



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*DESARROLLO DE UN MODELO
CINÉTICO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
DE LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL
PARA EL PIRROL.*

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
OSCAR SÁNCHEZ ALONSO**



MEXICO DF

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
Vocal:	FRANCISCO LOPEZ SERRANO.
Secretario:	EDUARDO VIVALDO LIMA
1er suplente:	NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO.
2do suplente:	MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS.

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Fisicoquímica,
Facultad de Química, UNAM,
Conjunto D, Laboratorio 108.**

Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Asesor del tema

Oscar Sánchez Alonso
Sustentante

Hay personas que luchan un día y son buenos, hay otras luchan un año y son mejores, pero hay quienes luchan toda la vida esos son los imprescindibles.

Este trabajo esta dedicado a estas personas imprescindibles:

A MI MADRE:

Quien es un ejemplo de enseñanza y de apoyo incondicional, un ser maravilloso de quien nunca me cansaré de aprender. Es por eso que parte importante de mi logro también es de ella.

A MI HERMANO:

Quien fue, es y será mi ejemplo, a quien considero el mayor triunfador de esta vida. Muchas gracias por todo lo que me diste.

A MIS SOBRINOS:

A los dos ángeles más hermosos, quienes han sido mi motor para continuar en el camino.

A MI PADRE:

Quien con su cuidado y dedicación, es un apoyo enorme para poder lograr cometidos, de quien he aprendido mucho y a quien agradezco enormemente.

A MIS TIOS:

A ellos no tengo mas que agradecerles infinitamente todo lo que hicieron por mi, decirles que estoy en deuda completamente y muchas gracias por siempre considerarme como uno mas de los miembros de su familia.

A MIS PRIMOS:

Quienes siempre me consideraron como un hermano, a ellos mi gratitud y sincero cariño.

Agradezco a **DIOS** por haberme permitido concluir una etapa más.

Agradezco al laboratorio de **Fisicoquímica Macromolecular** dirigido por el **Dr. Joaquín Palacios** para la realización de éste trabajo y a la **Sociedad Química de Membranas**, por permitir que este trabajo haya sido presentado en el **Primer Congreso de Membranas**.



CONTENIDO

Capítulo I	3
ANTECEDENTES:.....	3
POLIPIRROL	6
CONDUCCIÓN EN POLÍMEROS:	
“IMPORTANCIA DEL POLIPIRROL”	8
PIRROL	10
SÍNTESIS DEL PIRROL	12
REFRACTOMETRÍA: TÉCNICA PARA DETERMINAR LA CINÉTICA DE REACCIÓN EXPERIMENTALMENTE.....	12
Capítulo II	15
SÍNTESIS QUÍMICA DEL PIRROL.....	15
DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO PARA LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL	17
PRIMERA APROXIMACIÓN DEL MODELO	21
PRIMEROS PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO A TRAVÉS DEL POLÍMERO.....	24
Capítulo III	36
SIMULACIÓN DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.....	36
ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	36
SIMULACIÓN DE REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.	39
SIMULACIÓN DEL FENÓMENO DE DIFUSIÓN DEL MONÓMERO DE PIRROL A TRAVÉS DEL POLÍMERO	43
MODELO DE DIFUSIÓN DE MONÓMERO Y PERFIL DE ESPESORES DE POLIPIRROL EMPLEANDO NITRATO DE PLATA COMO	





OXIDANTE.	44
MODELO DE DIFUSIÓN DE MONÓMERO Y PERFIL DE ESPESORES DE POLIPIRROL EMPLEANDO PERSULFATO DE AMONIO COMO OXIDANTE.	53
Capítulo IV	62
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL DEL PIRROL	62
REACTIVOS	62
TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL DEL PIRROL	64
CURVA DE CALIBRACIÓN	64
REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL	69
Capítulo V	72
CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL DEL POLIPIRROL	72
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE CINÉTICO DE REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.	72
CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL DEL POLIPIRROL EMPLEANDO NITRATO DE PLATA COMO OXIDANTE	76
CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL DEL POLIPIRROL EMPLEANDO PERSULFATO DE AMONIO.	79
OBSERVACIONES EXPERIMENTALES	82
Capítulo VI	85
ANÁLISIS COMPARATIVO TEÓRICO VS. EXPERIMENTAL.....	85
Capítulo VII	91
IDEAS FINALES	91





Anexo I	93
POLIPIRROL CON NITRATO DE PLATA COMO OXIDANTE.....	93
Anexo II	95
POLIPIRROL CON PERSULFATO DE AMONIO COMO OXIDANTE....	95
Bibliografía.....	97

Capítulo I

Antecedentes:

La polimerización interfacial es una técnica muy útil para la preparación de películas delgadas de compuestos poliméricos. Debido a esto en los últimos años ha tomado un gran auge su estudio, por sus múltiples aplicaciones.

Los primeros trabajos reportados acerca de la polimerización interfacial liquido-liquido son de Morgan y colaboradores, ^[1] quienes reportaron un estudio sistemático de la policondensación de aminas.

Aunque los estudios sistemáticos son importantes, posteriormente se realizaron trabajos de modelos matemáticos de polimerización interfacial como son los de Enkelmann y Wegner, ^[2] quienes establecieron un modelo que describe la relación entre el crecimiento de la película polimérica y el tiempo de reacción, que tiene la siguiente forma $x = x_{\infty} \sqrt{1 - e^{-2 \cdot C \cdot k \cdot t}}$, donde se toma en consideración el crecimiento máximo de la película (x_{∞}), la constante de reacción (k), la concentración (C) y el tiempo de reacción (t).

Otros trabajos importantes fueron los de Mikos y Kiparissides^[3] quienes desarrollaron un modelo para la formación de una delgada capa polimérica para el sistema metacrilato de metilo y agua en una interfase liquido-liquido. Los trabajos de Karode y Kulkarni^[4] quienes desarrollaron un modelo cinético, el cual incluye un esquema general de reacción para el nylon 6-10 tomando en cuenta la nucleación en la formación del polímero, como principal factor en el desarrollo de la polimerización interfacial.

Se desarrollaron los trabajos de Ji y Mehta^[5], quienes siguiendo las bases establecidas por los autores anteriores, introdujeron las condiciones de difusión de los monómeros a través del medio y de la película formada, e incluyeron en su desarrollo condiciones de estado no estacionario y condiciones de frontera. Fregar y Srebnik^[6] propusieron un modelo general de reacción-difusión con solución numérica, la cual puede ser aplicada a muchos sistemas poliméricos,

tomando como principales variables las concentraciones de reactivos, la hidrodinámica y la cinética de la reacción.

El trabajo realizado por Ji y colaboradores, ^[7] continuaron la línea de investigación acerca del modelado matemático para formación de películas delgadas de polímero, preparadas por polimerización interfacial bajo las condiciones de reacción-difusión en películas porosas y de alta densidad. Se estudió la importancia de la porosidad de la película formada, debido a la difusión de la fase acuosa a través de ella. Este mismo trabajo muestra una comparación de resultados entre modelos desarrollados a través de estado estacionario y no estado estacionario.

Debido a las múltiples aplicaciones del polipirrol, en especial como polímero conductor, se desarrolló un modelo para la polimerización interfacial de éste polímero. Aunque existen diversos estudios cinéticos experimentales a través de métodos electroquímicos como el de Li, ^[8] quien determinó un modelo cinético experimental, por medio de voltamperometría, donde la conductividad de la solución, es proporcional a la concentración de aniones presentes y de esa manera fue posible seguir la reacción.

Usualmente las películas de polipirrol han sido obtenidas por síntesis electroquímica y algunas otras por polimerizaciones oxidativas. La polimerización interfacial es un avance importante sobre la convencional deposición electroquímica. Las películas formadas por polimerización interfacial pueden ser colocadas fácilmente encima de un sustrato aislante o conductor.

En reportes recientes la polimerización interfacial, ha sido una de las técnicas más útiles, para realizar investigaciones con polímeros conductores, como por ejemplo el polipirrol y sus derivados. En la polimerización interfacial, el monómero es oxidado en solución por la adición de un oxidante como el, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y AgNO_3 . Para la polimerización electroquímica cada monómero o radical de monómero se deposita en uno de los electrodos y comienza el crecimiento de la película. Para el procedimiento químico se usaron dos soluciones inmiscibles en donde están disueltos el oxidante y el monómero. Éstas se ponen en contacto por suave adición, para formar una

interfase entre las dos disoluciones inmiscibles. Como segundo paso comienza la formación de la película reducida solo en el área existente en la interfase. Para lograr esto se debe de tener en cuenta que:

Los dos disolventes no tienen que mezclarse entre ellos y además de no reaccionar con el oxidante. Como segunda recomendación el oxidante y el monómero no deben ser solubles en el mismo disolvente y entonces la reacción se restringirá a la interfase formada entre los disolventes.

Xia Wang y colaboradores^[9] demostraron que el polipirrol obtenido a través de polimerización interfacial por oxidación química tiene características como superficies lisas, descomposiciones térmicas entre 180-237°C , temperaturas de transición vítrea entre los 160-170°C y conductividad alrededor de 3 S cm⁻¹. Yiqing lu y colaboradores^[10] determinan que para la obtención de buenos resultados es necesario tomar en consideración algunos aspectos como la dependencia de las propiedades como morfología, conductividad y temperaturas de transición vítrea, con la relación entre oxidante y monómero de pirrol. Obteniendo películas de polipirrol con un espesor de 3-4µm, por oxidación química de pirrol en la interfase de cloroformo y agua con (NH₄)₂S₂O₈. Las películas son compactas y pueden ser removidas por una placa sólida. La composición de ésta película es variada de acuerdo a la proporción de monómero y oxidante en el sistema de reacción. Se encontró la sobre oxidación del polipirrol confirmada por espectroscopia infrarroja y un análisis elemental de las películas.

Los cambios de oxidante así como la adición de diversas sustancias para aumentar la conductividad del polímero resultante son parte importante de la investigación. Yasuo Kudoh^[11] empleó Fe₂(SO₄)₃ como oxidante así como tensoactivos aniónicos de cadena larga como el duodecilsulfonato de sodio logran hacer que el polímero incremente su estabilidad térmica y estructural, con la única restricción, de que las síntesis no deben ser llevadas a cabo en una atmósfera con alta temperatura y humedad.

El único inconveniente es que se obtiene un polímero poco soluble en algunos compuestos orgánicos, lo cuales resultan para la industria costosos y además

difíciles de manejar por ser disolventes inflamables y tóxicos. Es por eso que un polímero que sea soluble en compuestos polares como el agua resultará un gran avance.

H.C. Kang, y K.E. Geckeler^[12] realizaron un estudio detallado acerca de la forma de preparación del polipirrol y las condiciones experimentales como son: el tipo de oxidante a usar y el uso de diferentes tensoactivos, así como la adición de grupos funcionales a la cadena polimérica, y cómo afecta a las propiedades del polipirrol y como estas diversas propiedades del polipirrol pueden ser empleadas para diversas aplicaciones.

Actualmente Panagiotis Dallas y colaboradores ^[13] presentan una nueva forma sintética de formación de polipirrol, vía nano composición de plata en polipirrol, por polimerización interfacial en la interfase agua y cloroformo. La oxidación del agente fue realizada por Ag (I) o Fe (III).

Polipirrol

Se sabe que el Pirrol forma un polímero conductor "pirrol negro" ^[14] a través de polimerización ya sea interfacial o electroquímicamente, y su historia puede remontarse a 1968 ^[15], cuando se observó que el pirrol se podía polimerizar por medios electroquímicos utilizando una variedad de agentes de oxidación para dar como producto un polvo negro, el cual podría ser sintetizado, tanto en solución acuosa como en solución no acuosa, durante la polimerización electroquímica. El polipirrol tiene una relativa alta conductividad y alta estabilidad en el medio ambiente.

Conductivamente soporta sin desintegración miles de ciclos de carga-descarga, y tiene una rápida respuesta a estos ciclos. En contraste con polianilina puede operar tanto en soluciones ácidas y neutras, lo que hace atractivo al electrodo de polipirrol, para uso como material de sensores para bioelectro-análisis químicos.

El polipirrol es uno de los polímeros orgánicos relativamente estables al aire y medio ambiente, lo cual hace que éste tenga poco desgaste.

Además, en comparación con otros heterociclos su potencial de oxidación es bajo. Por todas estas razones el polipirrol es un material interesante de estudiar.

El polipirrol pertenece al grupo de compuestos aromáticos heterocíclicos. Su estructura no es realmente bien conocida, principalmente debido a su gran complejidad.

La estructura macromolecular del polipirrol en general, se sabe que consta de enlaces α - α , consecutivos rotados 180° y se sabe que forma una estructura de polímero unidimensional, aunque hay probablemente un número de enlaces α - β , que conduzcan a una estructura de dos dimensiones en el polímero, como se muestra en la figura 1-1 ^[16].

