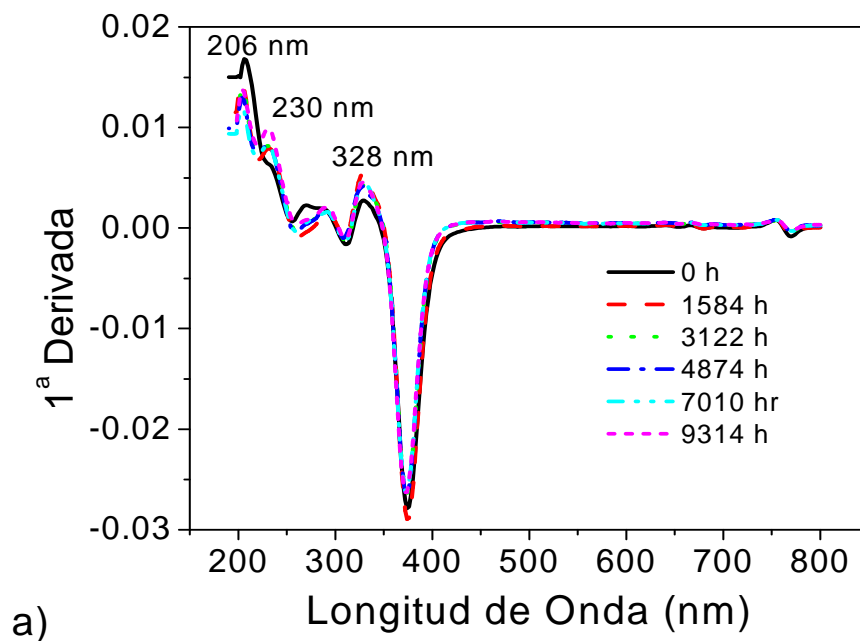


Fig. 6.4 a) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.

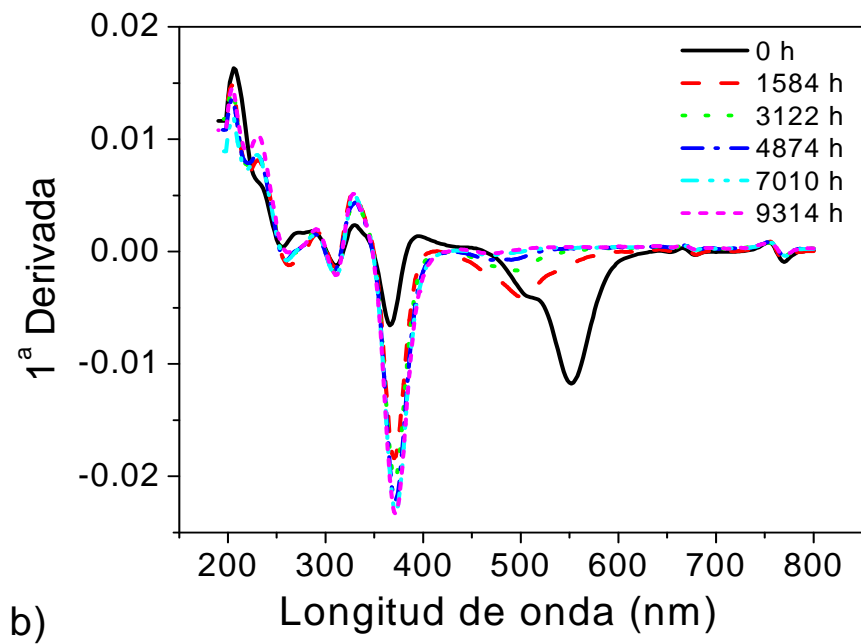


Fig. 6.4 b) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.

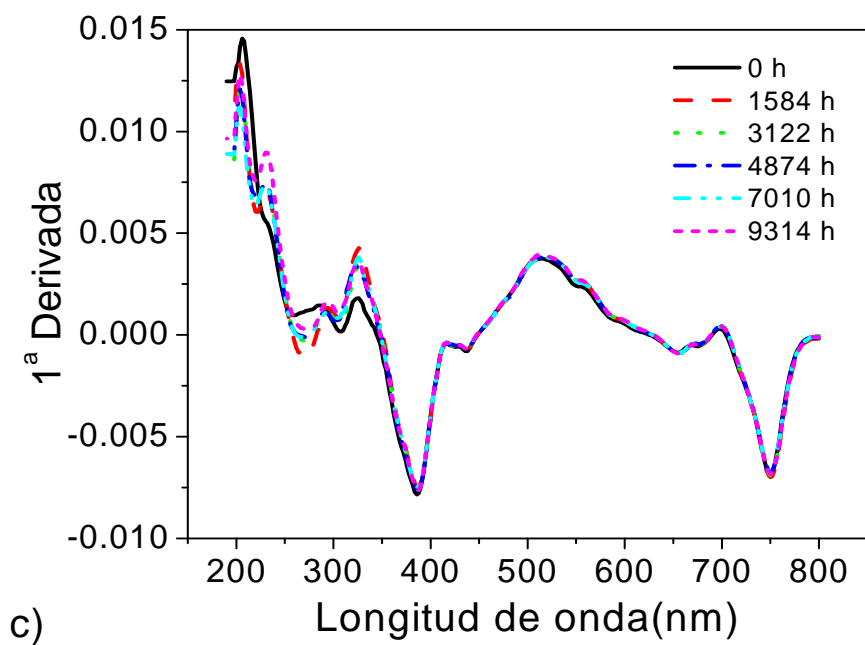


Fig. 6.4 c) Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.

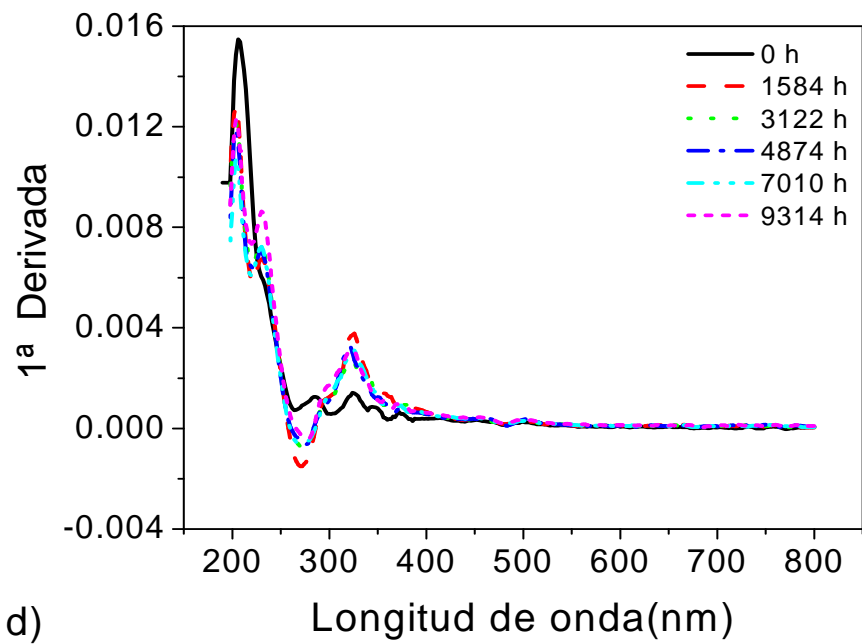


Fig. 6.4 d). Espectros UV-Vis normalizados, suavizados y derivados de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

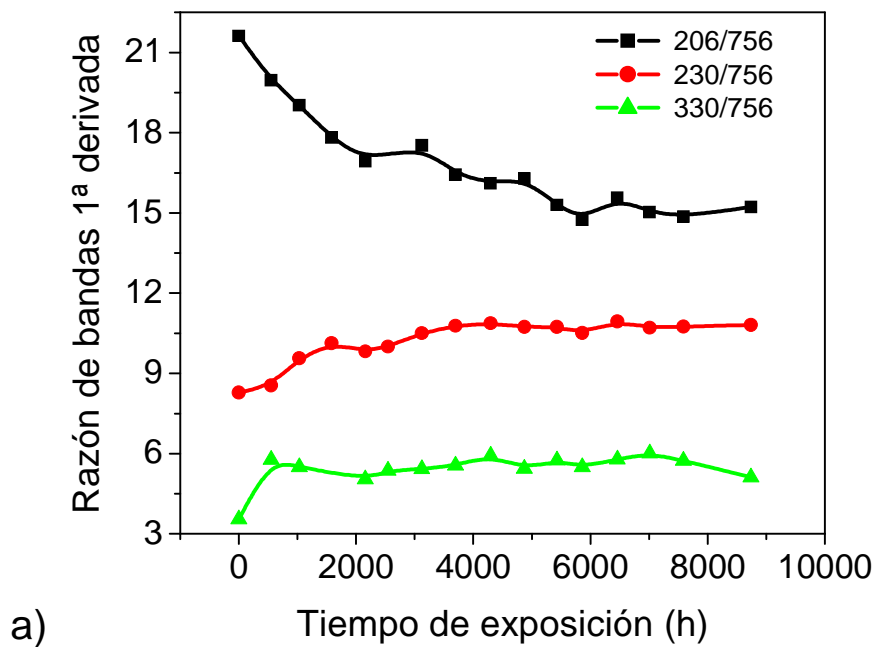
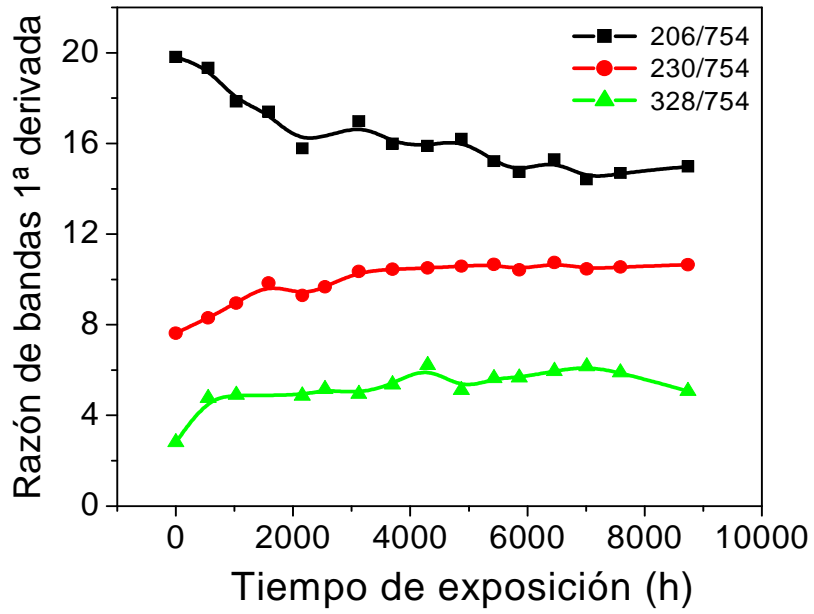
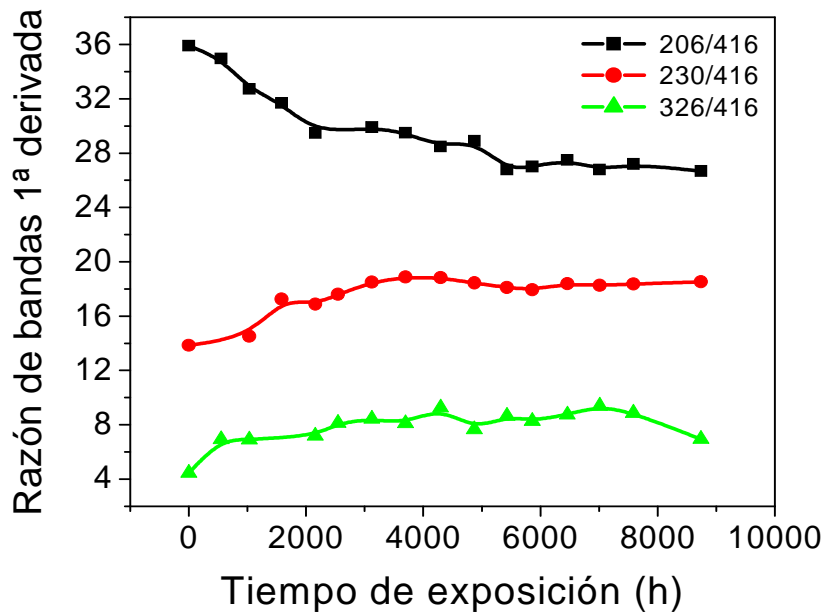


Fig. 6.5 a). Razón de las bandas de absorción de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.



b)

Fig. 6.5 b). Razón de las bandas de absorción de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.



c)

Fig. 6.5c). Razón de las bandas de absorción de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.

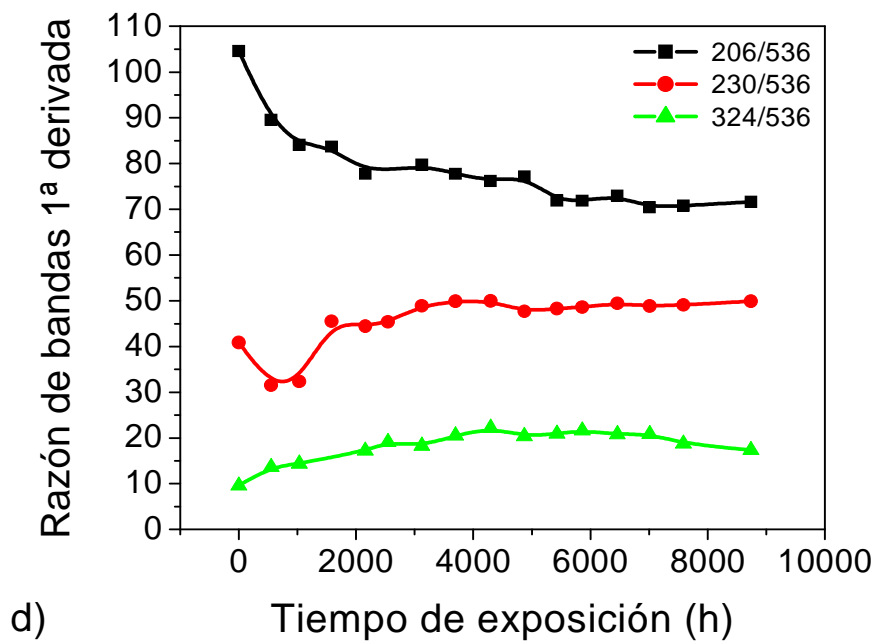


Fig. 6.5 d). Razón de las bandas de absorción de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie a 206, 230 y 330 nm y la línea base.

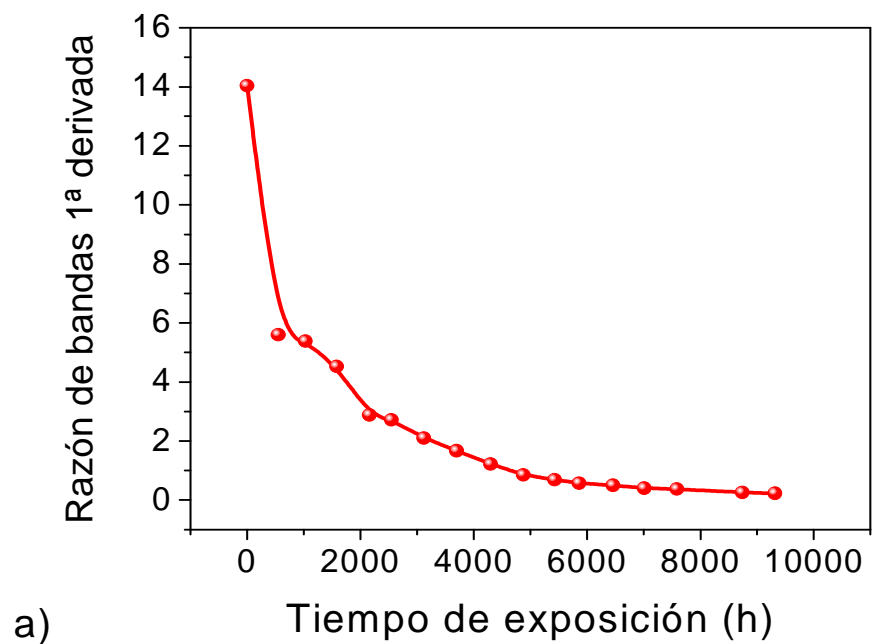


Fig. 6.6 a). Cuantificación del pigmento naranja: Razón de λ_{\max} con la línea base.

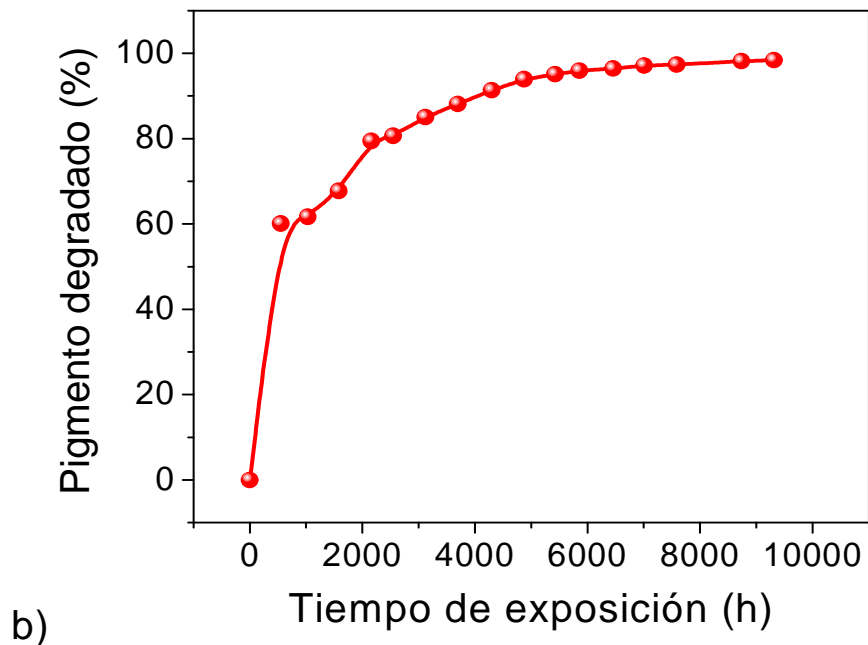


Fig. 6.6 b). Cuantificación del pigmento naranja: pigmento degradado (%).

6.1.2. PCA de los espectros UV-Vis

En la Fig. 6.7 se presentan los resultados del PCA para cada una de las muestras analizadas. Los resultados de PCA del presente trabajo se basan únicamente en el componente principal 1 (PC1) y el componente principal 2 (PC2), debido a que entre ambos contienen más del 99 % de la información de la variación total de los datos.

En el PCA de las muestras sin color, ver Fig. 6.7 a), se observa que los espectros sin exponer y hasta las 8738 h de exposición a la intemperie, forman un grupo disperso, mientras que las muestras con 9314 h de exposición forman otro grupo [20].

En la Fig. 6.7 b), se muestran los resultados del PCA de las muestras color naranja, donde se observa que los espectros se ubican en cuatro grupos diferentes: el primer grupo formado por las muestras sin exponer, el segundo grupo formado por las muestras con 552 h de exposición, el tercer grupo comprende las muestras con 1032 y 1584 h de exposición y

el cuarto grupo formado por los espectros a partir de las 2160 h. Estadísticamente podemos corroborar que el primer cambio del espectro se da alrededor de las 552 h y el segundo se da después de las 2160 h de exposición de las muestras a la intemperie. Con los resultados obtenidos por espectroscopia derivada y por PCA, se concluye que las variaciones de los espectros de las muestras color naranja no sólo se deben a la degradación del pigmento naranja, sino también, probablemente, a la formación de grupos vinílicos [21].

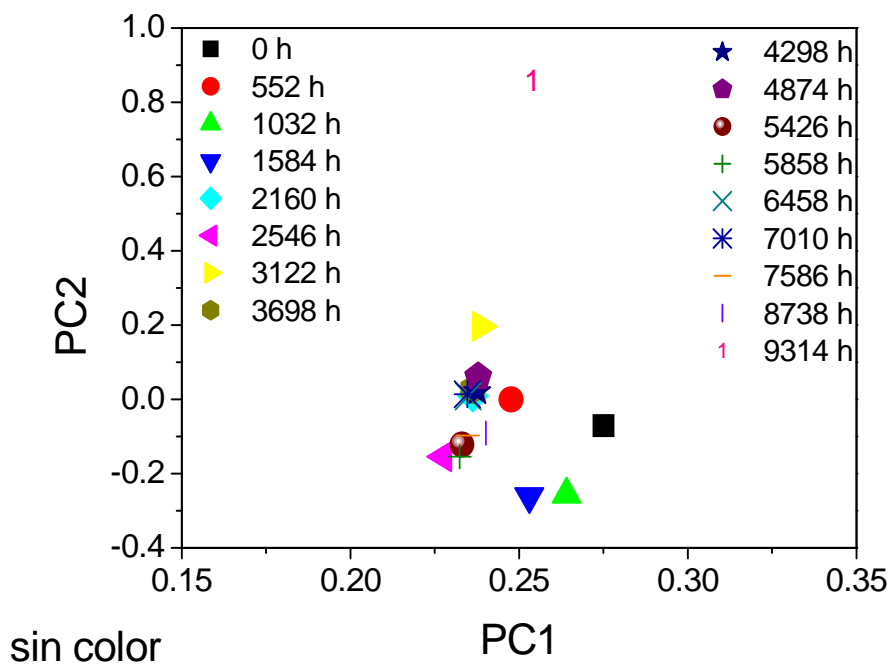


Fig. 6.7 a). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras sin color expuestas a la intemperie.

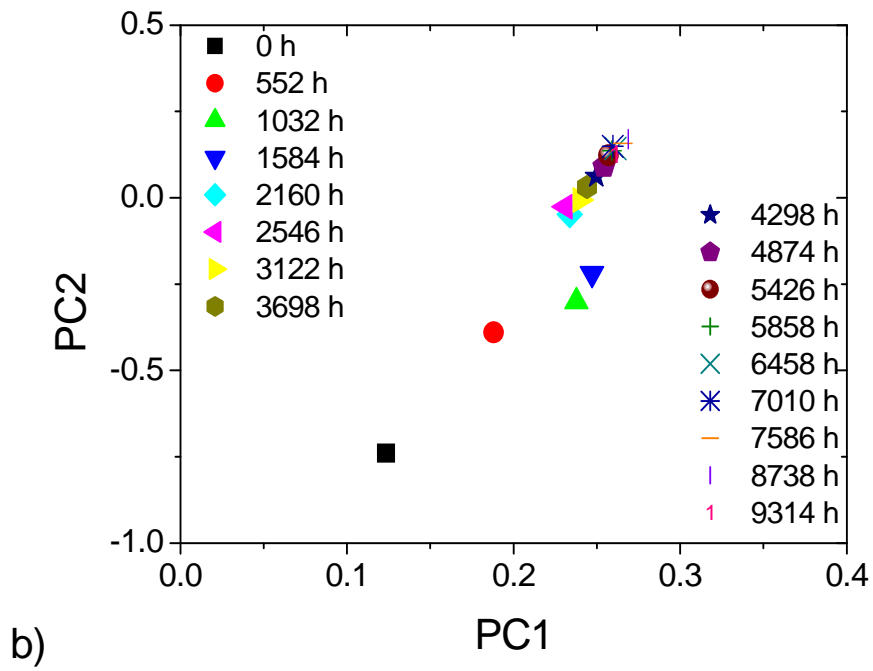


Fig. 6.7 b). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color naranja expuestas a la intemperie.

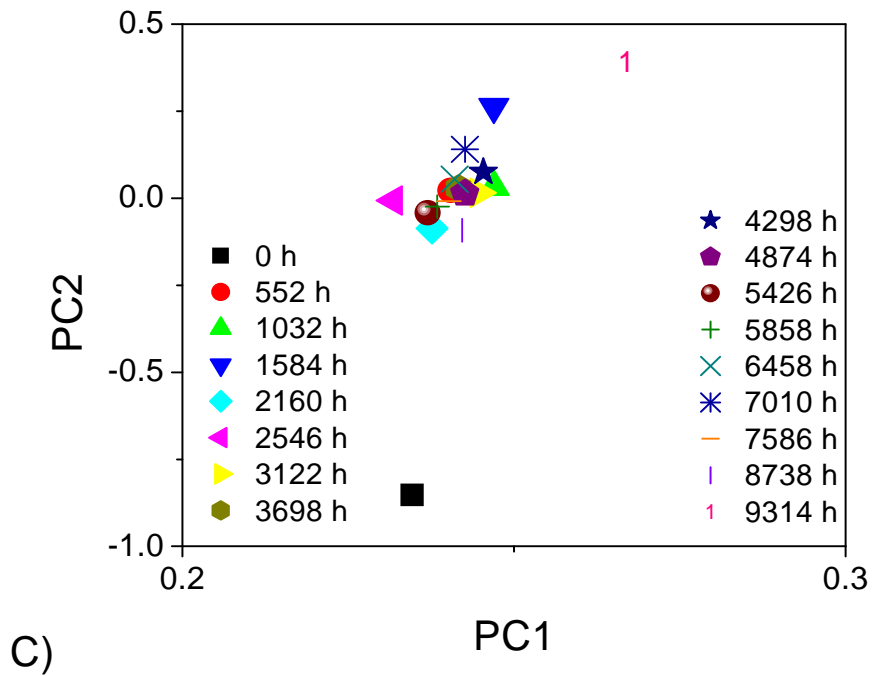


Fig. 6.7 c). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color azul expuestas a la intemperie.

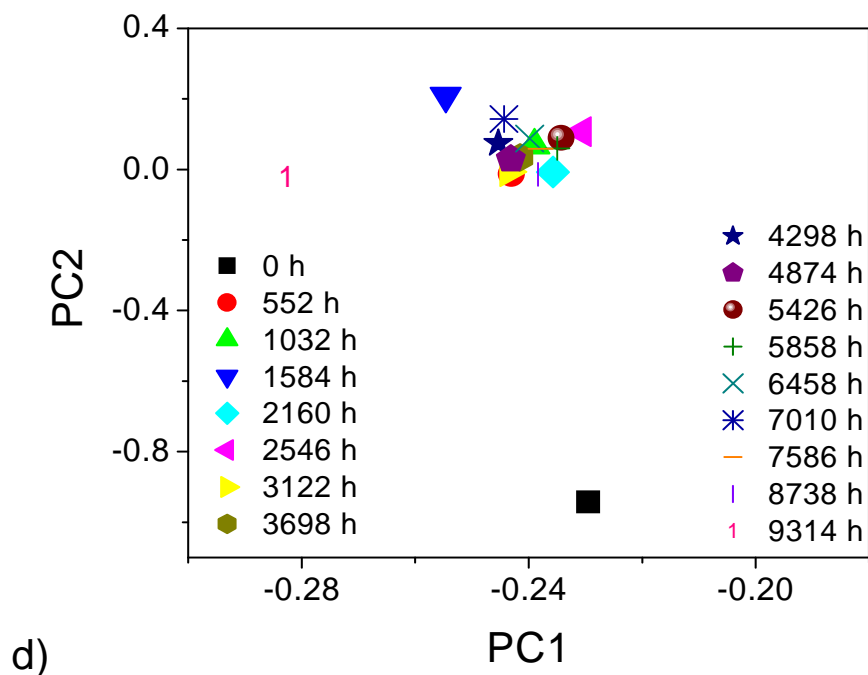


Fig. 6.7 d). PCA de los espectros UV-Vis de las muestras color negro expuestas a la intemperie.

Los resultados del PCA para las muestras color azul y color negro son mostrados en la Fig. 6.7 c) y d), respectivamente en las cuales podemos observar que los espectros de ambas muestras se comportan similarmente formando tres grupos: los espectros de las muestras sin exponer a la intemperie forman un grupo uniforme, mientras que los espectros de las muestras expuestas desde 552 h y hasta 8738 h forman un grupo disperso y el tercer grupo es formado por las muestras con 9314 h; lo anterior indica que los espectros de las muestras con 9314 h de exposición son diferentes a los de las muestras sin exponer.

La variación del componente principal 1 (PC1) y del componente principal 2 (PC2), se debe al decremento de la absorbancia en la región de 250-330 nm de los espectros UV-Vis y al desplazamiento de todo el espectro respecto a la línea base respectivamente. Queda pendiente demostrar si el comportamiento de los espectros mostrada en el PCA se deba a la formación de los compuestos insaturados detectados por medio de la espectroscopia derivada [22].

6.2. Resultados de Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy útil para identificar compuestos químicos por que ofrece importantes ventajas como herramienta analítica, provee análisis rápidos, no destructivos y requiere poca o nula preparación de la muestra. Sus resultados equivalen a la huella digital del compuesto a identificar [23]. Aunque la espectroscopia Raman y la infrarroja (IR) son espectroscopias vibracionales y complementarias, frecuentemente se utiliza la espectroscopia Raman para caracterizar los polímeros ya que las bandas asociadas con las vibraciones de la cadena polimérica son mas intensas en el espectro Raman que en el IR [24].

Los principales productos de degradación del PE son los grupos carbonilo ($C = O$) y los compuestos insaturados, constituidos por dobles enlaces carbono-carbono ($C = C$); estos grupos funcionales se acumulan en la matriz polimérica, los cuales son detectados por medio de técnicas espectroscópicas. En trabajos previos [25- 28], se ha monitoreado la degradación del polietileno por medio de espectroscopia IR tomando como índice de degradación la formación de grupos carbonilos ($C = O$). En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia Raman para caracterizar la degradación el LLDPE expuesto a la intemperie tomando como índice de degradación la formación de $C = C$; la fuente de excitación del sistema Raman utilizado para el análisis de las muestras expuestas a la intemperie es un diodo láser que emite en 830 nm en el infrarrojo cercano, NIR, que disminuye el efecto de la fluorescencia en las muestras con color [24].

Una ventaja de utilizar espectroscopia Raman para detectar la formación del $C = C$ es que éste grupo funcional presenta una vibración de estiramiento fuerte y altamente polarizada que origina una banda intensa en el espectro Raman [29]. La banda de vibración del estiramiento del doble $C = C$ se observa alrededor de 1650 cm^{-1} [30]; la intensidad de esta banda en el espectro IR es pequeña y en algunos casos muy débil o no esta presente [19].

Otro grupo representativo de la fotodegradación del PE es el C = O, que presenta una vibración de estiramiento entre 1715-1740 cm^{-1} en los espectros IR y Raman [2, 10]. Las bandas del C = O en IR tienden a estar entre las más intensas del espectro, mientras en Raman tienden a ser considerablemente débiles. La intensidad de la banda del C = O en IR hace más fácil la detección de este grupo funcional por espectroscopia infrarroja, particularmente cuando se encuentra en pequeñas cantidades [30].

En la Fig. 6.8, se muestran los espectros Raman normalizados del LLDPE de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro, obtenidos a diferentes tiempos de exposición a la intemperie y sin exponer, cuyo pico principal a los 1442.9 cm^{-1} se debe a las vibraciones de flexión (*bending vibrations*), mientras que las vibraciones de “aleteo” (*wagging*) muestran una banda débil a 1371 cm^{-1} , las vibraciones de torsión muestran una banda fuerte a 1297.4 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento de la cadena C - C se observan a 1132.1 y 1063.9 cm^{-1} [31]. Las bandas correspondientes al C = O y al C = C, 1740 y 1650 cm^{-1} respectivamente, no son detectadas en los espectros Raman de las muestras analizadas, lo que indica que el material no ha experimentado cambios estructurales como consecuencia de su exposición al medio ambiente.