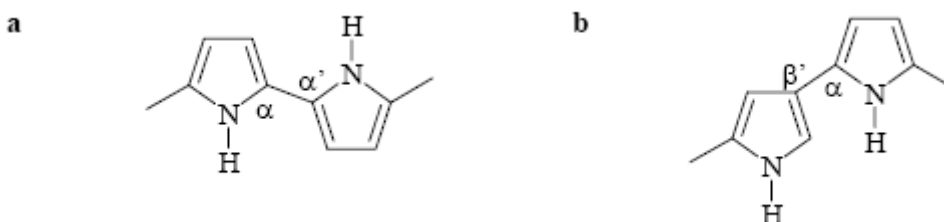


Figura 1- 1: Tipos de estructuras de formación para el polipirrol

El polipirrol en un estado neutro, se considera que tienen una estructura benzoica. Por lo general los polímeros conductores con esta característica tienen baja, o nula conductividad (con alta cristalinidad, 10^{-9} - 10^{-6} S cm^{-1}). La fotoexcitación o excitación térmica sólo puede aumentar en muy poco el transporte de carga.

La remoción o adición de un electrón a la cadena del polímero para aumentar la conductividad se puede realizar a través de un "dopante". Éste "dopante" es realmente un proceso redox, ligeramente diferente al dopante en los semiconductores convencionales que se logra a través de la introducción de impurezas.

Un "p-dopante" es aquel que origina una oxidación con un anión el cual elimina electrones de la cadena de polímero, a diferencia de un "n-dopante" en donde se da una reducción o donación de electrones de la cadena del polímero.

El uso de un dopante sobre un polímero neutro, da lugar a la formación de defectos estructurales y electrónicos y diversas propiedades ilustradas en la figura 1-2.

En bajas concentraciones, el primer tipo de defecto puede ser un polarón, el cual forma dos estratos en la banda de conducción, uno en la parte superior de la banda de valencia y el otro en la parte inferior de la banda de conducción.

En la mayoría de los casos resulta ser favorable formar una especie doblemente cargada por medio de bipolarones (figura 1-2).^[17].

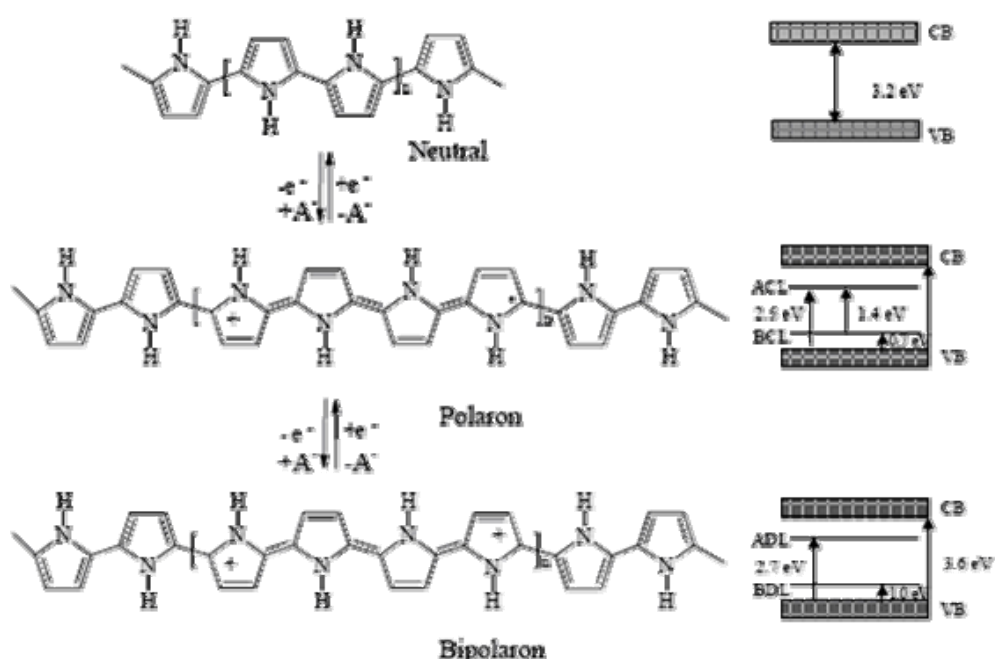


Figura 1- 2: Estados del polipirrol, respecto a sus características conductivas

Conducción en polímeros: “importancia del polipirrol”

En los semiconductores inorgánicos como el silicio o el germanio, quienes poseen características especiales como son: fuertes enlaces de acoplamiento entre los átomos que los constituyen y amplios rangos de electrones en estados deslocalizados, estas características especiales, les permiten la formación de bandas de valencia y de conducción, separados por un espacio de nula energía^[17].

Los electrones libres son generados en la conducción por activación térmica o foto excitación, dejando “agujeros” de carga positiva en la banda de valencia. El

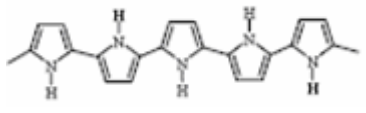
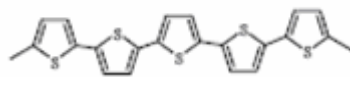
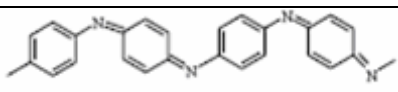
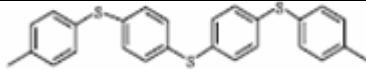
transporte de estas cargas libres es descrito por mecanismos cuánticos. Como sabemos, la mayoría de los polímeros son aislantes debido a que sus electrones están localizados, es decir, cada uno de los electrones se adjunta a su propio núcleo. En sólidos orgánicos, las interacciones intramoleculares son principalmente covalentes, pero las interacciones intermoleculares son mucho más débiles, las cuales son debidas a fuerzas de Van der Waals y London.

Los polímeros semiconductores tienen dobles enlaces conjugados. El doble enlace consta de un enlace- σ y un enlace π . Los electrones de enlace σ constituyen la columna vertebral de la cadena, los cuales dominan las propiedades mecánicas de los polímeros.^[17]

Debido a la superposición orbital π con las moléculas vecinas se propicia una estructura conjugada, de electrones π deslocalizados a lo largo de toda la cadena, lo que propicia las propiedades conductivas. Los enlaces σ están completamente llenos de electrones, los cuales tienen un potencial de ionización mucho mayor que los electrones en los enlaces π y por lo tanto, no pueden contribuir de manera importante a las propiedades ópticas y eléctricas. Los enlaces π forman una banda de energía, en la que cada átomo de carbono contribuye con un electrón, y por lo tanto, la banda está medianamente llena, debido a la degeneración del spin. En los metales y los semiconductores convencionales, el transporte de carga se produce a través de estados deslocalizados. En estos materiales, los electrones π están deslocalizados en cada molécula y el fenómeno de transporte se produce a través de saltos con contribuciones de energía de una molécula a otra.

Dado que el sistema conjugado π se extiende a toda la cadena polimérica, los polímeros conductores pueden ser considerados como polímeros semiconductores de una sola dimensión, por esta razón aun dentro de los polímeros, por su diferente estructura, existen diferentes rangos de conductividad entre los mismos polímeros mostrados en la tabla 1-1.^[17]

Tabla 1- 1: Rangos de conductividades de polímeros conductores

Polímero	Estructura	Conductividad [S cm ⁻¹]
Poliacetileno		10 ³ -10 ⁵
Polipirrol		10-10 ³
Politiofeno		10-10 ²
Polianilina		3-10 ³
Polifenilsulfo		1-10 ²

Pirrol

El pirrol es un compuesto heterocíclico, el cual tiene una unidad de butadieno unida por ambos extremos, a un heteroátomo, en este caso el nitrógeno, que posee pares de electrones deslocalizados. (Figura 1-3).

El pirrol fue descubierto en 1834, por Runge, en la destilación de la brea de hulla, del llamado aceite de huesos y de otros productos derivados de las proteínas, en donde se obtenía como producto una sustancia de un color rojo vivo, en la porción amoniacal de la destilación. Actualmente a través de las síntesis modernas, se obtiene un líquido incoloro de punto de ebullición 129°C a una presión de 760 mmHg, un punto de fusión de -24°C y un olor que recuerda al cloroformo. Es soluble en los disolventes orgánicos mas comunes y solo un 6% en agua; además de ser una base muy débil pKa de -3.8 y en presencia de aire tiende a oscurecerse ^[16].

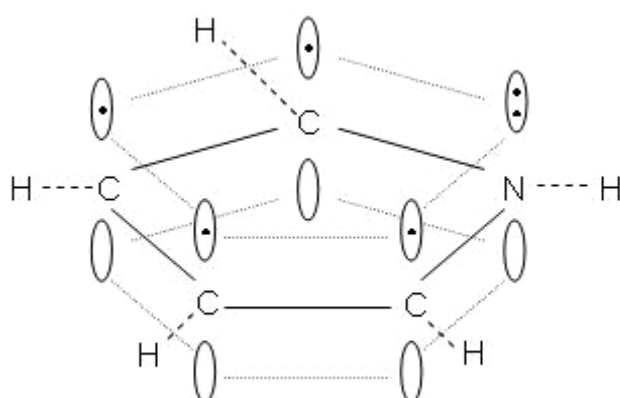


Figura 1- 3: Estructura de los orbitales del pirrol

En el anillo de pirrol se produce un efecto de estabilización por aromaticidad, donde los electrones se encuentran deslocalizados en un anillo, uno por encima y otro por debajo de la molécula, como se muestran en la figura 1-3. Debido a la presencia de un heteroátomo más electronegativo que los átomos de carbono, la densidad electrónica se desplaza hacia éste, de forma que se produce un pequeño momento dipolar en el anillo.

Los heterociclos que son aromáticos, tienen una mayor facilidad de reacción que el benceno, lo cual se debe principalmente a dos factores:

a) La energía de resonancia de los heterociclos es inferior a la del benceno.

b) Los heterociclos poseen orbitales π excedentes, es decir, el número de electrones en resonancia respecto al número de átomos del anillo es más grande, mientras que en el benceno, para cada átomo del anillo hay un electrón en resonancia.

Observando las estructuras de resonancia de los heterociclos en relación a una sustitución electrofílica aromática, la posición α es la más favorecida, con lo cual se espera que la polimerización se produzca preferentemente en esta posición.^[16]

Síntesis del pirrol

La síntesis del pirrol se puede llevar a cabo de diversas formas, dependiendo del método utilizado y las condiciones de preparación. Para la síntesis del pirrol existe una característica importante, la cual radica en una cierta dificultad de preparación de polipirrol con las mismas características, debido a que su estructura y las propiedades del polipirrol, se ven fuertemente influenciadas por una serie de variables como: el potencial de oxidación del oxidante, la concentración de monómero y la temperatura de reacción, si éstas no están perfectamente controladas. Por lo tanto, para el polipirrol los resultados varían ampliamente. Básicamente se utilizan dos métodos para la preparación de polipirrol:

Síntesis química y electroquímica ^[14].

La síntesis electroquímica del polipirrol puede ser conveniente, porque una de las ventajas de los métodos electroquímicos es que el proceso de preparación puede simplemente controlarse a través los potenciales aplicados y la carga que consume el sistema; el inconveniente es que la formación del polímero está restringida a la superficie del electrodo donde se realice la polimerización. La síntesis química del polipirrol tiene la ventaja de una fácil síntesis y una mayor producción.

Refractometría: técnica para determinar la cinética de reacción experimentalmente

La técnica experimental empleada es refractometría, la cual es una técnica analítica basada en la medida del índice de refracción de un líquido con objeto de investigar su pureza o la concentración de algún soluto.

El principio de la técnica está basado en el paso de un rayo de luz que pasa oblicuamente desde un medio hacia otro de diferente densidad, cambiando su dirección cuando traspasa la superficie. Éste cambio en la dirección se denomina refracción. Cuando el segundo medio es más denso que el primero, el rayo se aproxima a la perpendicular trazada sobre la superficie divisoria en el punto de incidencia. La causa fundamental de este cambio en la dirección se

debe al cambio en la velocidad de la luz, la cual se hace más lenta cuanto más denso sea el medio por el que pasa el haz.

La luz amarilla de la lámpara de sodio disminuye su velocidad desde 3×10^{10} cm/s en el vacío hasta 2.25×10^{10} cm/s en el agua.

Como es posible apreciar en la figura 1-4, el ángulo formado entre el rayo en el primer medio y la perpendicular se llama ángulo de incidencia, i , mientras que el correspondiente ángulo en el segundo medio se denomina ángulo de refracción, r . El índice de refracción, n , es el cociente entre las velocidades de la luz en ambos medios. La ley de Snell representa a este índice como el cociente de los senos de los ángulos de incidencia y refracción.

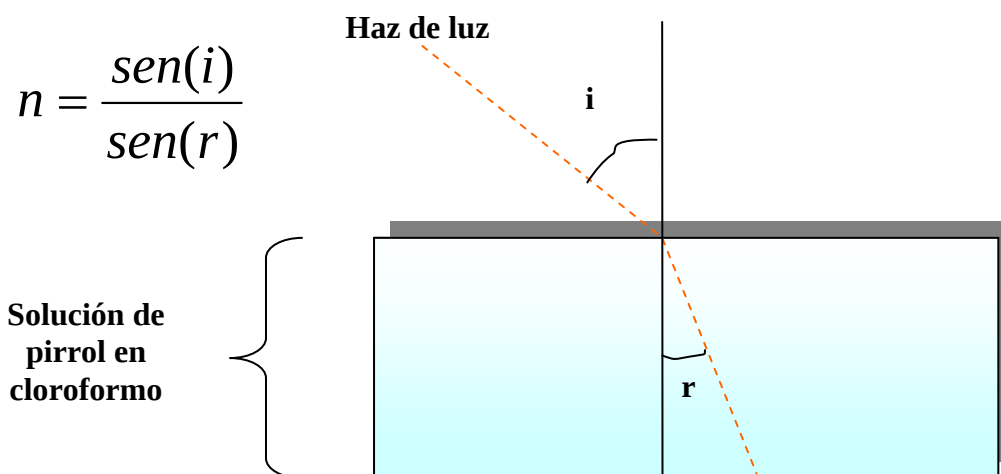


Figura 1- 4: Representación gráfica del paso y desvío de la luz a través de una muestra a determinar.