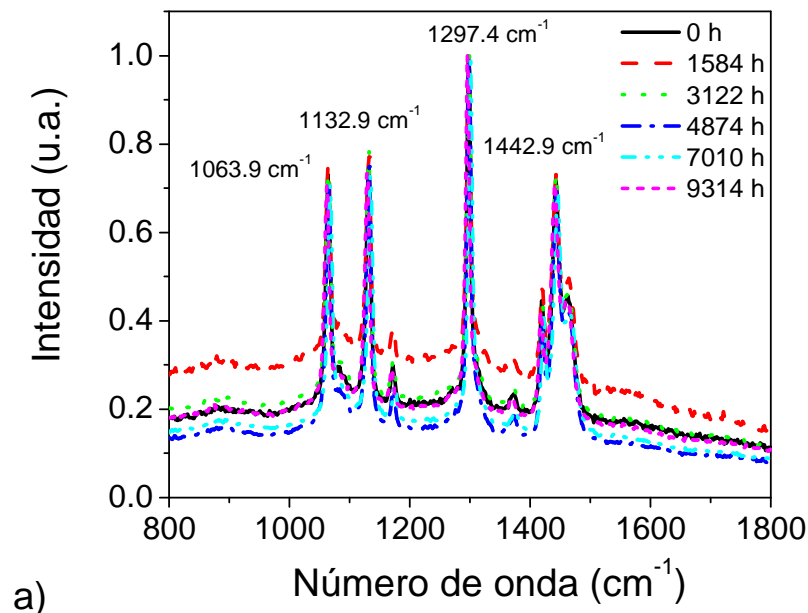


Fig. 6.8 a). Espectro Raman de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.

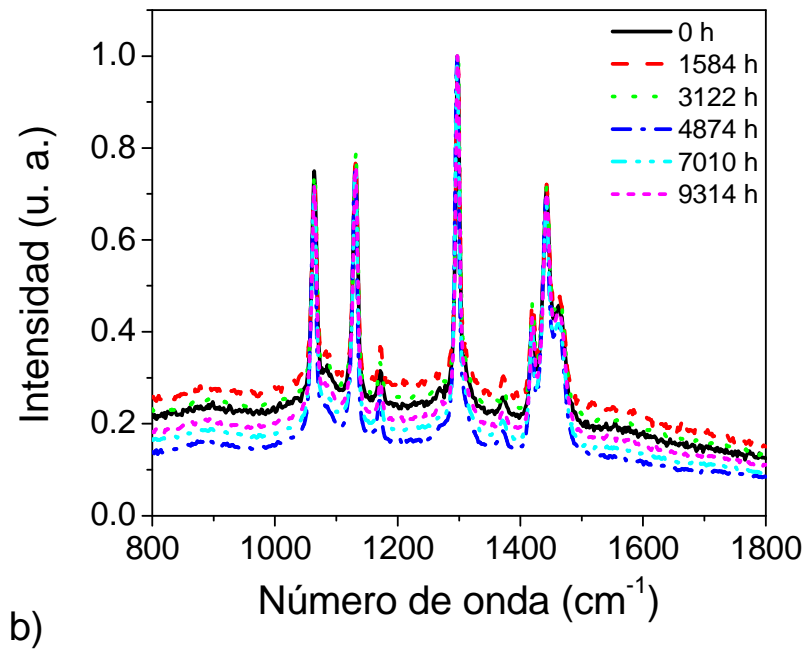


Fig. 6.8 b). Espectro Raman de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.

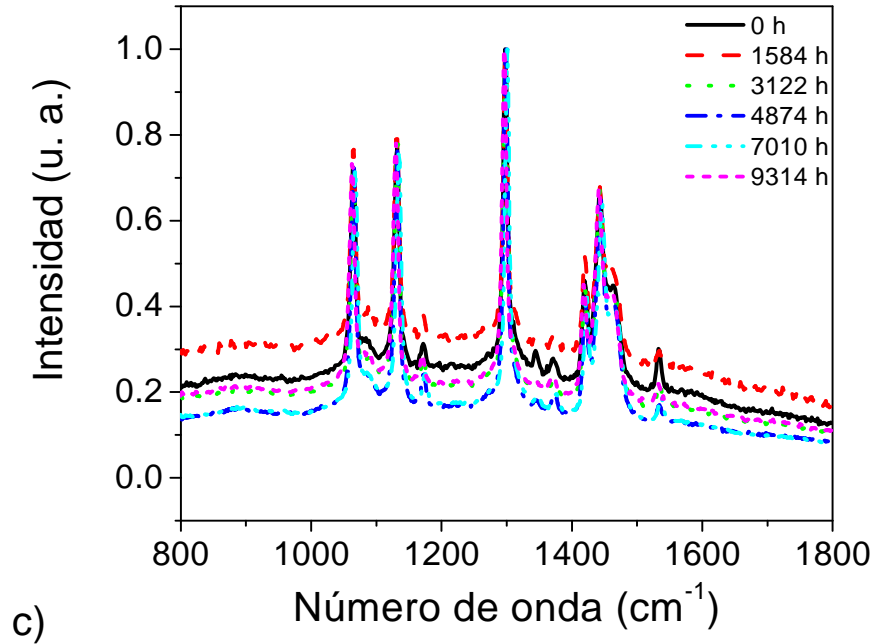


Fig. 6.8 c). Espectro Raman de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.

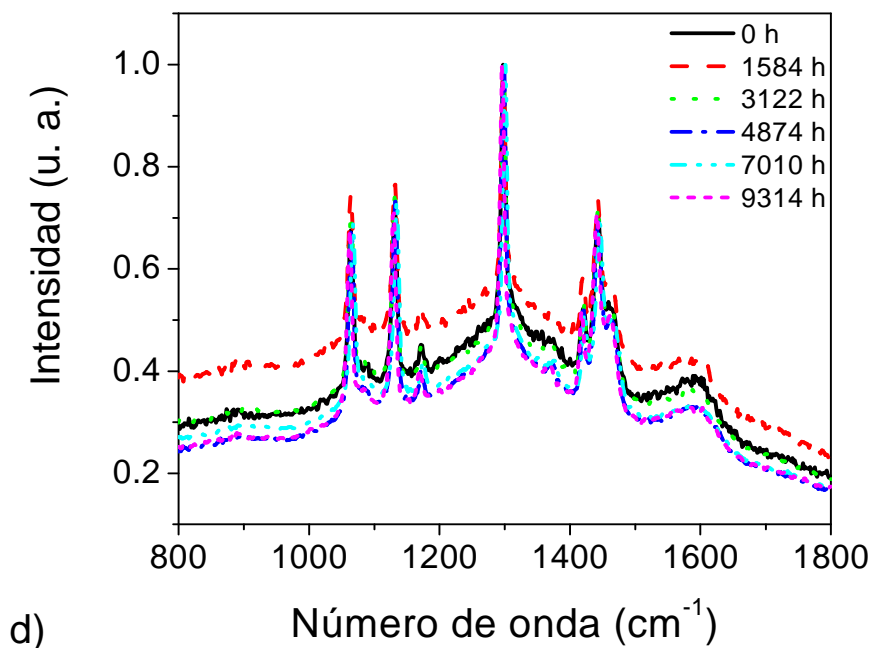


Fig. 6.8 d). Espectro Raman de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

6.2.1. Espectroscopia Raman Derivada

Los espectros presentados en la Fig. 6.8, presentan diferentes niveles de fluorescencia, lo que dificulta su análisis por que arrojan información ambigua sobre la formación de nuevas bandas.

Para disminuir el efecto de la fluorescencia y resaltar las bandas pequeñas difíciles de detectar en los espectros de orden cero [32], los espectros Raman fueron suavizados y derivados, ver Fig. 6.9. Los espectros suavizados y derivados permanecen constantes para todas las muestras y durante todo el tiempo de exposición, sin mostrar la formación de nuevas bandas en 1650 y 1740 cm⁻¹, que son el indicio de la formación de C = C ó C = O [33], ni en ninguna otra región.

Con los resultados obtenidos de la derivación de los espectros Raman se concluye que el LLDPE analizado en el presente trabajo es estable a la intemperie; y esta estabilidad

no es alterada por los diferentes pigmentos utilizados para impartirle color, lo que indica que ninguno de estos pigmentos actúa como sensibilizador de la matriz polimérica [34]. La formación de los productos de degradación, compuestos insaturados, $C = C$, detectados por espectroscopia UV-Vis no fueron detectados con la técnica de espectroscopia Raman, lo que indica que son los aditivos los que están presentando esta degradación.

6.2.2. PCA de los espectros Raman

Los resultados de PCA del presente trabajo se basan únicamente en el componente principal 1 (PC1) y el componente principal 2 (PC2), debido a que entre ambos contienen más del 99 % de la información de la variación total de los datos.

El PCA de los espectros Raman es mostrado en la Fig. 6.10, en la cual se observa que los espectros de las muestras presentan un patrón de comportamiento similar entre y dentro de las mismas muestras de diferente color, ya que forman un grupo disperso. Lo anterior indica que el patrón de comportamiento de los espectros no cambia y, por lo tanto, los espectros son, prácticamente los mismos a lo largo de todo el experimento, lo que indica que no presentan formación de bandas nuevas ni la desaparición o disminución de intensidad de las bandas presentes al inicio de la exposición a la intemperie. Con esto se concluye que el LLDPE analizado en el presente trabajo es estable a la intemperie independientemente del pigmento utilizado para impartirle color al polímero [22, 35]. La variación del PC1 se debe a las pequeñas variaciones entre las intensidades de los picos de los espectros Raman y la del PC2 a los diferentes niveles de fluorescencia que presentan.

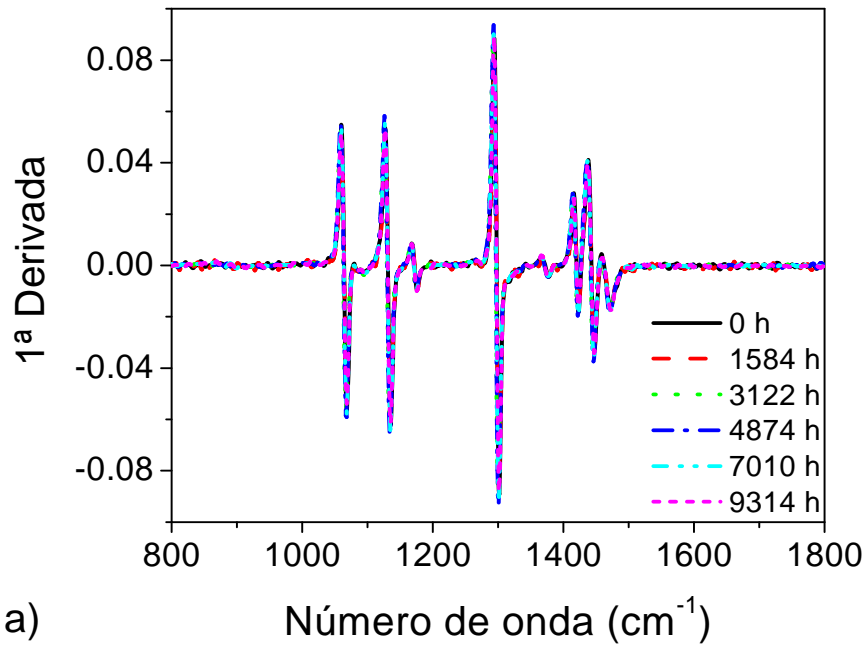


Fig. 6.9 a). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.

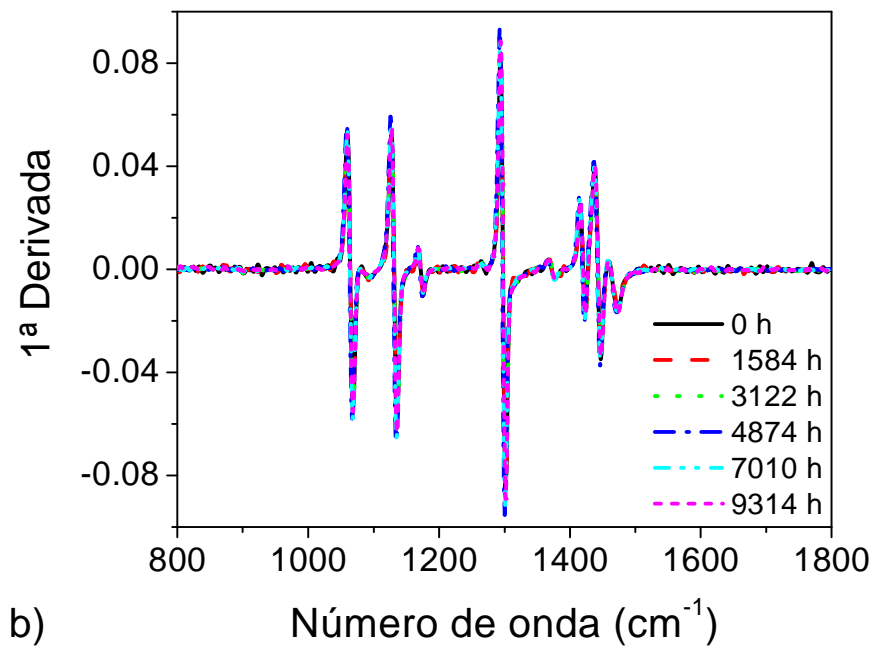


Fig. 6.9 b). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.

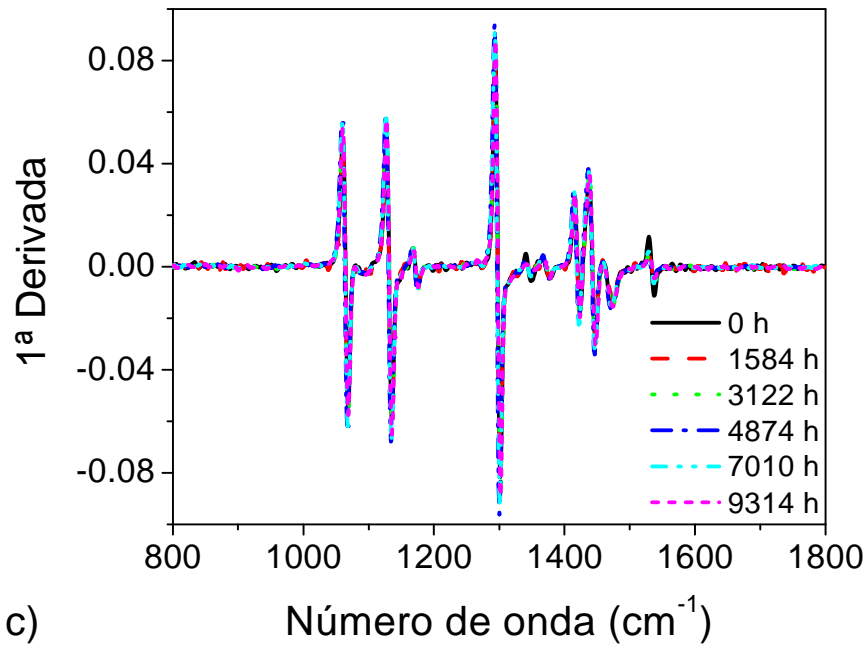


Fig. 6.9 c). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.

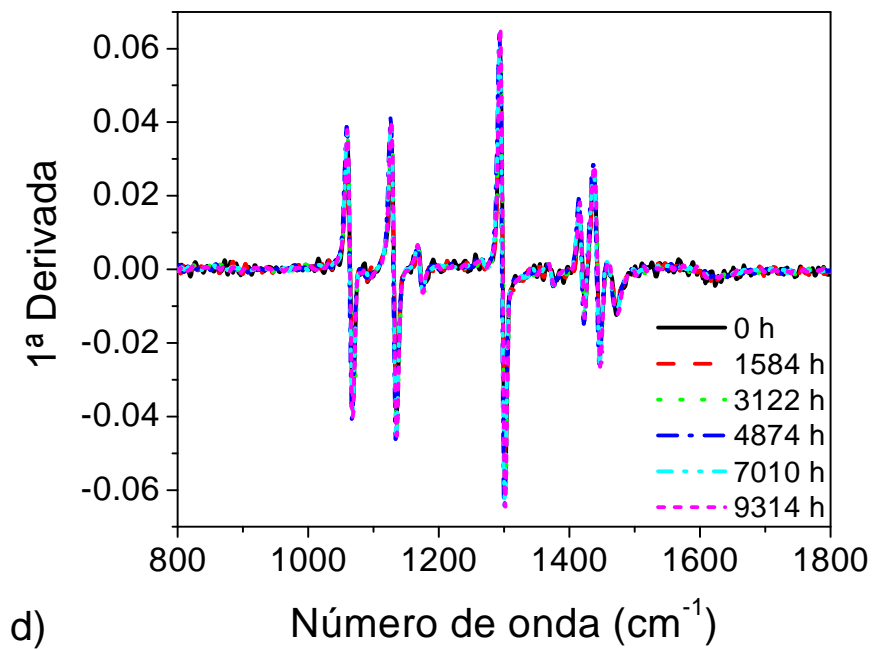


Fig. 6.9 d). Suavizado y derivada de los espectros Raman de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

Por medio de espectroscopia Raman no se detectó la formación de los grupos insaturados $C = C$ y $C = O$, que son productos de degradación del polietileno por exposición al medio ambiente. Por lo que se concluye que las muestras de LLDPE analizadas en el presente trabajo son estables a la intemperie, independientemente del pigmento utilizado para impartirles color. La formación de grupos insaturados detectados por espectroscopia UV-Vis, no fueron detectados con espectroscopia Raman, lo que indica que la matriz polimérica no se degrada, y que la variación de absorbancia detectada con espectroscopia UV-Vis se debe a la degradación de los aditivos.

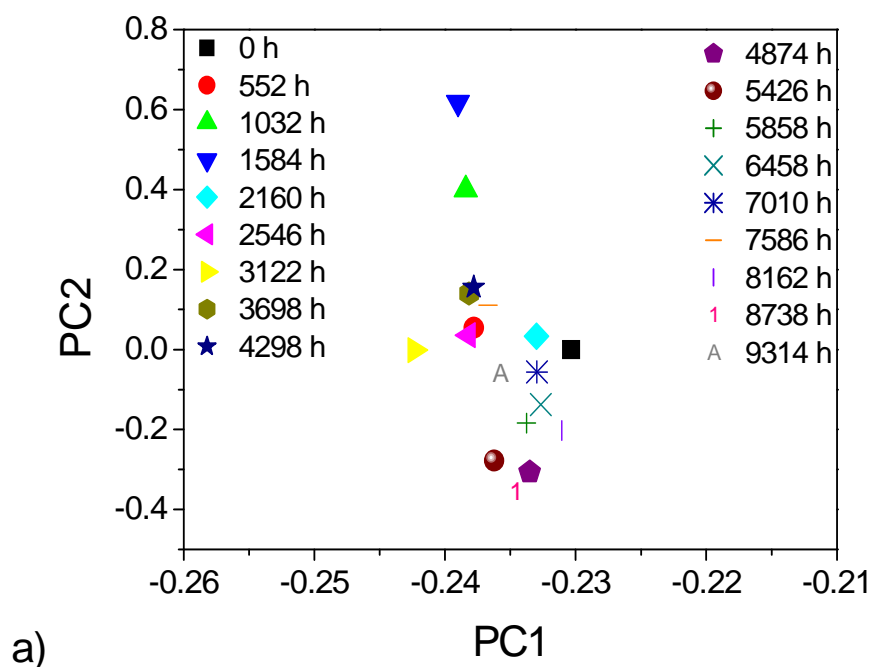


Fig. 6.10 a). PCA de los espectros Raman de las muestras sin color expuestas a la intemperie.

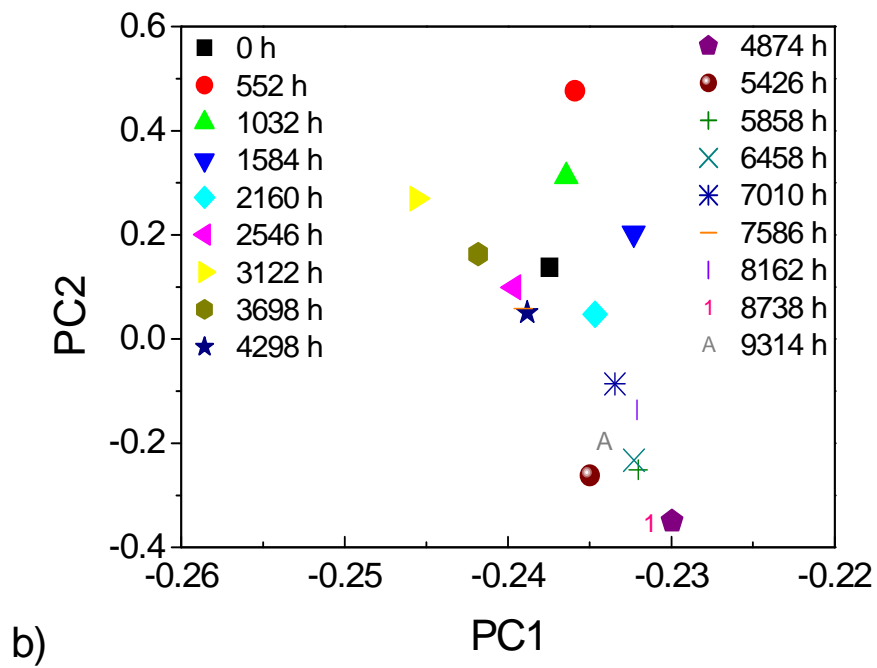


Fig. 6.10 b. PCA de los espectros Raman de las muestras color naranja expuestas a la intemperie.

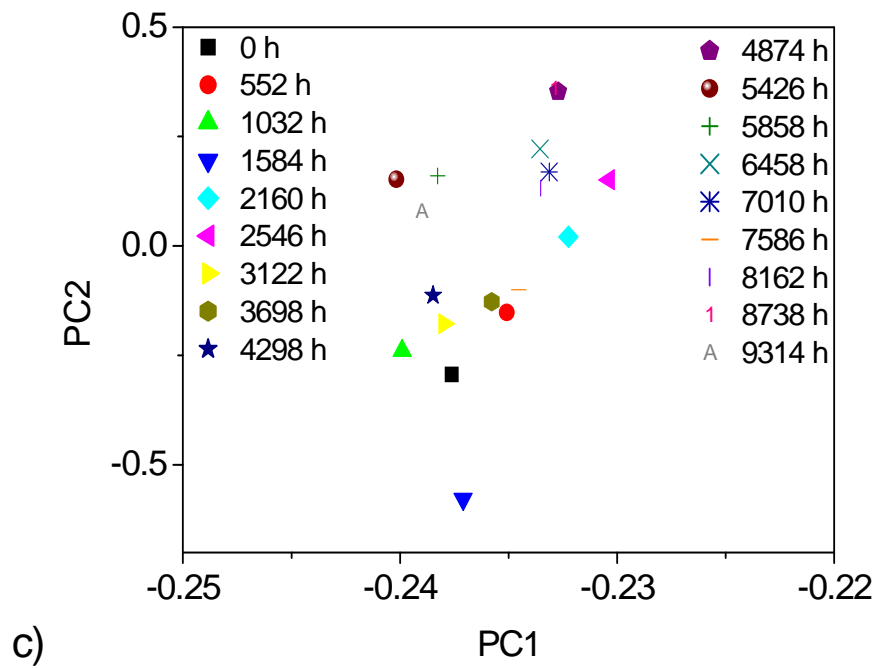


Fig. 6.10 c). PCA de los espectros Raman de las muestras color azul expuestas a la intemperie.

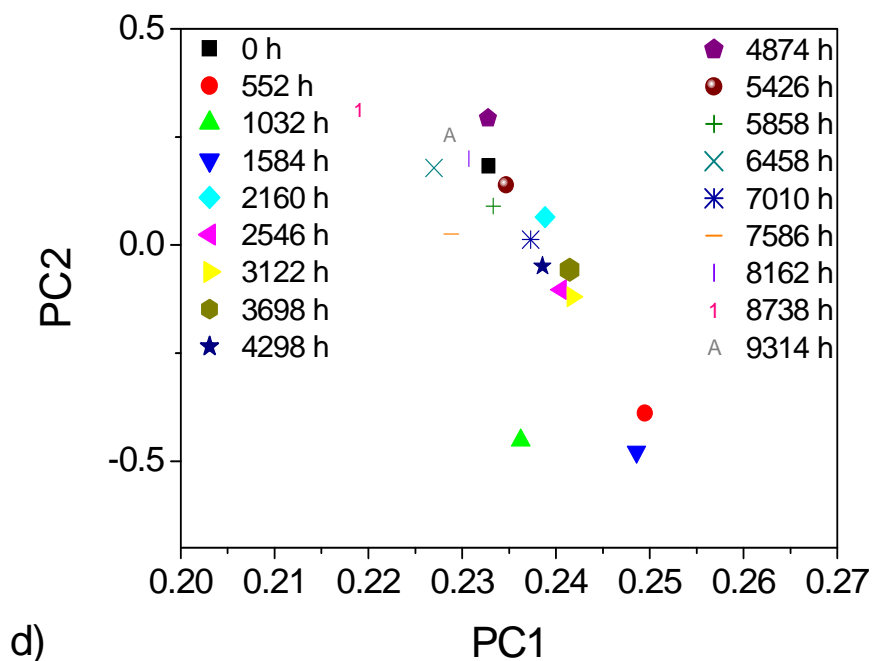


Fig. 6.10 d). PCA de los espectros Raman de las muestras color negro expuestas a la intemperie.

6.3. Resultados de Cambio de Color

Para mantener su funcionalidad, los polímeros deben ser resistentes a la intemperie que puede causar desde la degradación de color, hasta la pérdida de su integridad física. La absorción de la radiación UV por algún cromóforo de los pigmentos utilizados para impartirle color a las muestras expuestas a la intemperie, puede tener un impacto sustancial en la estabilidad tanto del polímero como de su color [36].

Las mediciones colorimétricas permitieron evaluar la degradación superficial como cambio cromático de las muestras ocasionado por su exposición a la intemperie [37, 38]. Para evaluar el cambio de color de las muestras expuestas al medio ambiente se tomó como patrón de referencia el $L^*a^*b^*$ de las muestras sin exponer y se comparó con el $L^*a^*b^*$ de las muestras con diferentes tiempos de exposición, además se calculó la diferencia total del color, ΔE^* [39].

Los espectros de reflectancia utilizados para calcular las coordenadas CIELAB no son mostrados.

6.3.1. Coordenadas CIELAB de las muestras expuestas a la intemperie

En la Fig. 6.11, se muestran los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras expuestas a la intemperie. Los valores individuales de L^* de las muestras sin color, Fig. 6.11 a), experimentan una ligera disminución en las primeras 1000 horas de exposición mientras que los valores de a^* y b^* permanecen constantes durante todo el experimento, lo que implica que su color no cambia durante todo el experimento. En las Fig. 6.11 c) y d), se muestran los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras de color azul y negro respectivamente, los cuales, prácticamente, no varían durante todo el experimento, lo que implica que su color no se degrada como consecuencia de la exposición a la intemperie. En ocasiones, a más intenso el color menor es la decoloración observada; este efecto se atribuye a que en los colores intensos, los pigmentos utilizados absorben la radiación que llega a la superficie del material y atenúan la cantidad de radiación que penetra al cuerpo del material, disminuyendo posibilidad de que se inicie el proceso de degradación [39].

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras color naranja se presentan en la Fig. 6.11 b), en la cual se observa que L^* presenta un ligero incremento durante las primeras 1000 horas de exposición, lo que indica que la muestra se hace más clara, aunque se conserva constante el resto del experimento. El mayor decremento en a^* se da en las primeras 1000 horas de exposición, presentando un cambio de signo a este tiempo de exposición indicando que las muestras expuestas son menos rojas que las muestras sin exponer. El mayor decremento de b^* se presenta durante las primeras 1000 horas de exposición a la intemperie; sin embargo, a partir de las 4300 horas de exposición se presenta un cambio de signo, lo que indica que las muestras expuestas son mucho menos amarillas que las muestras sin exponer [40].

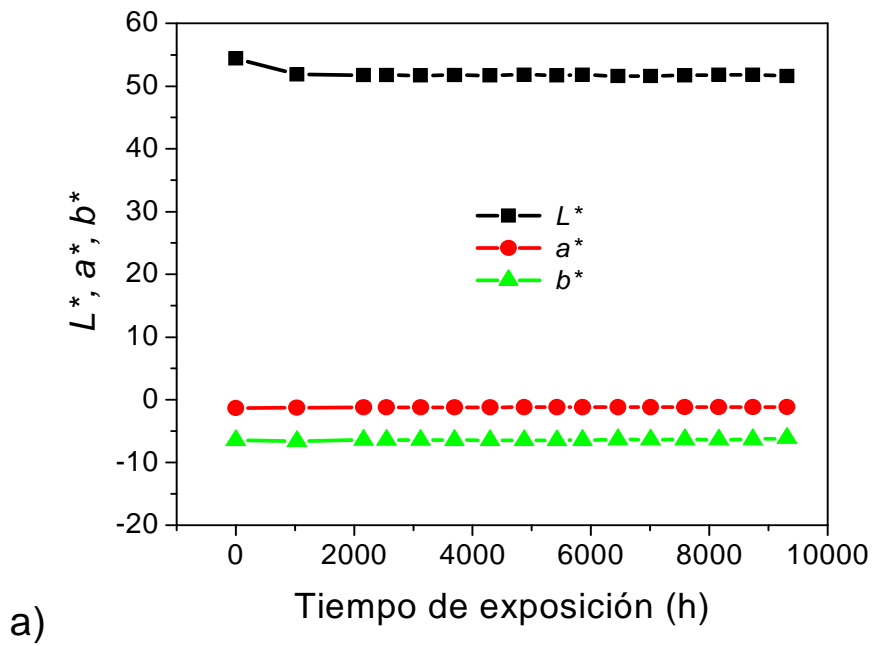


Fig. 6.11 a). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras sin color sin exponer y expuestas a la intemperie.