Es práctica normal referir el índice de refracción al vacío que se define arbitrariamente con el valor de 1. Si se refiere al aire el error cometido es 3 partes en 10^4 . Es una constante adimensional y por lo tanto valor para una luz de una determinada longitud de onda está dado por las características del medio líquido o sólido y el aire como medio de referencia.

Si se van a comparar los índices de refracción de líquidos o disoluciones se debe indicar el medio de referencia, así como la temperatura ya que ésta es una variable que afecta a la velocidad de la luz en la muestra a medir. El aparato empleado para hacer este tipo de mediciones es el refractómetro (figura 1-5), el cual utiliza una escala muy similar a un vernier, para hacer las

determinaciones y un control de la temperatura para evitar afectaciones por esta variable.



Figura 1- 5: Refractómetro utilizado en la determinación de índices de refracción de muestras, con indicador de temperatura electrónico.

Capítulo II

Síntesis Química del pirrol

La síntesis química de polipirrol se basa en la oxidación química del monómero de pirrol. Dicha oxidación puede tener lugar en una disolución acuosa o solución no acuosa, en general con la participación de oxidantes como los $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , y muchos otros que contengan sales de iones de metales de transición (por ejemplo, Fe^{3+}).

El mecanismo consiste, como primera etapa, en la oxidación del monómero para formar un radical. Después de la etapa inicial de oxidación, hay una reacción de acoplamiento. Desde un punto de vista mecanístico, existen dos únicas etapas de acoplamiento en la reacción (Figura 2-1); una de ellas es la reacción inicial, que implica el acoplamiento de los monómeros de pirrol para producir el dímero intermedio, y posterior está la reacción de acoplamiento, entre el monómero como radical y el dímero intermedio de pirrol para formar los siguientes productos intermedios. Teniendo en cuenta la reacción de acoplamiento en las etapas iniciales de la reacción, puede dar origen a un dímero, que reaccione electrofilicamente y pueda formar un dímero neutral.

Chandrasekhar ^[17] informa que solo en el principio de la polimerización del pirrol, a través de la síntesis química, ocurre que después de la primera generación radical, la reacción tiene lugar entre un radical y un monómero neutro dando lugar al acoplamiento que ocurre en la síntesis electroquímica. Ésto se debe al hecho que en la primera parte de la reacción, los radicales iniciadores que se generan, tienen una concentración menor a la del monómero que está en exceso ^[18].

El efecto de los productos químicos en la reacción de polimerización, como el disolvente y el potencial de oxidación del oxidante, es muy fuerte debido a la variación en la morfología del polímero resultante.

S. Machida y colaboradores ^[18] realizaron una investigación sobre la síntesis química de polipirrol utilizando FeCl_3 como oxidante en varios disolventes.

Encontraron que aparentemente el metanol parece ser el mejor disolvente para una óptima conductividad y morfología. El equilibrio de potencial redox de la solución, controlado a través de las concentraciones relativas del monómero y la cantidad de FeCl_3 adicionado, fueron los factores más importantes en la calidad del polímero.

El polímero producido de esta manera también mostró características de mayor ordenamiento molecular, morfología fibrilar, y formación de películas delgadas. Para el polipirrol, es un poco más difícil el control de la morfología, la conductividad y el dopante, en polimerizaciones a través de síntesis químicas. Debido a que ligeros cambios en la temperatura, concentración y otros factores darán lugar a importantes diferencias en las propiedades del polímero, e incluso idénticos procedimientos sintéticos nunca han dando exactamente el mismo polímero.

La polimerización química es un buen método para la preparación de una gran cantidad de polipirrol porque está libre de restricciones, a diferencia de la polimerización electroquímica en donde la formación está restringida al electrodo.

Polimerización interfacial.

Como es posible apreciar, la importancia del polipirrol en estos días, es alta, pero lejos de solo restringirnos a la simple síntesis de este polímero, de amplias aplicaciones, nos centramos en realizar un modelo que describa, cuál es la forma en la que procede la síntesis química. Para ésto el método de polimerización más adecuado, es la polimerización interfacial debido que a través de ella se pueden obtener películas delgadas..

En la polimerización interfacial la polimerización que ocurre en la intercara entre dos solventes inmiscibles. En cada uno de los disolventes se encuentran disueltos los reactivos es decir, éstos se encuentran en cada una de las fases.

Desarrollo del modelo matemático para la polimerización interfacial

De acuerdo al mecanismo de formación de polipirrol establecido por Chandrasekhar ^[19], quien establece que la formación del polímero, está dado en cuatro etapas básicas, las cuales incluyen reacciones de formación de productos intermedios, como la formación de monómeros, dímeros y trímeros que propagaran la reacción, los cuales propician la formación del polímero. Estas cuatro etapas son:

- La reacción del monómero con el oxidante para formar el radical monómero que propicia la reacción.
- Reacción entre dos monómeros radicales que se unen para formar un dímero radical.
- La reacción de los dímeros radicales con otra molécula de monómero en forma de radical y formar el trímero que será el precursor del polímero.
- Y por ultimo la estabilización de trímero para formar el polímero, que por simplicidad del modelo se toman éstas cuatro etapas como importantes, ya que se tendría una secuencia de reacción amplia y de gran distribución.

El esquema del mecanismo de reacción se muestra en la figura (2-1)

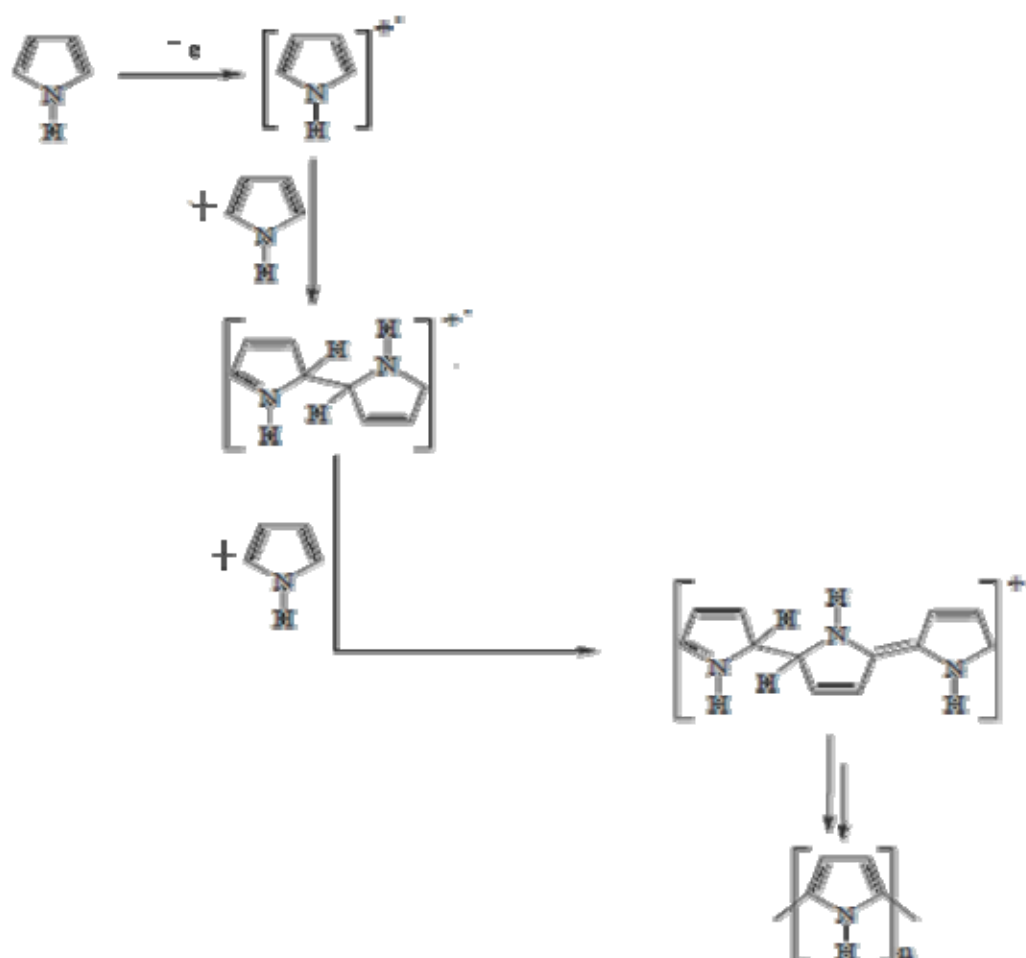
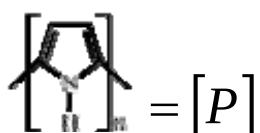
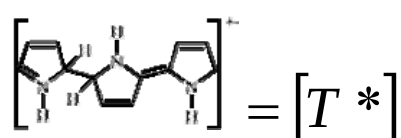
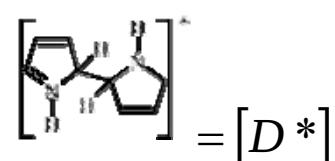
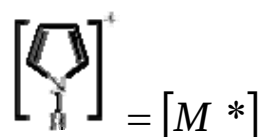
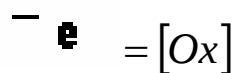
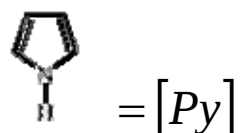


Figura 2- 1: Mecanismo de reacción de la polimerización del pirrol

Tomando el mecanismo anterior de reacción del pirrol para formar el polímero, se plantean las ecuaciones cinéticas para cada una de las especies. Como es posible apreciar, tenemos diferentes especies como los reactivos (monómero de pirrol y oxidante), productos (polipirrol formado) y también algunos productos intermedios. La existencia de estos últimos es de vital importancia en el desarrollo de un modelo matemático, ya que se podrían estimar con métodos elaborados, pero para nuestro caso prescindiremos de la cuantificación de ellos, es por eso que el uso de la teoría de aproximación del estado estacionario para la cinética de la reacción ^[19], será una herramienta útil para el planteamiento del modelo.

Para el planteamiento del modelo se usara la siguiente notación:



Con ésta notación estaríamos representando a las especies que están involucradas en el mecanismo de reacción como es el monómero de pirrol [Py], el oxidante [Ox], el polímero formado [P] y las especies intermedias como son: el monómero activado [M*], el dímero activado [D*] y el trímero [T*].

Bajo estas premisas se desarrollaron las ecuaciones cinéticas para cada una de las especies.

$$\frac{d[\text{Py}]}{dt} = -k_1[\text{Py}][\text{Ox}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = -k_1[\text{Py}][\text{Ox}] \quad (2)$$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_1[Py][Ox] - k_2[M^*]^2 - k_3[D^*][M^*] \quad (3)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = k_2[M^*]^2 - k_3[D^*][M^*] \quad (4)$$

$$\frac{d[T^*]}{dt} = k_3[D^*][M^*] - k_4[T^*] \quad (5)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4[T^*] \quad (6)$$

Una vez determinadas las ecuaciones cinéticas para el mecanismo de reacción, es importante poder tener un modelo matemático en función de especies que sean más fáciles de cuantificar, es decir que las especies activas o productos intermedios no participen directamente en el modelo. Para poder llevar a acabo ésto se aplicó la teoría de aproximación de estados estacionarios, la cual considera que el sistema ha alcanzado un estado estacionario y que todas las concentraciones de especies de los productos intermedios son pequeñas y constantes, y por consecuencia la rapidez de cambio de esos productos intermedios es despreciable ^[19]

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_1[Py][Ox] - k_2[M^*]^2 - k_3[D^*][M^*] = 0 \quad (7)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = k_2[M^*]^2 - k_3[D^*][M^*] = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d[T^*]}{dt} = k_3[D^*][M^*] - k_4[T^*] = 0 \quad (9)$$

La ecuación (6), es la que describe la formación del polímero, está en función de uno de los productos intermedios; debido a ésto se buscó ponerlo en función de especies conocidas.

Se igualaron las ecuaciones (7), (8) y (9)

$$k_1[Py][Ox] - k_2[M^*]^2 - k_3[D^*][M^*] = 0 \quad (10)$$

$$k_2[M^*]^2 = k_3[D^*][M^*] \quad (11)$$

$$k_3[D^*][M^*] = k_4[T^*] \quad (12)$$

Tomando en cuenta que $k_3[D^*][M^*] = k_4[T^*]$ y que $k_2[M^*]^2 = k_3[D^*][M^*]$ podemos asegurar que también $k_2[M^*]^2 = k_4[T^*]$ y sustituyendo en la ecuación (10) podemos obtener.

$$k_1[Py][Ox] - 2k_4[T^*] = 0 \quad (13)$$

Y despejando ésta ecuación tendremos:

$$[T^*] = \frac{k_1[Py][Ox]}{2k_4} \quad (14)$$

Determinando esta relación, sustituyendo en la ecuación (6), tendremos la siguiente expresión de la rapidez de reacción.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 \left(\frac{k_1[Py][Ox]}{2k_4} \right) \quad (15)$$

Como es posible apreciar el modelo ahora se encuentra en función de especies conocidas.