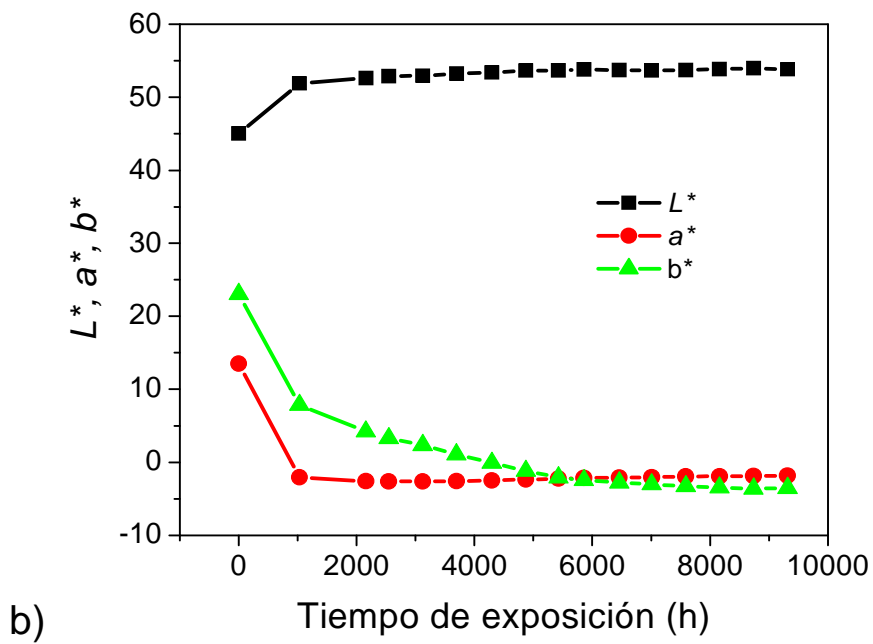


Fig. 6.11 b). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color naranja sin exponer y expuestas a la intemperie.

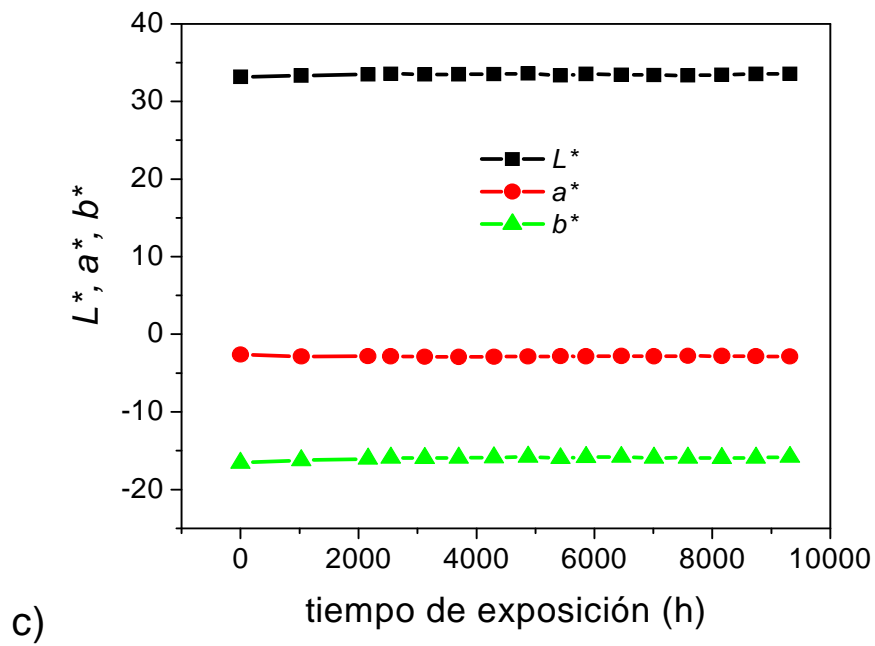


Fig. 6.11 c). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color azul sin exponer y expuestas a la intemperie.

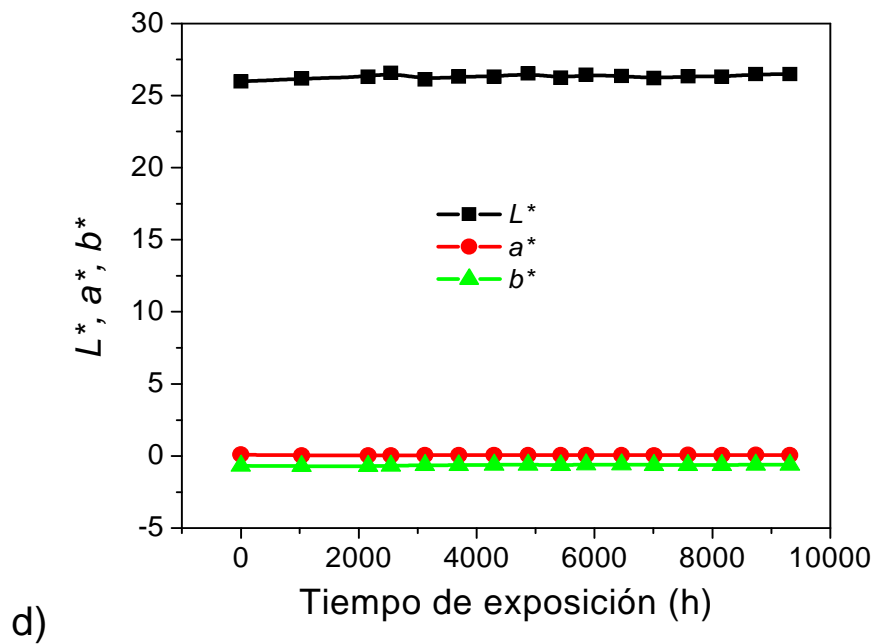


Fig. 6.11 d). Valores L^* , a^* , b^* de las muestras color negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

6.3.2 Diferencias de Color CIELAB

Las diferencias de color CIELAB no son visualmente uniformes, pero son ampliamente utilizadas en la industria. El uso de ΔL^* , Δa^* , y Δb^* es ideal para colores acromáticos como blancos, negros y grises [41]. En la Fig. 6.12 a), se observa que el ΔL^* de las muestras sin color y de color azul y negro permanece invariante durante toda la exposición a la intemperie, lo que indica que la claridad del color de las muestras no cambia. Por el contrario, el ΔL^* de las muestras color naranja es positivo y presenta un incremento continuo con el tiempo de exposición; al final del experimento el color de las muestras color naranja es más claro que el de las muestras sin exponer [40].

El Δa^* de las muestras expuestas a la intemperie, Fig. 6.12 b), permanece constante para las muestras sin color, color azul y color negro. Para las muestras de color naranja, el Δa^* presenta valores negativos y tiende a decrecer conforme se incrementa el tiempo de exposición, lo que indica que el color naranja se hace menos rojizo [40].

La Fig. 6.12 c) contiene los valores de Δb^* de las muestras expuestas al medio ambiente, en la cual se observa que el color naranja decrece significativamente con respecto al tiempo de exposición, lo que significa que el color de las muestras color naranja se torna menos amarillo que el color de la muestra sin exponer [40].

La diferencia total de color (ΔE^*) es un indicador cualitativo de la diferencia entre un color y otro, pero no dice en que forma los colores son diferentes [42]. La Fig. 6.13 contiene el ΔE^* de las muestras sin color y color naranja, azul y negro, en la cual se observa, que para las muestras sin color, de color azul y negro sólo presenta un ligero incremento después de las 1000 horas de exposición a la intemperie, manteniéndose invariante el resto de la exposición, lo que indica que la intemperie no degradó el color de estas muestras [37]. Es posible que en las muestras color azul y negro, el pigmento haya atenuado la radiación incidente en el material, disminuyendo la radiación que penetra en el cuerpo del material, protegiéndolo de la degradación por exposición al medio ambiente

[39]. El cambio de color mostrado a las 1000 horas de exposición no es visualmente perceptible.

El ΔE^* de la muestra color naranja, Fig. 6.13, se incrementa significativamente y de forma exponencial con respecto al tiempo de exposición y continua incrementándose hasta el final del experimento, lo que indica que el color de las muestras naranja se degrada como consecuencia de su exposición a la intemperie.

Al final del experimento, visualmente se confirmó que las muestras sin color, de color azul y de color negro no experimentan cambio de color, o al menos no es visualmente perceptible, Fig. 6.14. En contraste, el color de las muestras color naranja se degradó casi en su totalidad, de tal forma que al final de experimento aparecen sólo ligeramente más amarillas que la muestra sin color, Fig. 6.15. Además se observó que la degradación del color de las muestras naranjas inició en la cara expuesta a la intemperie y progresivamente fue manifestándose en el cuerpo del material hasta que la degradación del color se mostró en la cara opuesta de la muestra. Esto es un indicativo del efecto gradual de la intemperie en la degradación de los cromóforos del pigmento dentro del cuerpo del LLDPE.

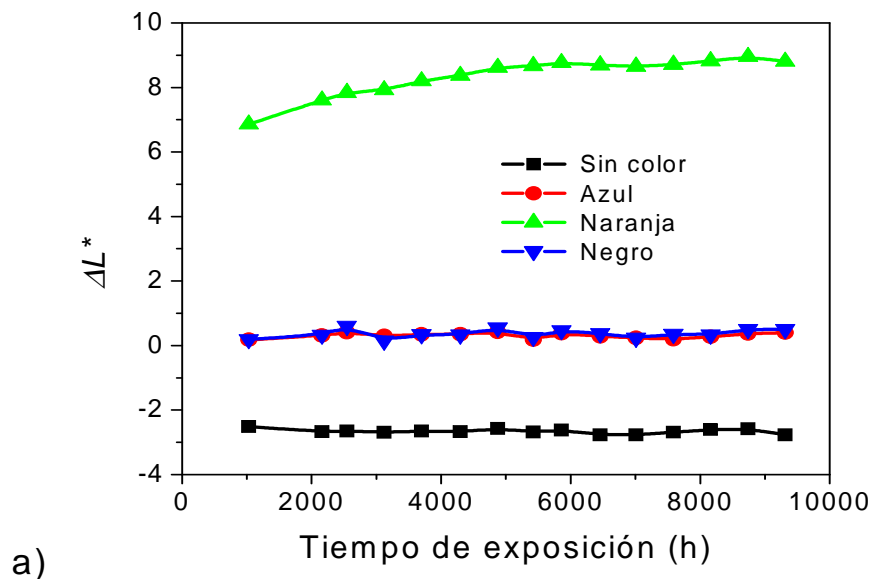


Fig. 6.12 a). Diferencias en claridad, ΔL^* , de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

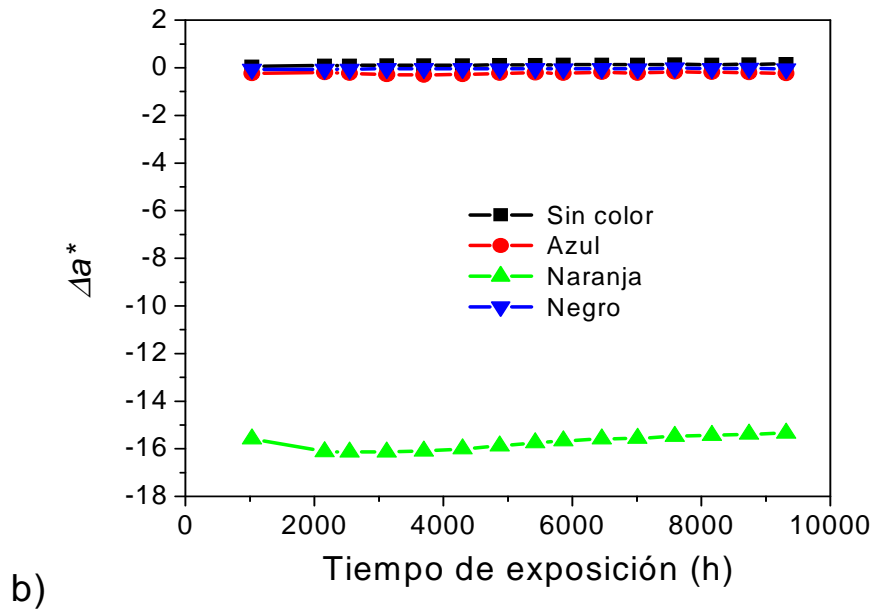


Fig. 6.12 b). Diferencias de Color Δa^* de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

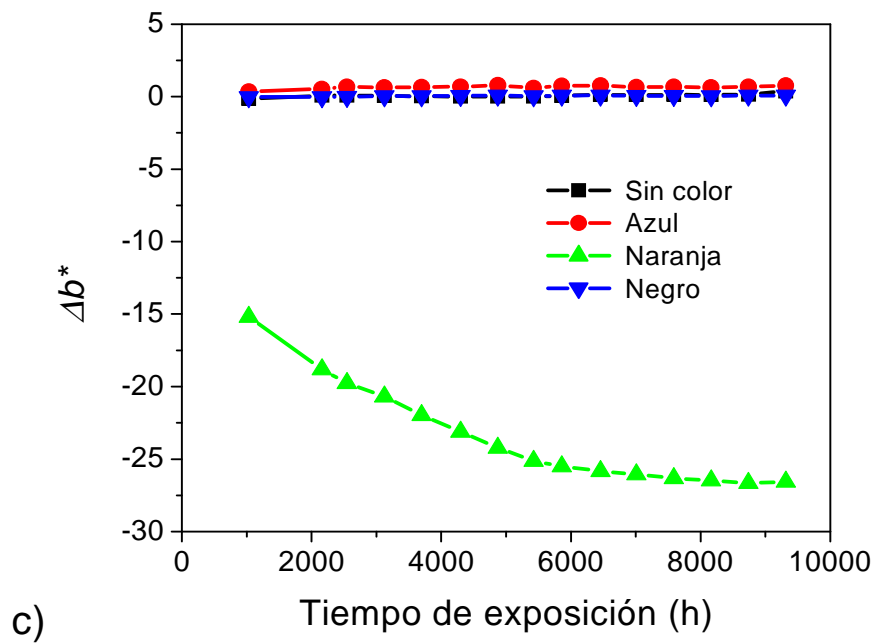


Fig. 6.12 c). Diferencias de Color Δb^* de las muestras sin color y de color naranja, azul y negro sin exponer y expuestas a la intemperie.

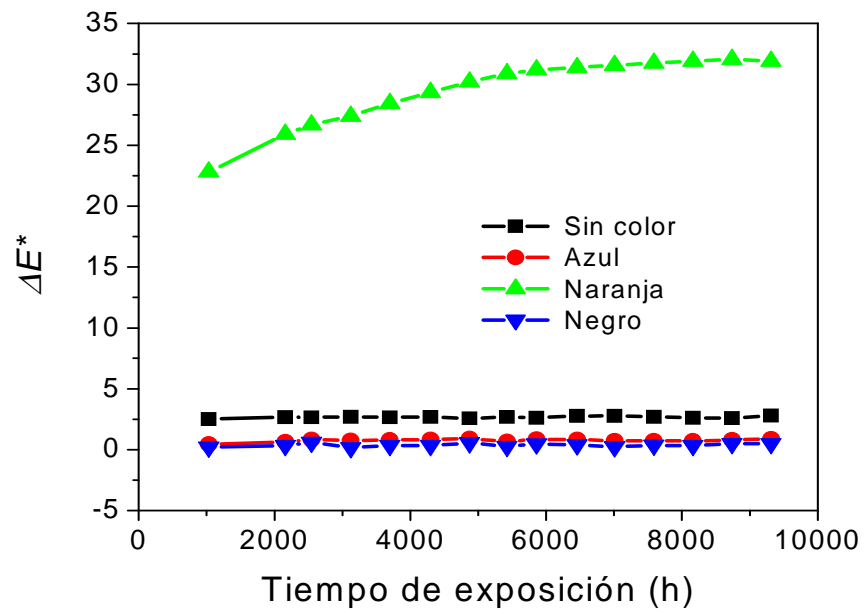


Fig. 6.13. Variación de ΔE^* de las muestras sin exponer y expuestas a la intemperie sin color y de color naranja, azul y negro.

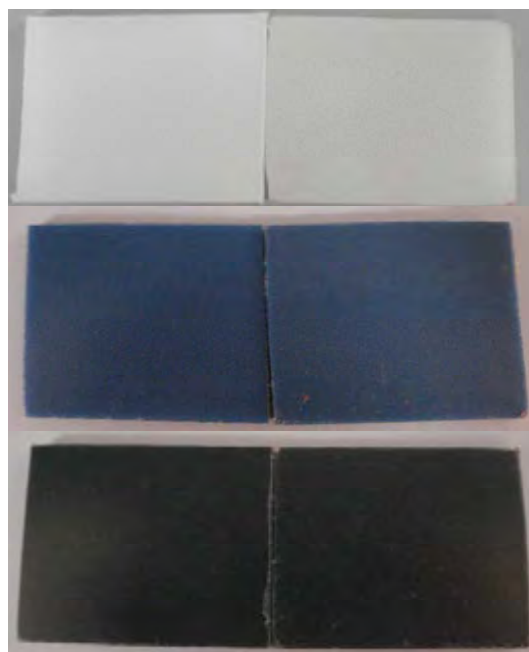


Fig. 6.14. Apariencia de las muestras sin color, de color azul y color negro al final del experimento. Las muestras a la izquierda son las muestras sin exponer a la intemperie.



Fig. 6.15. Apariencia de las muestras color naranja al final del experimento. La muestra a la izquierda es la muestra sin exponer a la intemperie.

6.4. Correlación absorbancia- ΔE^* de las muestras color naranja

A los resultados de absorbancia (A) y de ΔE^* de las muestras color naranja, las únicas que presentan cambio de color, se les dio un tratamiento posterior. Tanto el decremento de A a 462 nm como el incremento del ΔE^* de la muestra naranja presentan un comportamiento exponencial con respecto al tiempo, ver Fig. 6.16, el cual puede ser descrito de la siguiente forma: $y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$. Realizando un ajuste exponencial de los datos experimentales para conocer los coeficientes de la ecuación anterior, se obtuvo una ecuación que relaciona el ΔE^* con A :

$$\frac{A}{\Delta E^*} = 0.0093 + 0.02131e^{-x/354.3908} + 0.02053e^{-x/2825.8282} \quad (6.1)$$

donde x es el tiempo de exposición en horas. Con este ajuste, se muestra que tanto el incremento del ΔE^* como el decremento de la absorbancia presentan un comportamiento exponencial, inversamente proporcional, con respecto al tiempo de exposición a la intemperie. Con esta correlación es posible conocer una variable conociendo la otra, es decir si conocemos el ΔE^* podemos conocer A o de forma inversa, si conocemos la

absorbancia podemos conocer el ΔE^* sin necesidad de realizar la medición física de la muestra [43].

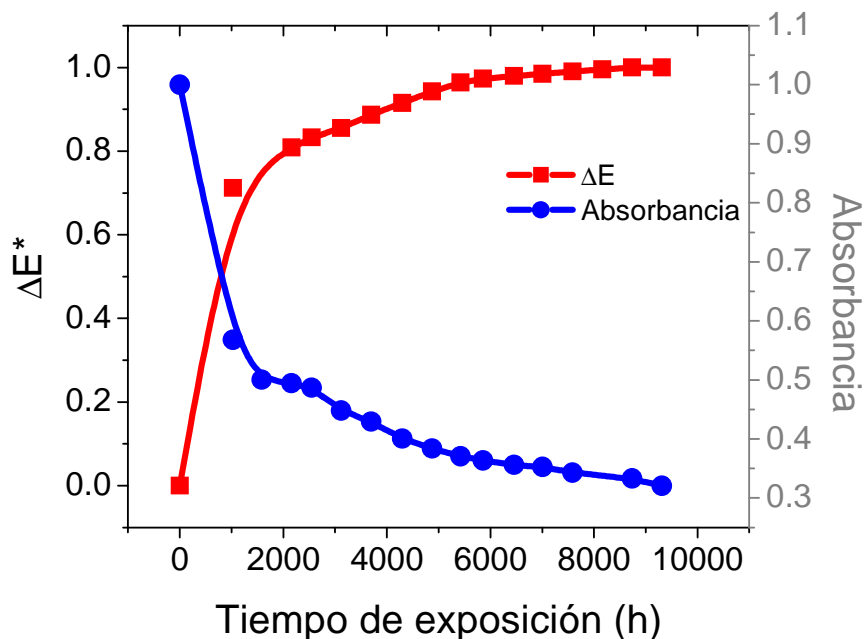


Fig. 6.16 Correlación entre ΔE^* y la absorbancia de las muestras color naranja

Con la utilización de la colorimetría se evaluó la degradación superficial de las muestras como cambio de color. Las muestras sin color, de color azul y de color negro no experimentaron cambio de color por efectos de la intemperie; visualmente, el color de estas muestras permanece invariante durante todo el tiempo de exposición.

Las muestras color naranja experimentan cambio de color desde el inicio de la exposición a la intemperie, mostrando un comportamiento exponencial en la diferencia total de color (Fig. 6.13), lo que es congruente con los resultados obtenidos con espectroscopia UV-Vis (Fig. 6.3).

REFERENCIAS

- [1] L. E. Pimentel Real, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego. The influence of weathering conditions on the properties of poly(vinyl chloride) for outdoor applications, an analytical study using surface analysis techniques. *Polymer Test* 2007;26:77-87.
- [2] J. Attwood, M. Philip , A. Hulme, G. Williams, P. Shipton. The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3407-3415
- [3] Xingzhou Hu. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene, *Polym Degradation Stability*, 55 (1997) 131.
- [4] A. Torikai, H. Shirikawa, S. Nagoya, K. Fueki, Photodegradation of polyethylene: Factors affecting photostability, *Appl. Polym. Sci.* 40 (1990) 1637.
- [5] A. Torikai, S. Asada, K. Fueki, Photodegradation of crosslinked polyethylene, *Polym Photochem.* 7 (1986) 1
- [6] D. Feldman. Polymer weathering: Photo-oxidation. *J Polym Environ* 2002;10:163-173.
- [7] M. Muasher, M. Sain. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polym Degrad Stab* 2006;91:1156-1165.
- [8] Gugumus F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2: UV absorbers in polyolefins. *Polym Degrad Stab* 2002;75:309-320.
- [9] I. Bauer, W. D. Habicher, S. Korner, S. Al-Malaika. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene-II. *Polym Degrad Stab* 1997;55:217-224.
- [10] L. C. Mendes, E. S. Rufino, Filipe O. C. de Paula, A. C. Torres Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City,
- [11] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, E. Montan, Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: Interrelationships by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *J. of Photochem and Photobiol A: Chemistry*, 147 (2002) 213.
- [12] M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, 1995.

- [13] Nicholas P. Cheremisinoff, *Polymer characterization Laboratory Techniques and Analysis*, Westwood New Jersey, Noyes Publications, 1996. pp 64-70
- [14] Heinrich Zollinger. *Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. New York-Weinheim: VCH; 1991.
- [15] John V. Accorsi. The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene. *International Wire and Cable Symposium*, Atlantic City, 1999.
- [16] A. Savitzky, M.J.E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627.
- [17] K. Wiggins, R. Palmer, W. Hutchinson, P. Drummond, An investigation into use of calculating the first derivative of absorbance spectra as a tool for forensic fibre analysis, *Science and Justice* 47 (2007) 9-18.
- [18] N.S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Montan, A. M. Escalona, F. F. Sibon, Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer. *Polym Degradation Stability*, 67 (2000) 57.
- [19] M. E. Nichols, C. M. Seubert, W. H. Weber, J. L. Gerlock, A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings. *Progress in Organic Coatings* 43 (2001) 226.
- [20] Farnaz Agahian y Seyed Hossein Amirshahi, A new matching strategy: trial of the principal component coordinates, *Color Research and Application*, 33 (2008) 10-18.
- [21] C. Frausto-Reyes, C. Medina-Gutiérrez, R. Sato-Berrú, L. R. Sahagún, Qualitative study of ethanol content in tequilas by Raman spectroscopy and principal component.
- [22] Emilio Marengo, Maria Cristina Liparota, Elisa Robotti, Marco Bobba, Maria Carla Gennaro. Monitoring of pigmented surfaces in accelerated ageing process by ATR-FT-IR spectroscopy and multivariate control charts. *Talanta* 66 (2005) 1158-1167.
- [23] C. Frausto-Reyes, C. Medina-Gutiérrez, R. Sato-Berrú, L.R. Sahagún. Qualitative study of ethanol content in tequilas by Raman spectroscopy and principal component analysis. *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2657.
- [24]. Ian R. Lewis, Howell G.M Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker 2001.

- [25] Liberata Guadagno, Carlo Naddeo, Vittora Vittora, Giovanni Camino, Camillo Cagnani. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene. *Polym. Degr. and Stab.*, 72 (2001) 175.
- [26] Satoto Rahmat, Subowo S. Wiwik, Yusiasih Retno, Takane Yoshimitsu, Watanabe Yasushi and Hatakeyama Tatsuko, *Polym. Degr. and Stab.*, 56 (1997) 275.
- [27] Tidjani Adams, Arnaud René and Dasilva Anicet, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 211, 1993.
- [28] Adams Tidjani. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polym. Degr. and Stab.* 68 (2000) 465
- [29]. George Socrates, *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies*, tercera ed. John Wiley & Sons, 2001.
- [30] Lin-Vien Daimay, B. Colthup Norman, G. Fateley William, G. Grasselli Jeanette. *The handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academia Press, 1991.
- [31] Schrader Bernhard (Ed), *Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications*, VCH, 1995.
- [32] C. Bosch Ojeda y F. Sánchez Rojas. Recent developments in derivative/visible absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* 518 (2004) 1–24.
- [33] Saleh A. Jabarin y Elizabeth A. Logfren, Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene, *J. of Applied polymer science* 53 (1994) 411-423.
- [34] T. J. Turron y J. R. White, Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene. *Polym Degrad Stab* 74 (2001) 559-568.
- [35] J. E. Jackson. *A User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York, 1991.
- [36] A.S. Abd-El-Aziz, B. Elmayergi, B. Asher, T.H. Afifi, K.J. Friesen. Photolytic discoloration of azo dye incorporated organoiron polymer, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3007–3013.
- [37] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato. Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3083-3096.

- [38] N. Barrois y X. Duteurtre. Photoageing of coloured materials for the automotive industry. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **261/262** (1998) 35–44.
- [39] Roy S. Berns, *Principles of Color Technology*, John Wiley & Sons, 2000.
- [39] A.S. Abd-El-Aziz, B. Elmayergi, B. Asher, T.H. Afifi, K.J. Friesen. Photolytic discoloration of azo dye incorporated organoiron polymer, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3007–3013.
- [40] M. Muasher, M. Sain. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1156-1165.
- [41] Ingrid Ariño, Sofia Johansson, Ulf Kleist, Eleonore Liljenström-Leander, Mikael Rigdahl. The effect of texture on the pass/fail color tolerances of injection-molded plastics, *Color Res Appl*: 32 (2007) 47-54.
- [42] J. Attwood, M. Philip, A. Hulme, G. Williams, P. Shipton. The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3407 – 3415.
- [43] R. González-Mota, J. J. Soto-Bernal, I. Rosales-Candelas, C. Frausto-Reyes, and J.T. Vega-Durán. Superficial degradation evaluated through color change in weathered orange LLDPE. *Color Research and Applications*, en prensa.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

7.1 Conclusiones

7.1.1 Conclusiones de espectroscopia UV-Vis.

Con la de espectroscopia UV-Vis se detectó un ligero decremento de la absorbancia en la región de 200-330 nm, lo que indica que los grupos cromóforos presentes en el material polimérico se degradaron, como consecuencia de la exposición a la intemperie de las muestras plásticas. Con la derivación de los espectros de orden cero se identificaron picos correspondientes a estructuras insaturadas, que son productos de la fotodegradación de los polímeros, lo que sugiere que el material polimérico experimenta degradación como consecuencia de su exposición al medio ambiente. Lo que no se pudo determinar por medio de la espectroscopia UV-Vis es si esta degradación ocurre en la matriz polimérica en sí o en los aditivos agregados a este; ni si esta degradación es lo suficientemente representativa para alterar las propiedades físicas del producto polimérico. Por lo que se recurrió a espectroscopia Raman para determinar si la degradación ocurrió en la matriz o en los aditivos.

El pigmento color naranja es el único de los pigmentos utilizados en las muestras de LLDPE que experimenta degradación como consecuencia de la exposición a la intemperie. La espectroscopia UV-Vis permitió cuantificar el porcentaje de degradación de éste pigmento.

7.1.2 Conclusiones de la espectroscopia Raman.

Con espectroscopia Raman no se detectó la formación de los productos de degradación del LLDPE, que son los compuestos insaturados y los grupos carboxílicos, esto confirma que la formación de grupos insaturados detectados con espectroscopia UV-Vis se debe a la degradación de los aditivos agregados al polímero y no a la degradación de la matriz polimérica.

7.1.3 Conclusiones del cambio de color.

Las muestras de color naranja experimentaron degradación de color desde las primeras 550 horas de exposición a la intemperie; y esta continuó de manera exponencial durante todo el tiempo de exposición.

El color de las muestras de LLDPE sin color y de color azul y negro no experimentó degradación durante el tiempo que se realizó el experimento.

La correlación entre el cambio total de color y el decremento de la absorbancia permite conocer el valor de la absorbancia a partir de la diferencia total del color, ΔE^* o inversamente, con el valor de ΔE^* conocer el valor de la absorbancia sin necesidad de realizar la medición física de la muestra. Además, con esta correlación es posible conocer el tiempo de exposición de un producto midiendo el ΔE^* o la absorbancia de muestras de las que no se conoce el tiempo de exposición.

7.1.4 Conclusiones Generales.

El LLDPE estudiado en el presente trabajo es estable a la intemperie y esta estabilidad no es alterada por los diferentes pigmentos utilizados para darle color a la matriz polimérica. Esto indica que los productos elaborados por la empresa proponente son resistentes al medio ambiente, siendo los aditivos los únicos componentes que presentan una ligera degradación.

El pigmento naranja es el único pigmento que no es estable a la intemperie, aunque tenga aditivos que en teoría le den estabilidad a la intemperie.

Aunque el color del producto plástico se degrade, la matriz polimérica no experimenta degradación.

Los aditivos presentes en el material polimérico mostraron cierto grado de degradación, pero se requeriría un experimento a la intemperie de mucho mayor tiempo de duración o un experimento en laboratorio con variables controladas que permita cuantificar cual de los aditivos experimenta degradación.

La correlación entre el cambio total de color y el decremento de la absorbancia permiten conocer el valor de la absorbancia a partir de la diferencia total del color, ΔE^* o inversamente, con el valor de ΔE^* conocer el valor de la absorbancia sin necesidad de realizar la medición física de la muestra. Además, con esta correlación es posible conocer el tiempo de exposición de un producto midiendo el ΔE^* o la absorbancia de muestras de las que no se conoce el tiempo de exposición.

7.2 Trabajo Futuro

Realizar a nivel laboratorio la fotodegradación del LLDPE utilizando radiación ultravioleta para determinar la cantidad de radiación necesaria para degradar el material polimérico y su mecanismo de reacción.

Investigar la formulación exacta del LLDPE utilizado para determinar a cual aditivo se debe variación en la concentración de grupos insaturados.

Relacionar la variación del PCA de los espectros UV-Vis con la cuantificación de la concentración de los compuestos insaturados.

Es necesario analizar el LLDPE puro para conocer el momento en que inicia su degradación, determinar la eficiencia de los aditivos adicionados para darle la estabilidad a la intemperie, y determinar, en que momento se inicia la formación de los grupos insaturados detectados con espectroscopia UV-Vis.

Conocer la molécula y las propiedades del pigmento naranja, el único pigmento que se degrada, utilizado para “colorear” el LLDPE, con el objetivo de determinar su proceso de degradación y que cromóforo del pigmento inicia la degradación. Al conocer el mecanismo de degradación del pigmento, es posible saber en que forma pudiese alterar la estabilidad de la matriz polimérica.