$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_1[Py][Ox]}{2} \right) \quad (16)$$

Con esto es posible plantear el modelo matemático cinético para la polimerización interfacial del polipirrol descrito en éstas tres ecuaciones.

$$\frac{d[Py]}{dt} = -k_1[Py][Ox]$$

$$\frac{d[Ox]}{dt} = -k_1[Py][Ox]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_1[Py][Ox]}{2} \right)$$

Primera aproximación del modelo

Para la solución del modelo matemático para la polimerización interfacial, tomaremos como primera aproximación las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción:

- Se tomó en cuenta que la concentración del oxidante es constante e igual a 0.2M y que el fenómeno de difusión no tiene una contribución importante en la rapidez de reacción ^[10].
- Se resuelve el sistema de ecuaciones con un valor de constante de reacción (k_1) igual a $0.25 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que fue reportado en la literatura ^[7].
- La concentración del monómero es de 0.4M, debido a que la mejor relación monómero/oxidante es de 2 (C_m/C_{ox}).^[10]
- El sistema de ecuaciones es resuelto a través de su programación en matlab, usando la subrutina ode15s, para la integración de sistemas de ecuaciones diferenciales.
- Para la solución, se programa un archivo (.m), que contiene la codificación de las funciones y en su conjunto se llama “ectesis”. El código identifica a c(1) como la concentración del monómero de pirrol y a c(2) como la concentración del oxidante.

El código empleado en matlab es el siguiente:

```
%Resuelve un sistema de ecuaciones para la polimerización  
interfacial del pirrol
```

```
function [f]=ectesis(t,c)
```

```
%Constante de proporcionalidad de la reacción
```

```
k1=0.25;
```

```
%Ecuaciones cinéticas
```

```
f(1)=-k1*c(1)*c(2);
```

```
f(2)=-k1*c(1)*c(2);
```

```
f(3)=(k1/2)*c(1)*c(2);
```

```
f=f';
```

```
%Fin del programa
```

Para la solución del sistema de ecuaciones, en la ventana de comando se coloca la subrutina que resolverá, la codificación anterior.

```
tr=[0, 120]; c0=[0.4,0.2,0]; [t,c]=ode15s('ectesis',tr,c0); plot(t,c);
```

```
title('Solución cinética de la polimerización interfacial para el pirrol');
```

Donde tr es el vector que evaluará la función desde un tiempo igual a 0 hasta los 2 minutos de reacción (120s). Los valores iniciales de donde la función partirá, son: 0.4 para el monómero, 0.2 para el oxidante y 0 para el polímero.

La expresión $[t,c]$ indica que la solución del sistema de ecuaciones encontrado en "ectesis", se obtiene a través de la subrutina od15s, tomando el intervalo de valores de tiempo y los valores iniciales para cada una de las especies. Lo que resta en la expresión, solo es indicar al programa para que nos grafique los valores encontrados y que le de título al gráfico.

El gráfico obtenido para esta primera aproximación es el mostrado en la figura 2-2:

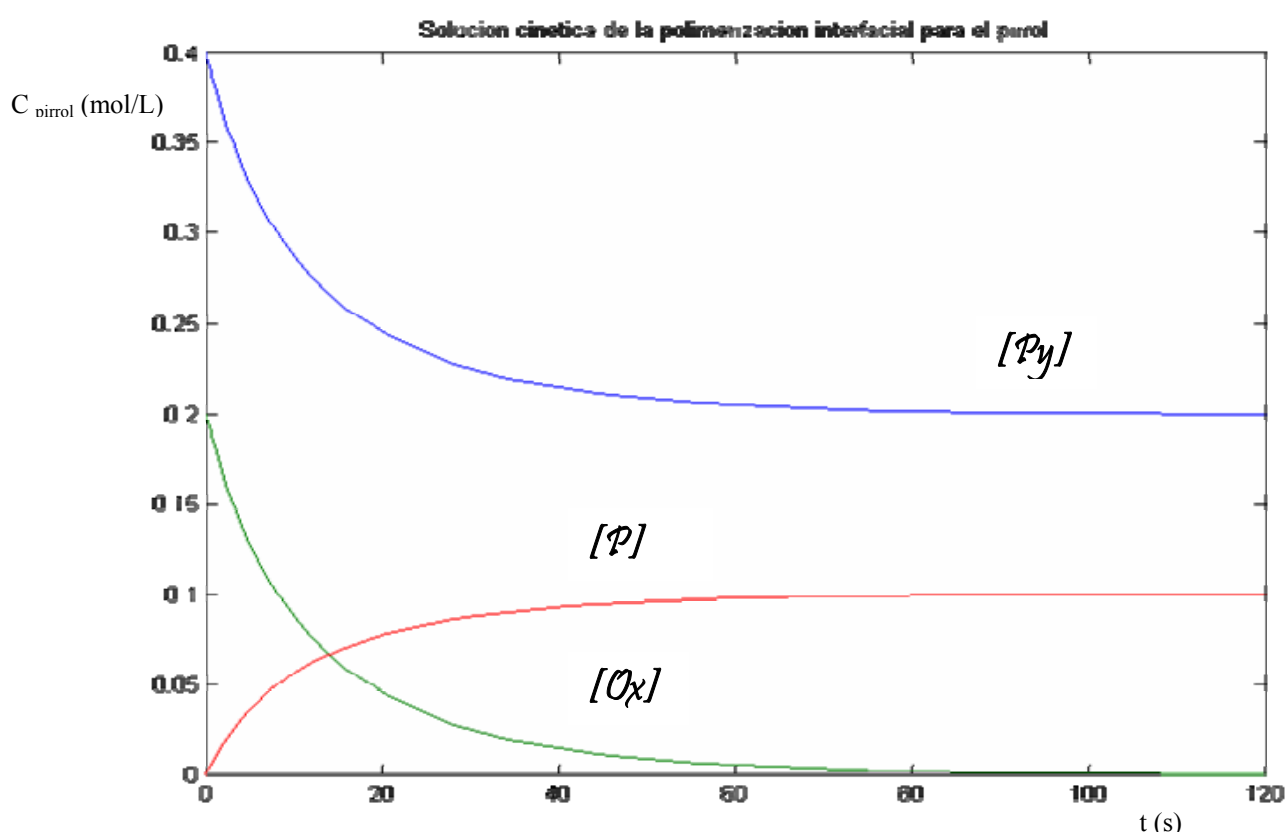


Figura 2- 2: Perfiles de concentración de las especies para la polimerización interfacial

La aplicación de nuestro modelo de reacción de polimerización bajo condiciones reportadas en la literatura para otros sistemas como poliamidas, representa un modelo muy lógico y de una reacción rápida, porque la conversión máxima de monómero de pirrol se logra en el primer minuto de reacción, lo que representa un fenómeno interesante, porque para éste tipo de reacciones no se necesitará esperar un gran tiempo para llevarlas a cabo, pero el único factor adverso sería que al proceder la reacción con tanta rapidez, será

muy complicado controlarla u obtener valores intermedios de concentración de polímeros que no sean los máximos

Primeros perfiles de concentración de monómero a través del polímero

Basados en la segunda ley de Fick la cual explica la difusión de una especie a través de otra, podremos describir el comportamiento del monómero a través de la membrana del polímero. Como éste fenómeno ocurre en un estado no estacionario dicho perfil tiene una dependencia importante del tiempo y la posición. Por eso la segunda ley de Fick es un modelo que da una solución muy buena a éste fenómeno.

Partiendo del modelo general de transporte de masa para coordenadas rectangulares, es decir que asumiremos que nuestro problema se encuentra en una geometría rectangular, el modelo general del que se parte es el siguiente:

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \nabla^2 C_{mono} - V \nabla C_{mono} + Ra \quad (17)$$

La ecuación (17) describe cómo se modifica la concentración de monómero con respecto al tiempo. El termino $D_{(mono)(Pol)} \nabla^2 C_{ox}$, indica la difusión del monómero a través del polímero, es decir la contribución difusiva.

La contribución convectiva, es decir la variación de la concentración del monómero debido al movimiento del fluido está expresada en $V \nabla C_{mono}$. Por último, el término de reacción que también modifica la cantidad de monómero presente, esta dado por (Ra).

Antes de comenzar con el análisis de la ecuación, ilustraré un poco el problema, para tener una mejor comprensión de los pasos a seguir.

Nuestro sistema es la reacción de polimerización interfacial del pirrol, ésta ocurre en la intercara de dos sustancias inmiscibles como anteriormente se había comentado. El sistema en un principio pone en contacto las dos sustancias, cuando la reacción procede, comienza la formación de una película delgada de polímero (polipirrol). Conforme avance la reacción, se seguirá

formando mayor cantidad de polímero; es en estos momentos donde toma importancia el fenómeno de difusión en nuestra reacción, debido a que el monómero tiene que pasar a través del polímero para poder continuar reaccionando con el oxidante que se encuentra en la otra fase. El fenómeno de reacción ocurre en la intercara de los dos disolventes. Podemos considerar que su espesor es constante, pero la película de polímero no tiene un espesor constante, es por eso que el fenómeno de difusión del monómero tiene una frontera móvil. El fenómeno se ilustra mucho mejor en el siguiente diagrama 2-1.

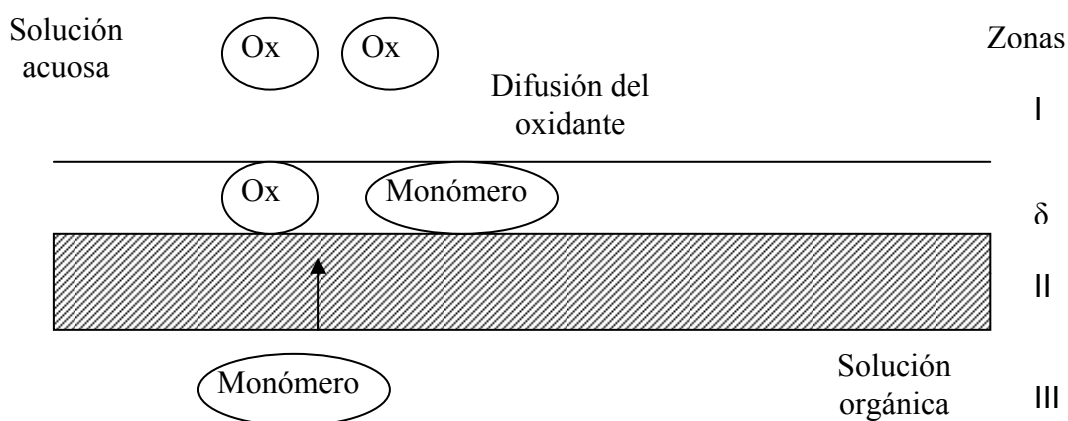


Diagrama 2- 1: Representación esquemática de la reacción de polimerización interfacial para el polipirrol y zonas importantes del fenómeno

I: Fase acuosa en donde se encuentra disuelto el oxidante

II: Polipirrol formado

III: Fase orgánica en donde se encuentran los monómeros de pirrol

δ: Zona de reacción

Dentro de las consideraciones realizadas para el desarrollo del siguiente fenómeno se asume que:

- La reacción solo ocurre en la zona de reacción (δ), y ocurre entre la intercara de la fase acuosa (I) y la fase orgánica (III) en el principio de la reacción.
- El mecanismo de la reacción de pirrol para formar el polímero correspondiente, es el reportado por Chandrasekhar ^[17].

- Las dos sustancias que sirven como disolventes se consideran que son completamente insoluble entre ellas.
- La única especie que se difunde en la película del pirrol es el monómero por ser la especie que puede transportarse a través del polímero y por poseer cierta polaridad.
- La zona de reacción (δ) no modifica su tamaño.
- Después de la reacción entre el oxidante y el monómero, comenzará a formarse mayor cantidad de polímero, el cual se unirá al ya existente (a un tiempo diferente de cero), lo que ocasiona que el espesor del polímero formado (II) se modifique.
- La difusión ocurre sin movimiento de fluidos, tanto para la fase acuosa como para la orgánica. Se asume que los dos fluidos están en reposo.
- Además de no existir reacción química durante la difusión dentro del polímero solo hasta llegar a la zona de reacción.
- La difusión se da en una sola dirección espacial.

Con las consideraciones anteriores podemos simplificar la ecuación (18)

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \nabla^2 C_{mono} - V \nabla C_{mono} + Ra \quad (19)$$

Como no existe reacción en la película de polímero, ese término es igual a cero:

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \nabla^2 C_{mono} - V \nabla C_{mono} + Ra \quad (20)$$

La difusión se da sin movimiento del fluido que contiene a la especie que se va a difundir (fase orgánica), por lo tanto el término de velocidad es nulo:

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \nabla^2 C_{mono} - V \nabla C_{mono} \quad (21)$$

El resultado después de aplicar las consideraciones es:

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \left[\frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial z^2} \right] \quad (22)$$

Tomando en consideración que la difusión es unidireccional como se ilustra en el diagrama 2-2, tendremos la siguiente modificación de la ecuación 22.