Este trabajo se puede complementar con pruebas de resistencia física como elongación o tenacidad.

APENDICE I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

I. 1. Introducción

La radiación electromagnética es descrita en términos de una onda plana transversal que consta de un campo eléctrico y un campo magnético oscilantes, perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación, ver Fig. I.1 [1]. Un modelo conveniente para describir la variación del campo electromagnético en función del tiempo t y de la distancia x a lo largo del eje de propagación está dado en Coordenadas Cartesianas por una función de onda sinusoidal:

$$E_y = A \sin 2\pi(x/\lambda - vt) \quad (\text{I. 1})$$

$$H_z = (\epsilon/\mu)^{1/2} A \sin 2\pi(x/\lambda - vt) \quad (\text{I.2})$$

donde E_y es el vector del campo eléctrico en el plano-xy y se incrementa a lo largo del eje-y. H_z es el vector del campo magnético en el plano-xz y se incrementa a lo largo del eje-z. A es la amplitud del vector eléctrico (la intensidad de la onda es proporcional a A^2), ϵ es la constante dieléctrica y μ es la permeabilidad magnética del medio en el cual viaja la onda electromagnética. En el vacío $\epsilon = \mu$ y en el aire son, aproximadamente, igual a uno [2].

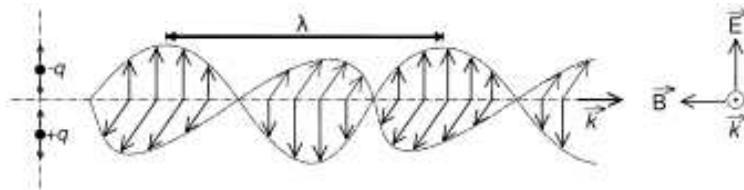


Fig. I.1. Onda electromagnética formada por un campo eléctrico y un magnético mutuamente perpendiculares.

La radiación electromagnética es caracterizada por su longitud de onda λ (la longitud de una onda) o su frecuencia ν (el número de vibraciones por unidad de tiempo) o su número

de onda $\bar{\nu}$ (el número de ondas por unidad de longitud). El número de onda expresada en cm^{-1} es relacionada con los otros parámetros por medio de las ecuaciones I.3 y I. 4.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} \quad (\text{I.3})$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{I.4})$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y c/n es la velocidad de la luz en el medio en el cual es medido el número de onda y cuyo índice de refracción es n .

La longitud de onda es una propiedad de la radiación, pero no es una propiedad de las moléculas. La propiedad que la radiación y las moléculas tienen en común son la energía y la frecuencia.

I.2 Energía de la radiación

De acuerdo a la teoría cuántica es posible calcular la energía de un fotón, E_p , asociado a una longitud de onda en particular, ya que depende directamente de la frecuencia de la radiación involucrada y esta definida por la siguiente relación

$$E_p = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (\#.5)$$

en donde h es la constante de Planck. El fotón puede ser absorbido o emitido por una molécula, con lo cual la energía rotacional, vibracional o electrónica de la molécula puede ser cambiada por una cantidad ΔE_m . De acuerdo al principio de conservación de la energía:

$$\Delta E_m = E_p = h\nu = hc\bar{\nu}. \quad (\text{I.6})$$

Si la molécula gana energía, ΔE_m es positiva y un fotón es absorbido; si la molécula pierde energía, ΔE_m es negativa y un fotón es emitido. Una forma común de la ecuación anterior es

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E_m}{hc} \quad (I.7)$$

que se lee: el número de onda del fotón emitido o absorbido por una molécula es igual al cambio en el término de energía molecular expresado en cm^{-1} (E/hc) [3].

I.3. Ley de Beer-Lambert

Desde el punto de vista macroscópico, cuando la radiación solar interactúa con un material, se llevan a cabo diferentes procesos: parte de esta radiación es reflejada especularmente, si la superficie es muy brillante, o difusamente, por superficies opacas cuya reflexión da origen al color de la muestra debido a que la radiación penetra ligeramente en el cuerpo del material. Otra porción de la radiación incidente es esparcida en varias direcciones, debido a los procesos elásticos e inelásticos de dispersión de la radiación. La dispersión de la radiación por procesos inelásticos se conoce como dispersión Raman y será tratado en el tema de espectroscopia Raman [4, 5, 6].

La radiación que no es reflejada o dispersada, penetra al cuerpo del material. Parte de esta radiación es absorbida por el material, otra parte puede ser dispersada dentro del material y otra puede ser reflejada por su superficie interna. Parte de la radiación absorbida puede ser convertida en calor y otra puede ser reemitida como fluorescencia o fosforescencia, Ver Fig. I.3 del diagrama de energía, Cuando el material en el cual incide la radiación solar es semiopaco o transparente, parte de la radiación es transmitida [4, 5]

La absorción de radiación por los materiales sólidos está regida por la ley de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon cl \quad (I.8)$$

donde:

ε	coeficiente de extinción molar
c	concentración del absorbente
l	el grosor de la muestra

Esta ley establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de la molécula absorbente; además no toma en cuenta la naturaleza de la radiación electromagnética, no considera las propiedades del material ni el ángulo de incidencia, los cuales, juntos, determinan la cantidad de energía incidente absorbida, reflejada o transmitida. La ley de Beer-Lambert es un medio conveniente para calcular los resultados de experimentos espectroscópicos como el coeficiente de absorción y la concentración de la sustancia absorbente [7, 8].

I.4 Absorción de la radiación por los materiales

Desde un punto de vista microscópico sobre la interacción de la radiación solar con los materiales, la energía total de una molécula es la suma de la energía traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, de acuerdo a la ecuación:

$$E_m = E_T + E_R + E_V + E_E \quad (I.9)$$

En determinado momento, la molécula se encuentra no sólo en un estado electrónico dado, sino también en un estado vibracional y rotacional. Un material contiene un gran número de moléculas que difieren en sus estados vibracionales y rotacionales. La cantidad de energía requerida para que se lleve a cabo una transición depende de la naturaleza de los orbitales involucrados en el enlace.

Como una primera aproximación, la contribución de cada una de las energías de la molécula puede ser considerada por separado. Las transiciones electrónicas originan la absorción o emisión en la región ultravioleta del espectro electromagnético; las vibraciones moleculares originan la absorción en la región infrarroja del espectro; las transiciones rotacionales puras originan la absorción en la región de las microondas o en el infrarrojo

lejano. La transición más probable origina el pico mas intenso en el espectro correspondiente [9].

Cuando la radiación solar incidente, que incluye un amplio rango de frecuencias, UV, VIS e IR, interactúa con los materiales, puede causar diferentes transiciones moleculares, transiciones en sus modos rotacionales, traslacionales y vibracionales, que requieren poca energía y pueden ser inducidos por la radiación VIS e IR contenida en la radiación solar; también puede causar transiciones electrónicas por la absorción de la radiación UV. Para que esta radiación pueda ser absorbida por un material, la energía del fotón debe ser exactamente igual al nivel de energía requerido por la estructura electrónica de la molécula para elevarse de su estado base a un estado excitado de energía de acuerdo a la teoría de Bohr, que dice que la diferencia de energía, ΔE , de dos estados electrónicos estacionarios es directamente proporcional a la frecuencia observada e inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación absorbida:

$$E_o - E_f = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (\text{I.10})$$

La teoría de Bohr ha sido reemplazada por la mecánica cuántica, las orbitas electrónicas del modelo atómico de Bohr han sido reemplazadas por orbitales y la teoría de la absorción de radiación solar por los materiales ha sido desarrollada basándose en la ecuación de Schrödinger, los principios de la mecánica cuántica y la aproximación de Born-Oppenheimer [10].

La ecuación de Schrödinger describe el movimiento de un electrón de masa m y energía potencial U en función de las coordenadas cartesianas x, y, z , la energía total E y la función de onda ψ . Para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos se hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} [E - U(x, y, z)]\psi = 0. \quad (\text{I.11})$$

La aproximación de Born-Oppenheimer toma en cuenta la gran diferencia que existe entre la masa del núcleo y la de los electrones. El movimiento del núcleo se puede separar del de los electrones mediante aproximaciones rotacionales y vibracionales. La idea básica de la aproximación de Born-Oppenheimer es que utilizando la mecánica cuántica se pueden obtener los términos de acoplamiento entre estos movimientos.

Lo anterior lleva a una función de onda molecular en términos de la posición del electrón \vec{r}_i y la posición nuclear \vec{R}_j [11].

$$\psi_{molecula}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \psi_{electrones}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \psi_{nucleo}(\vec{R}_j) \quad (I.12)$$

Por lo tanto, en lugar de tratar de resolver la ecuación de Schrödinger para todas las partículas simultáneamente, es posible resolverla únicamente para los electrones. En el primer paso, se encuentra la función de onda para el movimiento del electrón, mientras se mantiene el núcleo fijo; y las coordenadas nucleares son, simplemente, parámetros en la función de onda electrónica. Una interacción directa entre los núcleos es causada por los electrones, y agregada a su energía de repulsión de Coulomb. En un segundo paso, se encuentran las funciones de onda para los movimientos nucleares en el potencial total descrito. Con la aproximación de Born-Oppenheimer podemos asumir que la función de onda depende de la posición del núcleo, \vec{R}_j , pero no de su velocidad [12].

I.5. Reglas de selección para la absorción de la radiación

Las reglas de selección que describen la absorción de la radiación electromagnética son tres términos, que deben tratarse por separado, y que se basan en la aproximación de Born-Oppenheimer: la integral de superposición vibracional (*vibrational overlap integral*) o principio de Franck-Condon, la integral de superposición del spin (*spin overlap integral*)

o la regla de selección del espín y el momento electrónico de la transición o la regla de selección de la simetría [10].

I.5.1. Principio de Franck-Condon

Desde el punto de vista de la mecánica clásica el principio de Franck-Condon para la transición electrónica de una molécula vibrante establece: debido a que los movimientos electrónicos son mucho más rápidos que el movimiento nuclear, existe mayor probabilidad de que las transiciones electrónicas ocurran cuando la estructura nuclear de los estados inicial y final sean muy semejantes; es decir se requiere que la transición electrónica tenga una configuración nuclear y un momento similar en el estado inicial y final en el momento de la transición.

En mecánica cuántica, el concepto clásico de la posición precisa del núcleo en el espacio y su movimiento asociado es reemplazado por el concepto de función de onda vibracional (χ) que integra la configuración nuclear y el momento. En términos cuánticos, el principio de Franck-Condon establece: la transición más probable entre estados de transición electrónica ocurre cuando la función de onda del estado vibracional inicial (χ_i) es lo más parecida posible a la función de onda del estado vibracional excitado (χ_f). Esta similitud está definida por la integral de Franck-Condon $\langle \chi_f | \chi_i \rangle$, que indica el grado de superposición del par funciones de onda vibracionales, χ_i y χ_f . En general, cuando dos funciones de onda son muy parecidas (lo más semejante posible) su integral de superposición vibracional tiene un valor cercano a 1, es decir, mientras mayor el valor de la integral, mayor probabilidad de que la transición vibrónica se realice. El principio de Franck-Condon se basa en el hecho de que mientras más diferentes sean los números cuánticos vibracionales, v , de los estados involucrados, mayor probabilidad de que la forma y el momento del estado inicial y final sean diferentes y menos probabilidad de que la transición se realice. En otras palabras $\langle \chi_i | \chi_f \rangle$ está relacionada con la probabilidad de que el estado ψ_i tenga la misma forma y momento que ψ_f . La integral de superposición de Franck-Condon es análoga a la integral de superposición electrónica $\langle \psi_i | \psi_f \rangle$, es decir que una baja superposición significa una débil interacción y una velocidad de transición lenta.

La probabilidad de que una transición electrónica se lleve a cabo está directamente relacionada con el cuadrado de la integral de superposición vibracional (vibrational overlap integral) $\langle \chi_i | \chi_f \rangle^2$, llamada el factor Franck-Condon; el cual determina las intensidades relativas de las bandas vibracionales en los espectros electrónicos de emisión y absorción; además es importante en la determinación de las velocidades de transición y en transiciones no radiativas [13].

I.5.2. Regla de selección del espín

Para describir la regla de selección del espín, es necesario definir que es un estado singlete y un estado triplete.

El estado singlete, cuyo número cuántico del espín, S , es 0, se deriva del acoplamiento de un espín $+1/2$ y un espín $-1/2$ de tal forma que los vectores espín se acomodan de una forma apareada o antiparalela ($\uparrow\downarrow$), orientados sobre el mismo eje, formándose un ángulo de 180° entre ambos vectores, ver Fig. 12. Este arreglo vectorial origina la cancelación exacta del momento angular espín neto de los vectores del espín de tal forma que la longitud neta del vector del espín es 0, lo cual significa que el espín neto del estado singlete es igual a 0, con una multiplicidad de 1, es decir solo tiene un subnivel.

El estado triplete ($S = 1$) resulta del acoplamiento no apareado o paralelo ($\uparrow\uparrow$) del espín del electrón de tal manera que se forma un ángulo de 71° entre los vectores del espín, ver Fig. I.2. De acuerdo a la mecánica cuántica, los valores del espín en el eje z cuando $S = 1$ pueden ser $S_z = +1h$, $S_z = 0h$ ó $S_z = -1h$. Estos estados de espín son designados como los números cuánticos $M_s = +1$, $M_s = 0$ y $M_s = -1$, respectivamente, y son los subniveles del estado triplete (el símbolo M se deriva de las propiedades del dipolo magnético asociadas con la orientación de los espín). El origen del término “estado triplete” se basa en el requerimiento de la mecánica cuántica de que el estado del espín con $S = 1$ debe tener tres subniveles de energía que corresponde a los tres números cuánticos [13].

En la regla de selección del espín, igual que en el principio de Franck-Condon, la energía y el momento deben conservarse y una transición será probable o permitida únicamente cuando el estado inicial y final sean “semejantes” en términos de estructura y

movimiento. El término “semejantes” significa que los estados inicial y final tienen estructuras electrónicas, vibratorias y de espín, y momentos y movimientos asociados similares.

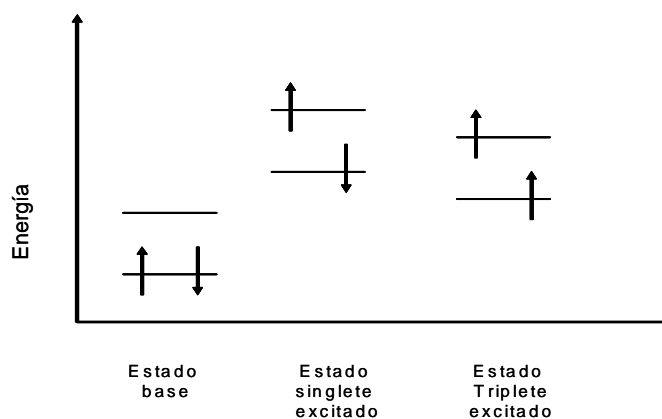


Fig. I.2. Ilustración de los estados singletes y tripletes.

Ahora se considerará la función de onda del estado inicial S_1 y final S_2 del espín. Análogo a la integral de superposición electrónica, $\langle \psi_1/\psi_2 \rangle$, y a la integral de superposición vibracional, $\langle \chi_1/\chi_2 \rangle$, también existe una integral de superposición del espín, $\langle S_1/S_2 \rangle$. Cuando el espín no experimenta algún cambio, como en las transiciones singlete-singlete, $S_2 \rightarrow S_1$, y triplete-triplete, $T_2 \rightarrow T_1$, el estado inicial y final son muy semejantes en todos los aspectos y $\langle S_1/S_2 \rangle = 0$, por lo tanto, es una transición permitida por el espín. Cuando existe algún cambio de espín durante la transición, por ejemplo en las transiciones singlete-triplete, $S_1 \rightarrow T_0$, o triplete-singlete, $T_1 \rightarrow S_0$, se tiene que $\langle S_1/S_2 \rangle \neq 0$ y las transiciones son estrictamente prohibidas en la aproximación de orden cero. Sin embargo, existen mecanismos de combinación entre los estados singletes y tripletes del espín, cuyas transiciones pueden relajar la regla de selección del espín y ser permitidas en aproximaciones de primer orden [13].