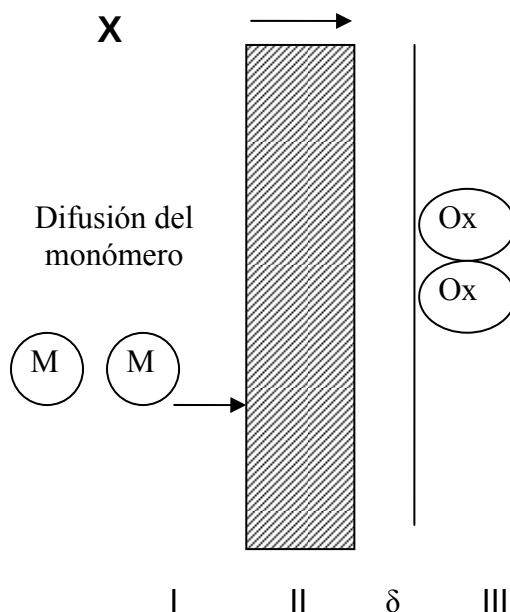


Diagrama 2- 2: Fenómeno de difusión del monómero de pirrol a través de la membrana polimérica de polipirrol en formación

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \left[\frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial z^2} \right] \quad (23)$$

Concluyendo que la ecuación a resolver es la siguiente:

$$\frac{\partial C_{mono}}{\partial t} = D_{(mono)(Pol)} \left[\frac{\partial^2 C_{mono}}{\partial x^2} \right] \quad (24)$$

La solución de la ecuación se obtiene a través de métodos de solución de ecuaciones diferenciales, para métodos de segundas derivadas, obteniendo el siguiente resultado.

$$\frac{C_s - C_x}{C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (25)$$

Donde C_s es la concentración del monómero en la superficie, es decir la concentración de la solución. C_x es la concentración de monómero en algún punto de la película del polímero, x es el espesor de la película del polímero, D es el coeficiente de difusión del monómero a través del polímero y t es el tiempo.

Simplificando la ecuación queda de la siguiente manera

$$\frac{C_s}{C_s} - \frac{C_x}{C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (26)$$

Despejando C_x para obtener la concentración de monómero en diferentes puntos de la membrana polimérica.

$$\begin{aligned} 1 - \frac{C_x}{C_s} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ -\frac{C_x}{C_s} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - 1 \\ \frac{C_x}{C_s} &= 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ C_x &= C_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \end{aligned} \quad (27)$$

Con la ecuación final (27) obtenida podemos determinar el perfil de concentraciones de monómero a través del polímero. Para ésta aproximación y solo con el fin de ilustrar un comportamiento, se propondrán espesores, es decir valores constantes de x , una concentración de C_s igual a 0.40mol/L, debido a que ésta es la concentración de monómero con la cual se obtiene una mayor conversión, ^[10] (relación monómero/oxidante igual a 2) y un coeficiente de difusión de $1.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[7]. Con estos datos se proponen los siguientes espesores:

Tabla 2- 1: Espesores constantes seleccionados para ilustrar la variación de los perfiles de concentración con respecto a la posición

Nº de espesor	Espesor (m)
1	1×10^{-8}
2	1×10^{-7}
3	1×10^{-6}
4	1×10^{-5}
5	1×10^{-4}

Se realizó la simulación hasta un tiempo de 120s (2min), obteniendo los siguientes perfiles:

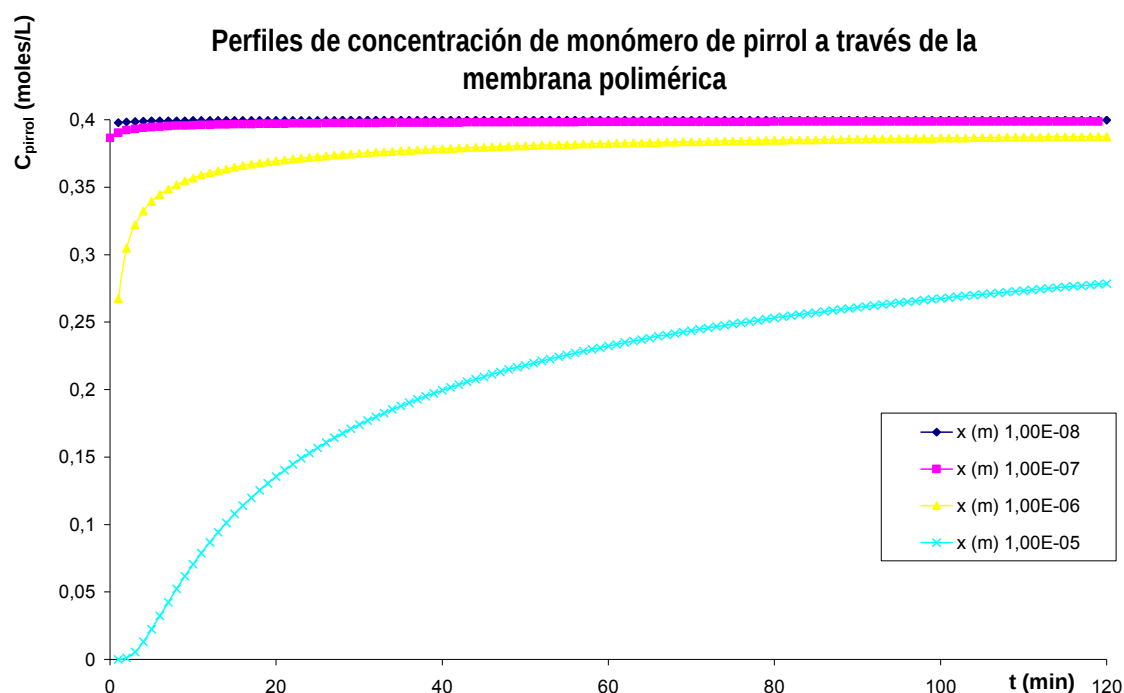


Figura 2- 3: Perfil de concentración de monómero, en la membrana del polímero, con espesores constantes

Como es posible apreciar en la figura 2-3, mientras el espesor sea mayor la cantidad de monómero que se logra transferir a través de polímero es menor para un tiempo dado, porque el monómero tiene que recorrer mayor distancia en el mismo lapso de tiempo. Éste factor es importante para saber en que punto, la difusión tienen a ser superada por el crecimiento de la membrana polimérica.

Los espesores fueron seleccionados para dar un panorama general, pero de acuerdo a la literatura ^[10] los espesores para polipirrol reportados son de 3-4 μ m (3-4x10⁻⁶m) y los perfiles de concentración de monómero a lo largo del tiempo son los que se muestran en las figuras 2-4 y 2-5.

Donde podemos apreciar que a medida que el valor del espesor seleccionado del polímero es mayor, la cantidad de monómero que pasa a través de él, no logra valores tan altos de concentración, en los tiempos propuestos, como podemos ver en la figura 2-5, cuando el espesor es máximo (4 μ m), la concentración de monómero es la menor.

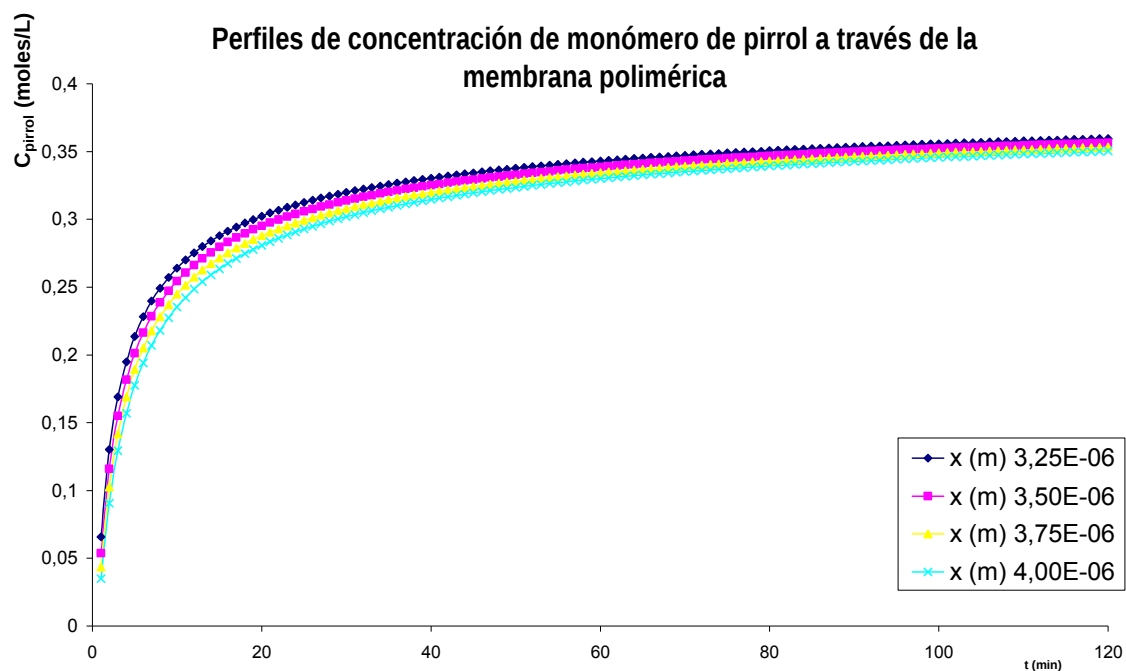


Figura 2- 4: Simulación de perfiles para monómero de pirrol, en el intervalo de espesores reportados en la literatura^[10]
Realizando un acercamiento.

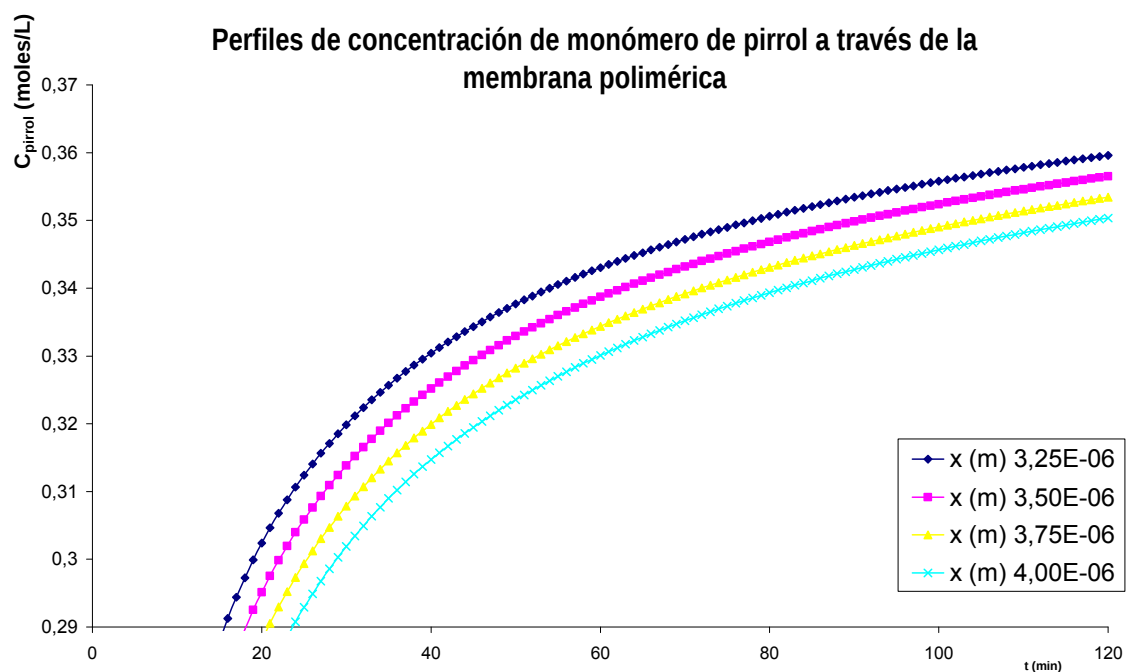


Figura 2- 5: Acercamiento de escala para perfiles de espesores reportados en la literatura^[10]

La segunda aproximación para la solución de los perfiles de difusión, se dará usando la relación de Enkelmann y Wegner^[2] para la determinación de cómo se mueve el espesor de la película a través del tiempo sin tomar al valor de x como constante, sino que éste también es una función del tiempo.

La expresión de Enkelmann y Wegner es la siguiente:

$$x = x_{\infty} \sqrt{1 - e^{-2 \cdot C \cdot k \cdot t}} \quad (28)$$

Donde x es el espesor a un tiempo dado, x_{∞} es el espesor máximo que alcanza el polímero a un tiempo muy grande ($4\mu\text{m}$)^[10], k es la constante de proporcionalidad de la reacción y t el tiempo de la reacción.

Sustituyendo la ecuación (28) en la (27) se obtiene:

$$Cx = Cs \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_{\infty} \sqrt{1 - e^{-2 \cdot C \cdot k \cdot t}}}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (29)$$

Realizando la simulación de ésta ecuación para dos minutos de reacción y para un valor de $k=0.25$ (L/mol s) reportado en la literatura^[7] y variando en un orden de magnitud el valor del coeficiente cinético de reacción apreciamos en las figuras 2-6 y 2-7; se obtienen los siguientes perfiles de concentración:

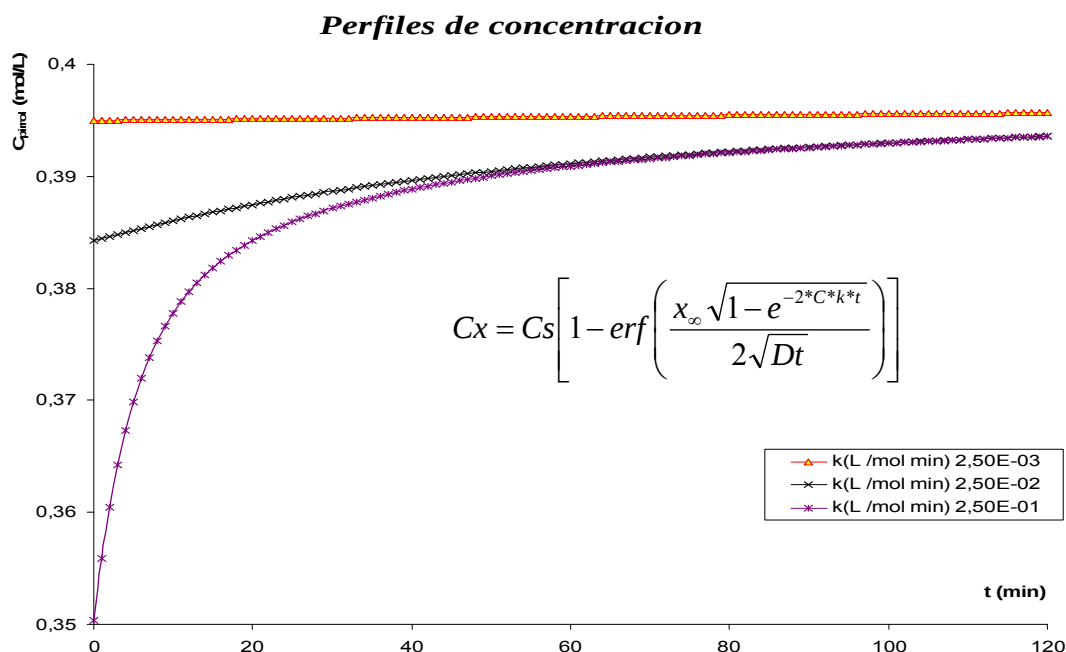


Figura 2- 6: Perfiles de concentración de monómero con un espesor de película como función del tiempo

Con diferentes valores del coeficiente cinético de reacción, obtenemos diferencias en la concentración interna de monómero en el polímero, esto es, a medida que el valor del coeficiente cinético es mas alto, la reacción procede con mayor rapidez, y la película aumenta su espesor en menor tiempo, lo que significa que el monómero debe recorrer mayor distancia, y por ende la concentración final será menor (figura 2-6). Esto quiere decir que la concentración es inversa al crecimiento de la película. Para cada uno de los valores de la constante de rapidez de reacción se obtienen diferentes desarrollos de crecimiento de película polimérica los cuales se muestran a continuación.

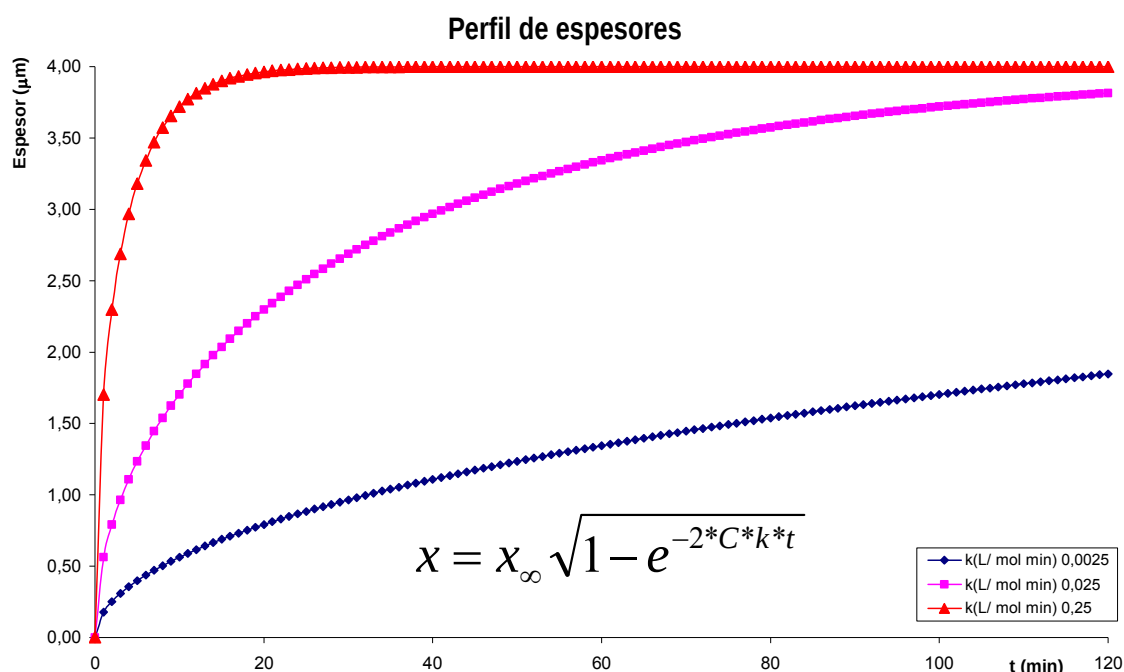


Figura 2- 7: Variación del espesor de la película del polímero formado (x), durante el tiempo de reacción.

Lo que se explicaba anteriormente se vuelve mas evidente en éste gráfico, mientras el valor de k es mas alto, el espesor máximo se alcanza en menor tiempo, lo que difiere con los otros valores de constante donde, donde la reacción procede con menor rapidez, el crecimiento del polímero necesita, mayor tiempo para llegar al espesor máximo (figura 2-7). Teniendo en cuenta que espesor y concentración del monómero en la película, tiene dependencia con el tiempo, se mostrará la dependencia y la interrelación entre las variables,

teniendo un mayor acercamiento a la solución real del fenómeno, para los diferentes valores de k propuestos. Los resultados son mostrados en las figuras 2-8 para un valor de k igual a $0.0025 \text{ (L/ mol s)}$ y en las figuras 2-9 y 2-10 se muestran los resultados para los valores de k igual a 0.025 y 0.25 (L/ mol s) respectivamente.

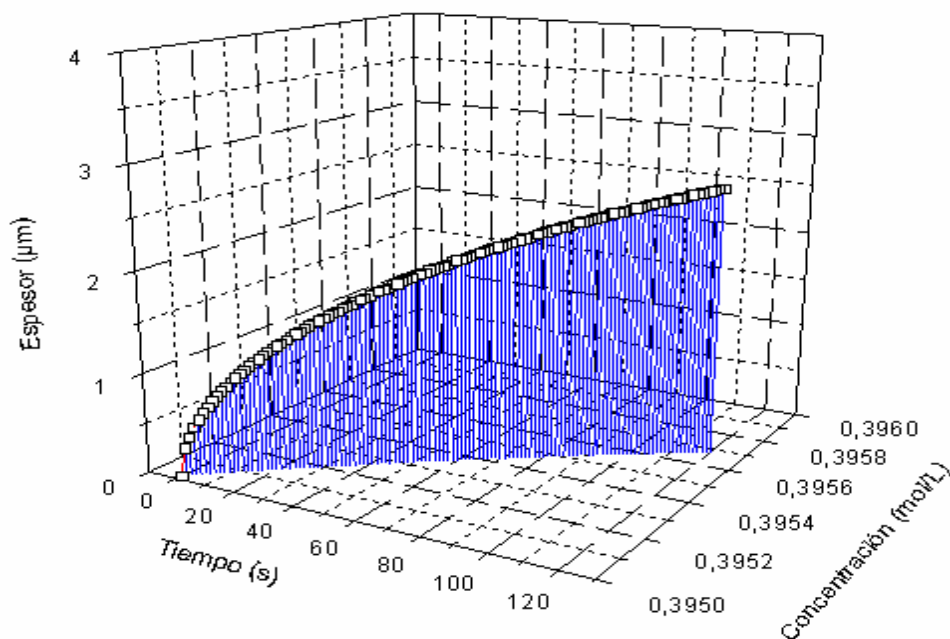


Figura 2- 8: Representación gráfica de la variación del espesor de la película y de la concentración del monómero a través del polímero con el tiempo $k=0.0025$.

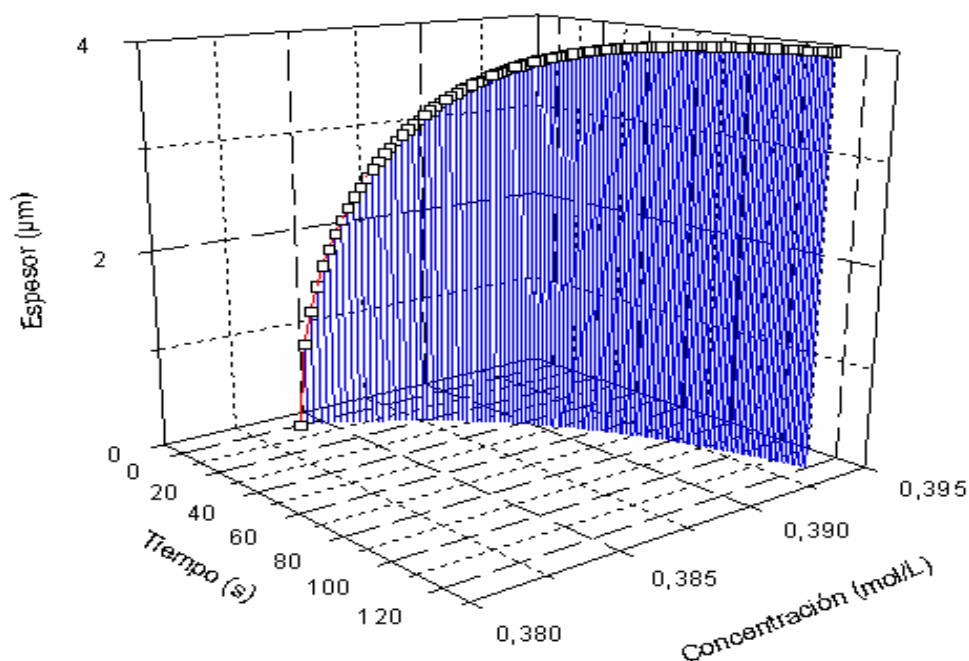


Figura 2- 9: Representación gráfica de la variación del espesor de la película y de la concentración del monómero a través del polímero con el tiempo $k=0.025$

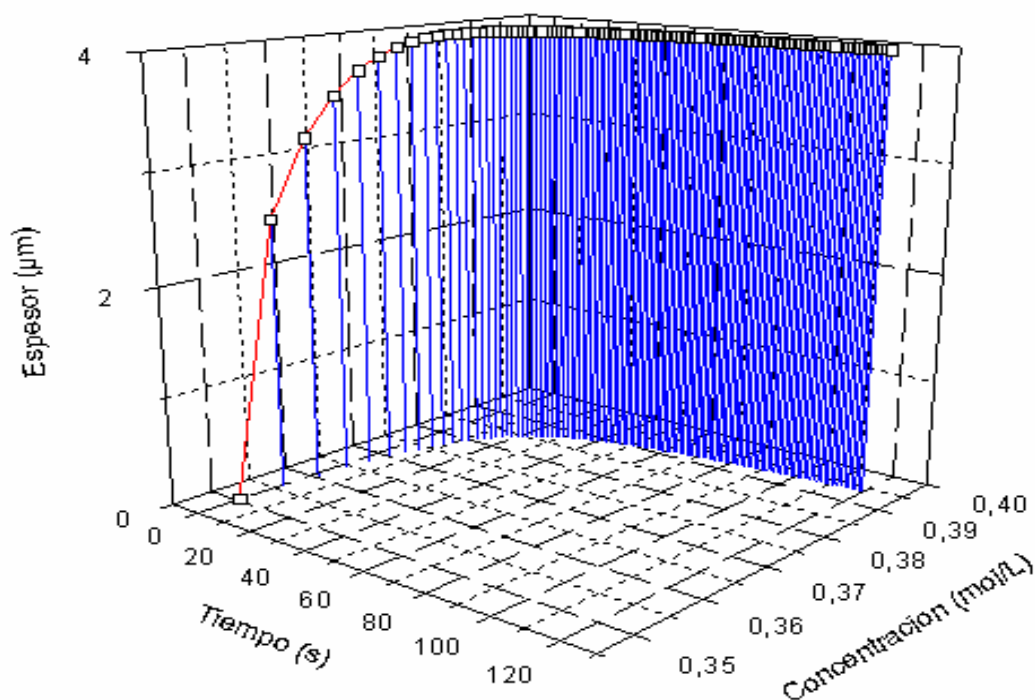


Figura 2- 10 Representación gráfica de la variación del espesor de la película y de la concentración del monómero a través del polímero con el tiempo $k=0.25$

El modelo matemático ofrece la solución genérica para los problemas que tienen una funcionalidad con el tiempo en dos variables, donde una de ellas es



la frontera del problema, además de ofrecer un panorama general para poder
estimar los tiempos de reacción para obtener espesores requerido en la
industria y para aplicaciones científicas

Capítulo III

Simulación de la reacción de polimerización.