Algunos mecanismos de combinación del espín pueden relajar la regla de selección del espín y originar interacciones y acoplamientos del momento magnético del espín del electrón con otros momentos magnéticos. Para transiciones entre estados electrónicos de moléculas orgánicas, la interacción espín-orbita (spin-orbit coupling) es el de mayor

importancia; sin embargo existen otros mecanismos como el acoplamiento de Zeeman y la interacción hiperfina espín-núcleo que son capaces de inducir transiciones del espín [14].

La interacción espín-órbita, ver Fig. I.3 del Diagrama de energía, está definido como la interacción magnética del momento magnético debido al momento angular del espín electrónico, S , con el momento magnético debido al momento angular orbital del electrón, L . Una consecuencia de la interacción espín-órbita es la combinación de estados de orden cero de diferente multiplicidad.

I.5.3. Regla de selección de la simetría

La interpretación más simple de los momentos electrónicos de transición se basa en la idea de que una transición electrónica es una promoción de un electrón de un estado inicial a uno final [15]. Una transición entre los estados electrónicos i y f es permitida si al menos un componente del momento dipolar, $M = M_x + M_y + M_z$, tiene las mismas propiedades que el producto de la configuración electrónica $\psi_i \psi_f^*$ [16].

$$\psi_i \psi_f^* = 0, \pm 1 \quad (\text{I.13})$$

La intensidad de las bandas de absorción depende de los valores de la integral del momento de transición:

$$\mu_{fi} = \langle f | \mu | i \rangle \quad (\text{I.14})$$

La simetría del integrando es el producto directo de las simetrías de los tres componentes de la integral. El operador del momento de transición es un vector con tres componentes μ_x , μ_y y μ_z , semejantes a las coordenadas cartesianas x , y y z . Para saber si una transición entre el estado i y el estado f es permitida, se debe determinar la simetría de los tres productos que contienen los tres componentes de μ , por ejemplo $\psi_i^* \mu_x \psi_f$, $\psi_i^* \mu_y \psi_f$ y $\psi_i^* \mu_z \psi_f$. Si alguno de los tres componentes es totalmente simétrico, entonces la transición es permitida, sin embargo si ninguno de los tres es totalmente simétrico, entonces la transición

es prohibida. Si uno de los tres componentes de la integral es diferente de cero, la molécula absorberá luz polarizada a lo largo del componente en cuestión. Por ejemplo, si $\mu_{y,fi} = \langle f | \mu_y | i \rangle$ es diferente de cero, entonces la transición absorberá luz polarizada a lo largo del eje y [17].

I.6. Diagrama de energía

El proceso de absorción de radiación origina la formación de moléculas o iones en estado excitado, cuya energía absorbida puede ser disipada de diferentes maneras [18]:

- a) Por medio de transiciones no radiativas como conversión interna y transferencia de calor.
- b) Cruce entre sistemas.
- c) Emisión de radiación (fluorescencia o fosforescencia)
- d) Reacciones fotoquímicas (reacción de las moléculas o iones excitados con otras moléculas)

Los procesos a), b) y c) son representados esquemáticamente en el diagrama de energía, también conocido como Diagrama de Jablonski, mostrado en la Fig. I.3. En este diagrama, los niveles electrónicos de más baja energía están representados por líneas gruesas (**—**), las líneas más delgadas (—) representan los niveles vibracionales asociados al mismo estado electrónico. El estado base es un estado electrónico singlete representado por S_0 , con los estados singletes excitados representados por S_1 y S_2 . Una molécula o ión en S_0 será llevado a un estado singlete excitado, S_1 o S_2 (o a estados más altos de energía S_j) al momento de absorber la radiación electromagnética [18].

Las transiciones no radiativas están representadas por las líneas onduladas y son las siguientes:

- a) La desactivación vibracional (líneas onduladas verticales) lleva a la molécula excitada al nivel vibracional más bajo del respectivo estado electrónico singlete excitado.

- b) El proceso de conversión interna es una transición entre estados del mismo spin y se lleva a cabo cuando una molécula excitada que se encuentra en un estado electrónico, por ejemplo S_2 , pasa al nivel vibracional más alto del siguiente estado electrónico, continuando con el ejemplo sería S_1 , sin emitir radiación. El exceso de energía es disipado por medio de interacciones vibracionales que producen calor.
- c) Cruce entre sistemas (líneas onduladas horizontales) es el proceso de conversión del estado excitado singlete al estado triplete, T_i , $S_1 \rightarrow T_1$. Esta transición se realiza entre estados de diferente multiplicidad de spin por lo que es una transición prohibida. Se lleva a cabo con frecuencia en compuestos que contienen carbonilos y en compuestos aromáticos. En la sección de regla de selección del spin se explica detalladamente esta transición.

Los procesos radiativos son:

- a) La fluorescencia es el proceso de emisión de radiación que se origina cuando la molécula o ión excitados pasan del nivel vibracional más bajo S_1 a cualquier nivel vibracional de S_0 , $S_1 \rightarrow S_0$. Es una transición permitida del spin por que se da entre estados de igual multiplicidad de spin.
- b) La fosforescencia es la emisión de radiación que se origina cuando la molécula o ión excitados pasan del estado triplete mas bajo, T_1 , al estado base, S_0 , $T_1 \rightarrow S_0$, siendo una transición prohibida del spin.
- c) El termino luminiscencia es usado cuando se observan al mismo tiempo la fluorescencia y la fosforescencia.

De acuerdo al diagrama de energía, la absorción normalmente se realiza del nivel vibracional mas bajo de S_0 a uno de los niveles vibracionales de S_1 o S_2 . La fluorescencia generalmente se realiza del nivel vibracional más bajo de S_1 a uno de los niveles vibracionales de S_0 . Para que una molécula presente fosforescencia es necesario que se realice la transición $S_1 \rightarrow T_1$ a través de un proceso un cruce entre sistemas y, finalmente, la transición $T_1 \rightarrow S_0$ debe emitir radiación lentamente, la fosforescencia propiamente dicha, o puede regresar a S_0 por medio de la transición de cruce entre sistemas [19].

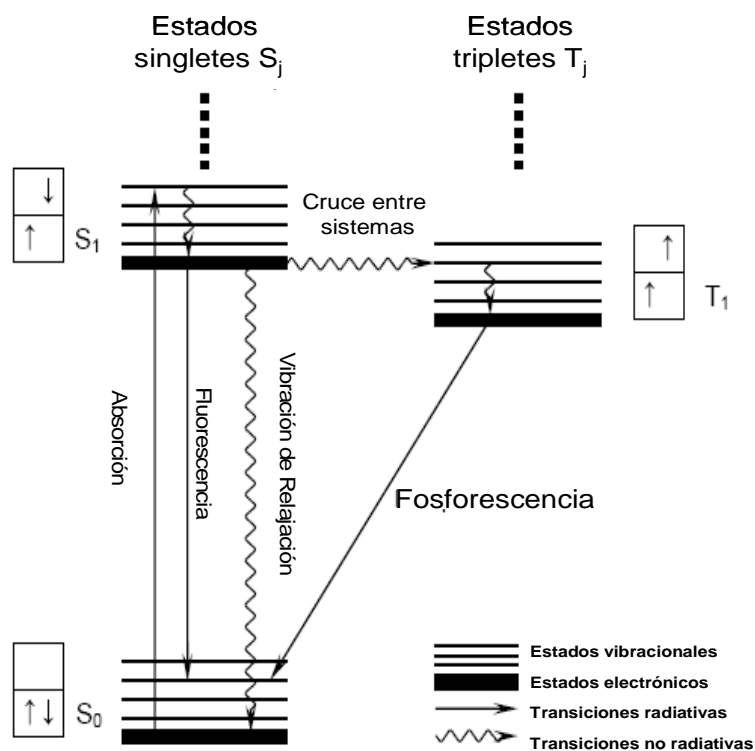


Fig. I.3. Diagrama de energía.

Con excepción de la fosforescencia, todos los procesos de radiación son muy rápidos. Las velocidades promedio para estos procesos tienen los siguientes órdenes de magnitud:

absorción de radiación	10^{15} s^{-1}
relajación vibracional	$\geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$
fluorescencia	$10^6 \text{ a } 10^9 \text{ s}^{-1}$
cruce entre sistemas	$10^{-1} \text{ a } 10^5 \text{ s}^{-1}$
fosforescencia	$10^{-2} \text{ a } 10^4 \text{ s}^{-1}$

Con lo que respecta al inciso d), las reacciones fotoquímicas, como los rearrreglos de las moléculas, las disociaciones, dimerizaciones, fotoadiciones y reacciones con otras moléculas, generalmente se realizan en los estados tripletes, los cuales tienen un tiempo de vida más largo (100 ns a 10 s) que el de los estados singletes excitados (1 a 100 ns). Las moléculas en estados tripletes se comportan como radicales libres, es decir son muy reactivas [19].

Desde el punto de vista de la estabilidad de los materiales expuestos a la radiación solar, las reacciones fotoquímicas son el proceso de disipación de energía más importante, debido a que originan la degradación de los materiales cuando son expuestos a la intemperie.

I.7 Reacciones fotoquímicas involucradas en la degradación del polietileno por exposición al medio ambiente

La reactividad de las moléculas orgánicas es determinada, principalmente, por la distribución electrónica de la molécula. Las reacciones fotoquímicas se llevan a cabo mientras la molécula se encuentra en estado excitado, es decir cuando la distribución electrónica cambia, debido a la absorción de luz y las subsecuentes transiciones. Los fenómenos de absorción de luz, formación de estados excitados y subsecuentes reacciones obedecen a las siguientes leyes de la fotoquímica orgánica:

- a) Los cambios fotoquímicos se llevan a cabo únicamente como resultado de la absorción de luz por las moléculas.
- b) Solamente una molécula es activada por un fotón o por un cuanto de luz.
- c) Cada cuanto o fotón absorbido por una molécula tiene una probabilidad dada de poblar el estado singlete o el estado triplete de más baja energía.
- d) En soluciones, el estado singlete o triplete excitados son los puntos de inicio del proceso fotoquímico

El rendimiento cuántico, Φ , de una reacción fotoquímica se define como el número de moléculas involucradas en una reacción en particular entre el número de cuantos absorbidos durante el proceso.

Otra ley fundamental en la fotoquímica establece que absorción de luz por una molécula es un proceso uni-cuántico, de tal forma que el rendimiento cuántico debe ser igual a la unidad en los procesos primarios de absorción; además la ley de la conservación de la energía requiere que la suma de los rendimientos cuánticos primarios de todos los procesos debe ser igual a la unidad, de acuerdo a la siguiente ecuación [21].

$$\Phi_{total} = \sum_i \Phi_i = 1 \quad (I.15)$$

Existen cuatro reacciones fotoquímicas típicas que son:

- a) Disociación ($AB^* \rightarrow A + B$). La fotodisociación es una reacción química inducida por fotones. Los productos primarios de una disociación causada por un proceso fotoquímico pueden ser difícil de identificar. En química orgánica, el proceso fotoquímico puede ser seguido por una descomposición, un rearrreglo o una reacción de los productos intermedios. La fotodisociación no se limita a la radiación visible, aunque los fotones deben poseer la energía suficiente para romper los enlaces moleculares. La fotodisociación es también llamada fotólisis [22].
- b) - Isomerización ($AB^* \rightarrow AB$). Los procesos fotoquímicos pueden producir isomerizaciones y rearrreglos en las moléculas. Las isomerizaciones causadas por procesos fotoquímicos pueden incluir isomerizaciones cis-trans y otras isomerizaciones estructurales [22].
- c) Ionización ($AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$). La ionización es el proceso químico o físico mediante el cual se producen iones, estos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra. La fotoionización es el proceso de ionización que se da por el choque de fotones con las moléculas del material.
- d) Reacción con otras especies ($AB^* + C \rightarrow AC + B$ ó $AB^* + C \rightarrow ABC$)

Los procesos fotoquímicos descritos engloban diferentes reacciones fotoquímicas que causan la fotodegradación de los materiales:

- a) Fotodisociación
- b) Fotooxidación
- c) Formación y conversión de hidroperóxidos
- d) Fotoreacción Norrish tipo I y tipo II
- e) Fotosustitución
- f) Fotoadición
- g) Fotoeliminación
- h) Fotodimerización
- i) Fotocondensación
- j) Fotoisomerización
- k) Fotoionización

Las reacciones fotoquímicas importantes en la degradación del polietileno fueron descritas en la sección 2.2.2. Degradación del polietileno por exposición a la intemperie del capítulo II.

REFERENCIAS

- [1] Daniel Malacara, Óptica Básica, Fondo de Cultura Económica, 2ª ed. México D.F. 2004.
- [2] A. Ravve, Light-associated reactions of synthetic polymers, Spinger, 1ª ed, 2006. pp 1-2
- [3] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley, Introduction to infrared and raman microscopy, Third edition, Academic Press, 1990. pp 1-3
- [4] Kurt Nassau, The physics and chemistry of color the fifteen causes of color, John Wiley & Sons, 1983. pp 19.
- [5] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of organic solids, John Wiley & Sons, 2005. pp 5.

- [6] David L. Andrews y Andrey A. Demidov, editores, An introduction to laser spectroscopy, Plenum Press, New York, 1995. pp 91-92.
- [7] Sune Svanberg, Atomic and molecular spectroscopy Basic aspects and practical applications, Third edition, Springer, 2001, pp 150.
- [8] Jerry Workman Jr, Art W. Springsteen, Applied spectroscopy a compact reference for practitioners, Academic Press, 1998 pp 4.
- [9] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman microscopy, Third edition, Academic Press, 1990. pp 1-3.
- [10] George Wypych, Handbook of Material Weathering, Third ed., ChemTec Publishing, 2003 pp 9.
- [11] Hendrik F. Hameka, Quantum mechanics a conceptual approach, Wiley Interscience 2004 pp 161-163.
- [12] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf, Molecular physics and elements of quantum chemistry, second edition, Springer, 1995, pp 231-233.
- [13] Nicholas J. Turro, Modern molecular photochemistry, University Science Books, 1991 pp. 45-46, 69.
- [14] Marco Montalti, Alberto Credi, Steven L. Murov, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, Handbook of photochemistry 2^a ed. CRC Press, 2006 pp 10-18.
- [15] Erik Waaben Thulstrup and Josef Michl, Elementary Polarization Spectroscopy, John Wiley & Sons 1989, pp 24-26.
- [16] Donald Howard Menzel, Fundamental formulas of physics, 1960 Courier Dover Publications.
- [17] John H. Moore, Nicholas D. Spencer, Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry, Vol. II, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001, pp 978.
- [18] John D. Coyle, Introduction to organic photochemistry, John Wiley & Sons, 1991. pp 23-25.
- [19] Heinrich Zollinger, Color Chemistry syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, second edition, VCH, 1991.
- [20] Peter F. Benarath, Spectra of atoms and molecules, second edition, Oxford University Press, 2005, pp 389.

[21] A. Ravve, Light-associated reactions of synthetic polymers, Spinger, 1^a ed, 2006. pp 1-2:

[22] Brad Farris, An Overview of Photochemistry, Allen D. Bishop, Jr., Ph.D. Millsaps College Chemistry Department October 13, 1999