Como observamos en el capítulo anterior la reacción de polimerización está en función de tres variables importantes, las cuales dependen de valores específicos de cada sistema como son el coeficiente de difusión y coeficiente cinético de reacción, los cuales fueron tomados de la literatura o de experimentos anteriores de otros sistemas. Es por eso que en éste capítulo tomarán gran importancia los valores de esas constantes, porque como todos sabemos esos valores son propios para cada sistema.

Para resolver ésta situación, la experimentación y el modelado matemático empiezan a interrelacionarse, porque aunque el modelo describe con gran cercanía lo que acontece en el fenómeno de reacción, es importante tener valores propios del fenómeno y condiciones específicas.

Estimación del coeficiente de difusión

Como pudimos apreciar, el fenómeno de difusión es importante en la reacción. Por eso, el valor del coeficiente de difusión (D) del monómero en el polímero es muy importante ya que éste valor nos dice con qué facilidad se mueve el monómero dentro de la película de polipirrol. Por tal motivo se buscó estimar un valor de D, cercano a éste fenómeno de transporte, y no utilizar un valor reportado en la literatura para un sistema similar, más no igual.^[7]

Para la estimación del coeficiente de difusión del monómero en el polímero, se utilizó la teoría de las velocidades absolutas de Eyring aplicada a la difusión^[20]
^[21].

Es importante hacer ésta estimación ya que estaríamos describiendo propiamente nuestro fenómeno difusivo, ya que el modelo toma valores propios de la especie que se difunde, teniendo la ecuación la siguiente forma:

$$D = \lambda^2 \frac{kT}{h} * e^{\frac{\Delta S}{R}} * e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \dots\dots\dots (1)$$

[20] [21]

Donde λ es la trayectoria libre media en Å, que recorre la molécula en línea recta es decir, la distancia que recorre la molécula de monómero dentro de la película para que se pueda difundir, k es la constante de Boltzmann ($J/^{\circ}K$), T la temperatura a la que ocurre el fenómeno en grados Kelvin, h la constante de Planck (J/s), ΔS es la entropía de activación de la especie que se difunde ($J/ mol ^{\circ}K$), ΔH la entalpía de formación de la especie que se difunde (J/mol) y R la constante de los gases ($J/ mol^{\circ}K$).

Los valores propios de la especie que se difunde son: la temperatura a la que ocurre el fenómeno de difusión ($298.15^{\circ}K$), la entalpía del pirrol ($63100J/mol$) y la entropía del monómero ($156 J/mol ^{\circ}K$), los otros valores son constantes, como, la constante de Planck, ($6.63 \times 10^{-34} J/s$) y la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} J/K$).

Para el cálculo del coeficiente de difusión tendremos que estimar la trayectoria libre media λ , la cual será considerada como la distancia que recorrerá la molécula de monómero a través del polímero. Si sabemos que el polímero está formado en su mayoría, de moléculas de pirrol enlazadas en posiciones $\alpha-\alpha'$, enlazadas como se muestra en la figura 3-1:

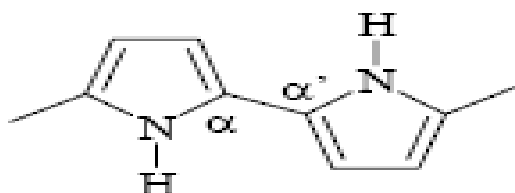


Figura 3- 1: Forma de enlace común de formación del polipirrol

Para calcular el diámetro molecular, se tomaron los valores de las longitudes de enlace y considerando que es una molécula esférica y que el anillo corta por la mitad a dicha esfera, ya que el volumen lo aportan solo los enlaces π . (figura 3-2) Se empleo geometría para encontrar la diámetro que debe recorrer la molécula entre monocapas de polímero formado.

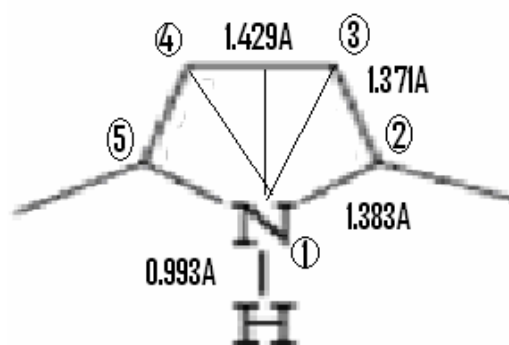


Figura 3- 2: Longitudes de enlace para la molécula del polipirrol ^[16]

El cálculo de la distancia se realizó del teorema de Pitágoras, conociendo la longitud del enlace formado por el nitrógeno y el carbono en las posiciones 1 y 2 respectivamente, y con la distancia del enlace formado por los carbonos 2 y 3, podremos obtener el valor de la cuerda que corta a la molécula del nitrógeno al carbono 3, y asumiendo que la cuerda que va del nitrógeno llega a la mitad del enlace entre los carbonos 3 y 4, podremos determinar el valor de dicha cuerda.

$$L_{1,3} = \sqrt{L_{1,2}^2 + L_{2,3}^2} = \sqrt{(1.383\text{Å})^2 + (1.371\text{Å})^2} = 1.94739\text{Å}$$

$$L_N = \sqrt{L_{1,3}^2 - \left(\frac{L_{2,3}}{2}\right)^2} = \sqrt{(1.94739\text{Å})^2 - \left(\frac{1.429}{2}\right)^2} = 1.81158\text{Å} \dots\dots\dots(2)$$

$$d = L_N + 2 * L_{N-H} = 1.81158\text{Å} + 2 * (0.993\text{Å}) = 3.7975\text{Å}$$

Donde L_N es la cuerda que va del nitrógeno a la mitad del enlace entre los carbonos 3 y 4, y L_{N-H} es la longitud del enlace nitrógeno hidrogeno, y L_{N-H} está multiplicado por dos, porque la molécula que está en el enlace α' , también contribuye a la distancia.

Para determinar la distancia libre media es necesario aplicar la ecuación de la teoría cinética, ^[23] la cual considera a las moléculas como esferas; y a través de ésta aproximación podemos determinar cual es la distancia que recorrerá con la ecuación

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \dots\dots\dots(4)$$

Donde d es el diámetro de la molécula y n el número de moléculas que existen por unidad de volumen. Para obtener n solo basta obtener el volumen de una molécula y determinar el número de moléculas por m^3

$$V_m = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{3.7975 \times 10^{-10} m}{2} \right)^3 = 2.8676 \times 10^{-29} \frac{m^3}{molécula} \dots\dots\dots(5)$$

El número de moléculas se puede obtener con el inverso de éste valor

$$n = \frac{1}{2.8676 \times 10^{-29}} = 3.4872 \times 10^{28} \frac{moleculas}{m^3} \dots\dots\dots(6)$$

Sustituyendo los valores en la ecuación (4) para obtener la distancia libre media se obtiene:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi * (3.7975 \times 10^{-10} m)^2 (3.4872 \times 10^{28} moleculas / m^3)} = 4.4754 \times 10^{-11} m \dots\dots(7)$$

Sustituyéndose el valor en la ecuación 1 tenemos el valor final del coeficiente de difusión del pirrol en el polímero de polipirrol.

$$D = (4.4754 \times 10^{-11} m)^2 \frac{1.38 \times 10^{-23} (J / K) * 298.15 K}{6.63 \times 10^{-34} (J / s)} e^{\frac{156 J / mol K}{8.3145 (J / mol K)}} * e^{\frac{63100 J / mol}{8.3145 (J / mol K) 298.15 K}} \dots\dots(8)$$

Se obtiene un valor que multiplicado por 60 es de $9.26 \times 10^{-10} m^2/min$. Valor muy cercano al reportado en la literatura para difusión de líquidos en membranas poliméricas, que tiene un orden de $1 \times 10^{-10} m^2/min$.,^[7] lo cual nos habla que el calculo es aceptable y no está fuera de los ordenes de magnitud.

Simulación de reacción de polimerización.

El modelo cinético de reacción es el mismo planteado anteriormente, para el sistema de ecuaciones diferenciales en donde se involucran la determinación de las concentraciones de las tres especies participantes. Recordando un poco:

$$\frac{d[Py]}{dt} = -k_1[Py][Ox] \dots\dots\dots(18)$$

$$\frac{d[Ox]}{dt} = -k_1[Py][Ox] \dots\dots\dots(19)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_1[Py][Ox]}{2} \right) \dots\dots\dots(20)$$

El sistema será resuelto bajo las mismas consideraciones que las empleadas en el capítulo 2, para la primera aproximación: una programación en matlab, bajo la subrutina `od15s` y con las consideraciones iniciales como una concentración de monómero de 0.4 mol/L y 0.2mol/L como concentración de oxidante para cada uno de los casos. Los valores de los coeficientes cinéticos de reacción están reportados en el capítulo 5, en donde se realizó su determinación experimental. El código de programación en matlab es el siguiente para el caso de nitrato de plata como oxidante:

```
%Resuelve un sistema de ecuaciones para la polimerización
interfacial del pirrol
function [f]=ectesisAg(t,c)
%Constante de proporcionalidad de la reacción
k1=0.1105;
%Ecuaciones cinéticas
f(1)=-k1*c(1)*c(2);
f(2)=-k1*c(1)*c(2);
f(3)=(k1/2)*c(1)*c(2);
f=f';
%Fin del programa
```

Para el caso del persulfato de amonio solo hay un cambio en el código, el cual radica en la forma de nombrar a la función y por ende el archivo tipo (.m) y el valor del coeficiente cinético de reacción. Para el persulfato el código es el siguiente:

```
%Resuelve un sistema de ecuaciones para la polimerización
interfacial del pirrol
function [f]=ectesisNH(t,c)
%Constante de proporcionalidad de la reacción
k1=0.452;
%Ecuaciones cinéticas
f(1)=-k1*c(1)*c(2);
f(2)=-k1*c(1)*c(2);
f(3)=(k1/2)*c(1)*c(2);
f=f';
%Fin del programa
```

El comando de solución para el archivo de programación que simula la reacción con nitrato de plata es `tr=[0, 60]; c0=[0.4,0.2,0];`

`[t,c]=ode15s('ectesisAg',tr,c0); plot(t,c); title('Solución cinética de la polimerización interfacial para el pirrol');`

y el comando para la reacción con persulfato de amonio quedará de la siguiente forma `tr=[0, 5]; c0=[0.4,0.2,0]; [t,c]=ode15s('ectesisNH',tr,c0); plot(t,c); title('Solución cinética de la polimerización interfacial para el pirrol');` en donde se integra la ecuación con sus valores iniciales, el nuevo valor del coeficiente cinético de reacción, y en un intervalo de tiempo de 60 minutos para la reacción con nitrato, y 5 para la reacción con persulfato obteniendo los perfiles de concentración mostrados en la figura 3-3 para el nitrato de plata y en la figura 3-4 para el persulfato.

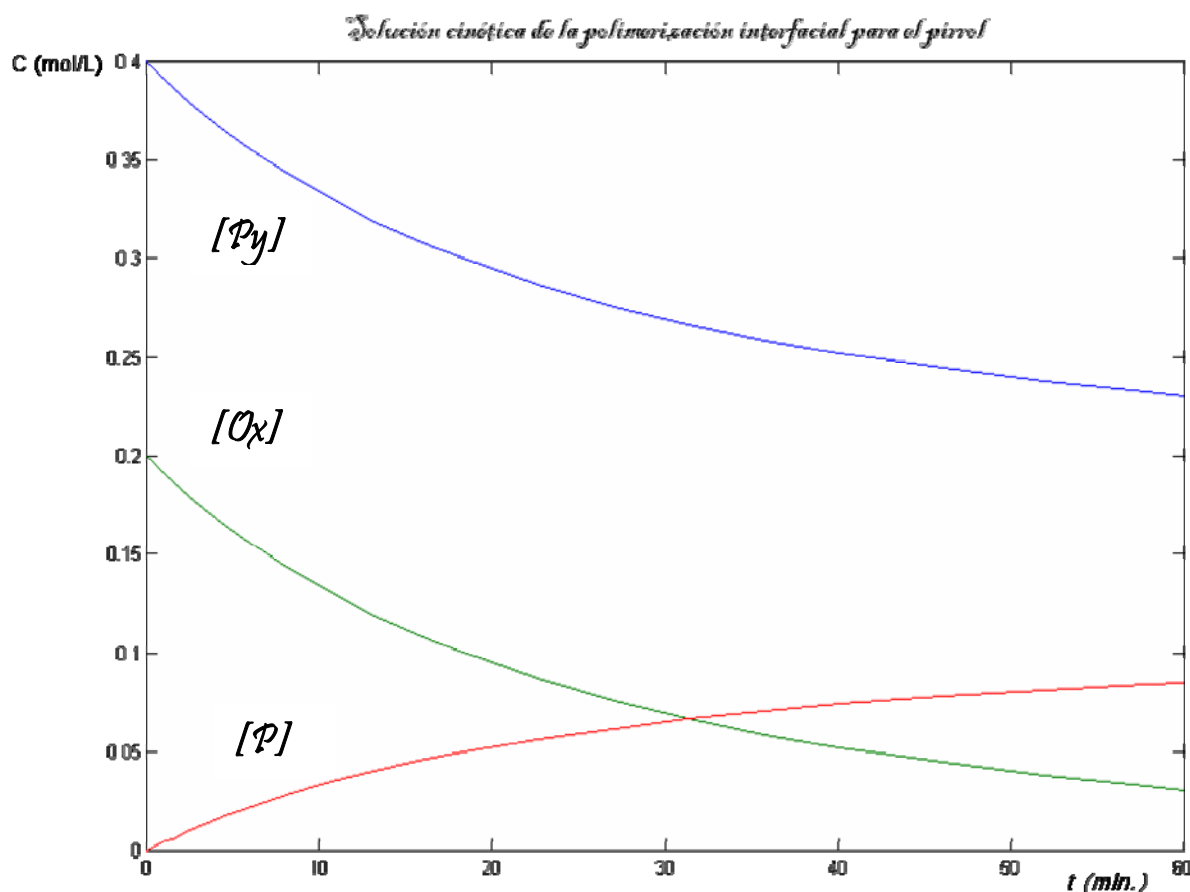


Figura 3- 3: Simulación de perfiles de concentración de las especies de la polimerización interfacial del pirrol, empleando cloroformo y agua como disolventes con nitrato de plata como oxidante.

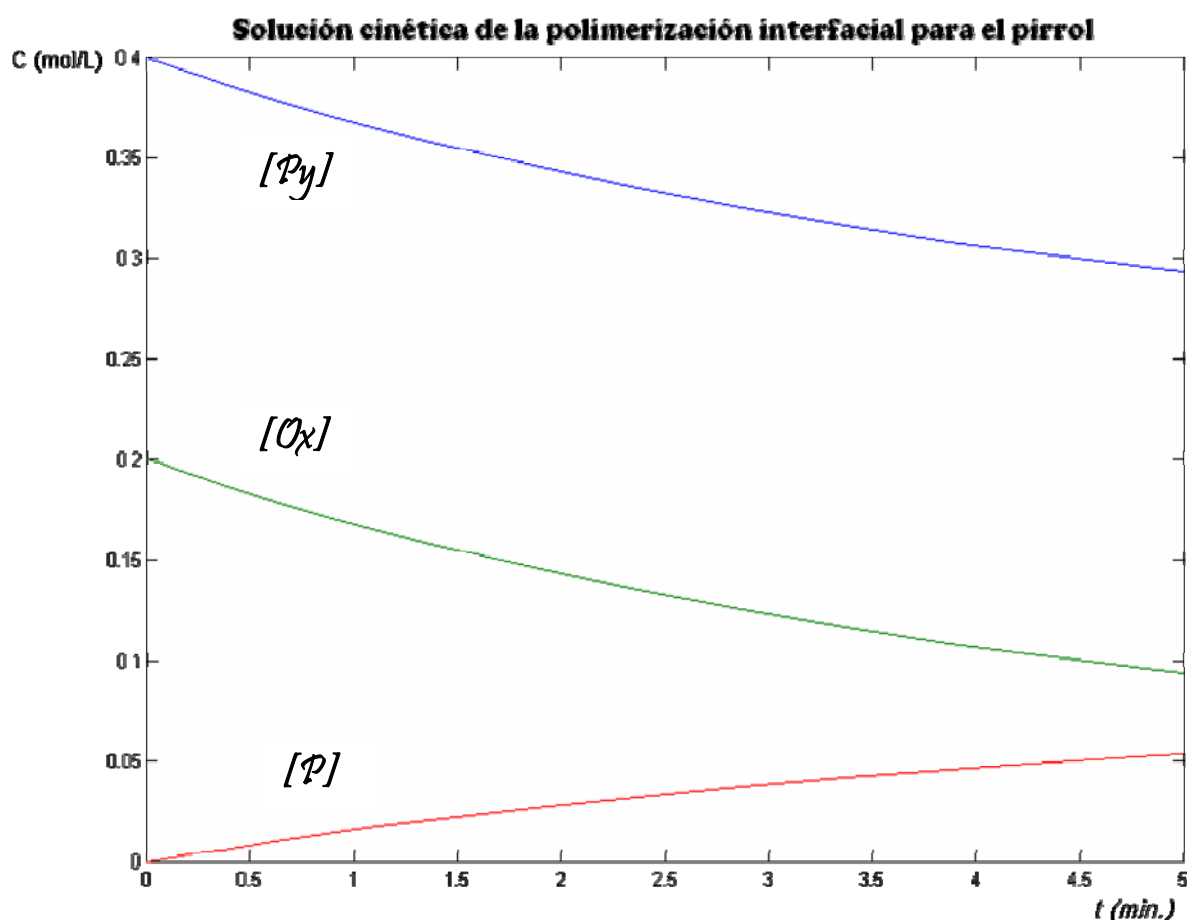


Figura 3- 4: Simulación de perfiles de concentración de las especies de la polimerización interfacial del pirrol, empleando cloroformo y agua como disolventes con persulfato de amonio como oxidante.

La solución teórica de los dos casos muestra una tendencia parecida para ambos casos, lo que distingue uno del otro, es la producción de polímero ya que mientras la reacción que empleó nitrato de plata logra una producción cercana al 0.1 mol/L (figura 3-3), la reacción con persulfato solo logra la mitad de lo anterior (3-4), lo que nos dice que las películas formadas por nitrato de plata son mas consistentes que las formadas con persulfato, conclusión que fue comprobada por la observación experimental.

Simulación del fenómeno de difusión del monómero de pirrol a través del polímero

Concluida la parte cinética de estudio, se procedió a estudiar el modelado del fenómeno de difusión que en el capítulo anterior se mencionó. Para abordar esta segunda simulación ya contamos con datos propios de nuestro fenómeno de reacción como son: la estimación del coeficiente de difusión, así como el coeficiente cinético de reacción para cada uno de los oxidantes explicado en el capítulo 5.

Recordando, la ecuación que describe el fenómeno de difusión está representada de la siguiente manera:

$$C_x = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_\infty \sqrt{1 - e^{-2 \cdot C \cdot k \cdot t}}}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \dots\dots\dots (21)$$

Como podemos observar, el coeficiente cinético de reacción ya es un valor conocido y determinado para nuestra reacción, el cual impacta en el perfil del espesor descrito por la ecuación $x = x_\infty \sqrt{1 - e^{-2 \cdot C \cdot k \cdot t}}$. Esta ecuación se incluye en el perfil de concentraciones (ecuación 21), y el coeficiente de difusión estimado a través del modelado de Eyring, que redondea y completa el modelo para poder obtener los perfiles tanto de concentración como de espesor, para los dos oxidantes empleados.

Se presentan los resultados del modelo matemático para el caso en donde el nitrato de plata fue el oxidante, tomando en cuenta que la reacción se siguió a través de 60 min. (1h) y se presentan dos casos: en el primero se empleó una relación de monómero oxidante igual con uno (concentración de monómero de pirrol y oxidante igual 0.2M) y el segundo caso tiene una relación monómero oxidante de 2 (concentración de pirrol igual con 0.4M y oxidante igual 0.2M).

Modelo de difusión de monómero y perfil de espesores de polipirrol empleando Nitrato de Plata como oxidante.

El modelo de difusión está basado principalmente en la ecuación 21, con la cual se puede describir cómo se va a mover el monómero de pirrol a través de la membrana polimérica, y con la ecuación que describe el perfil de crecimiento de la membrana polimérica, podemos estimar el espesor del polímero que se forma en la intercara de los dos disolventes. Para éste primer caso obtenemos el perfil de espesores que se forma al realizar la reacción con nitrato de plata.

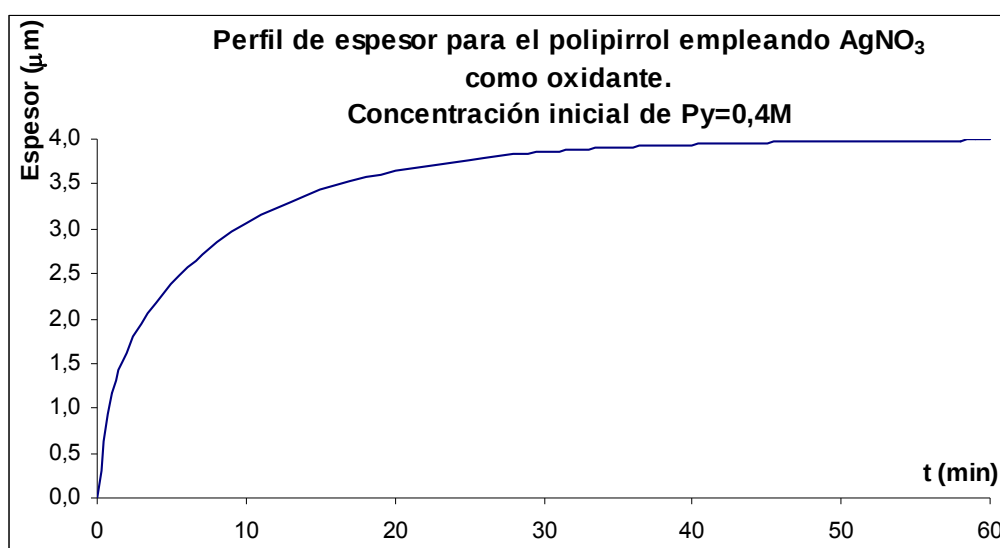


Figura 3- 5: Perfil de espesores de polipirrol para la relación monómero/oxidante=2, obtenidos con el modelo matemático a $T=25^{\circ}\text{C}$.

Durante la reacción de polimerización interfacial se va formando polipirrol esto hace que aumente el espesor de la película y, como podemos apreciar, el espesor máximo es alcanzado aproximadamente a los 40 min de reacción (figura 3-5). En éste caso en el resto del tiempo de reacción se continua formando polipirrol, pero se forma una película con gran formación de pliegues, como se ampliará en el capítulo 4.

Es importante mencionar que si se requiere un espesor menor al máximo de $4\mu\text{m}$, la película debe ser extraída al tiempo requerido menor de 40 min.

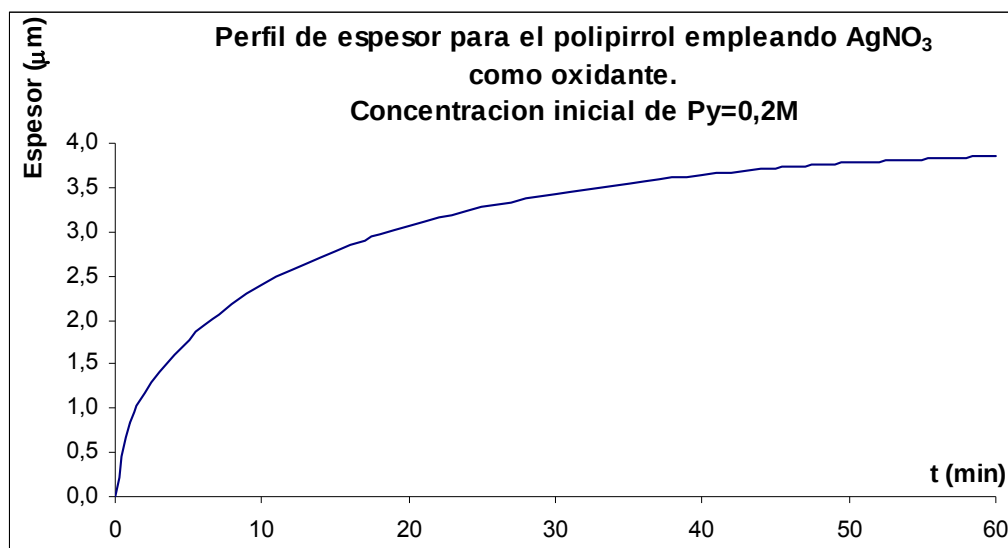


Figura 3- 6: Perfil de espesores de polipirrol para la relación monómero/oxidante=2, Obtenidos con el modelo matemático a T=25°C.

Para el perfil de espesores, la concentración inicial es muy importante (figura 3-6), ya que el tiempo en el que se alcanza el espesor máximo reportado en la literatura ^[10] es diferente (cerca de 60 min) y también que para una concentración de 0.4M de pirrol tendremos una película más homogénea mejor formada y no muy quebradiza.

El perfil de concentraciones de monómero a través de la membrana polimérica nos dice con qué rapidez se está transportando el monómero a través de dicha membrana para llegar a la zona de reacción. Este fenómeno es importante porque tendremos, que en algún tiempo de reacción el fenómeno de difusión llega a tener cierta contribución en la reacción de polimerización que se ve reflejada en la cinética misma. El perfil de concentración de monómero a través de la membrana polimérica presenta una notable diferencia, dependiendo de la concentración inicial que se elija (monómero/oxidante= 1 ó 2). Si la concentración de monómero que radica en la superficie es mayor, el gradiente de concentraciones será mayor y por ende la cantidad de transporte de materia será mayor y podremos tener concentraciones mas altas en el interior de la membrana. Debido a esto tenemos dos perfiles para las dos relaciones de monómero/oxidante empleadas mostradas en las figuras 3-7 y 3-8:

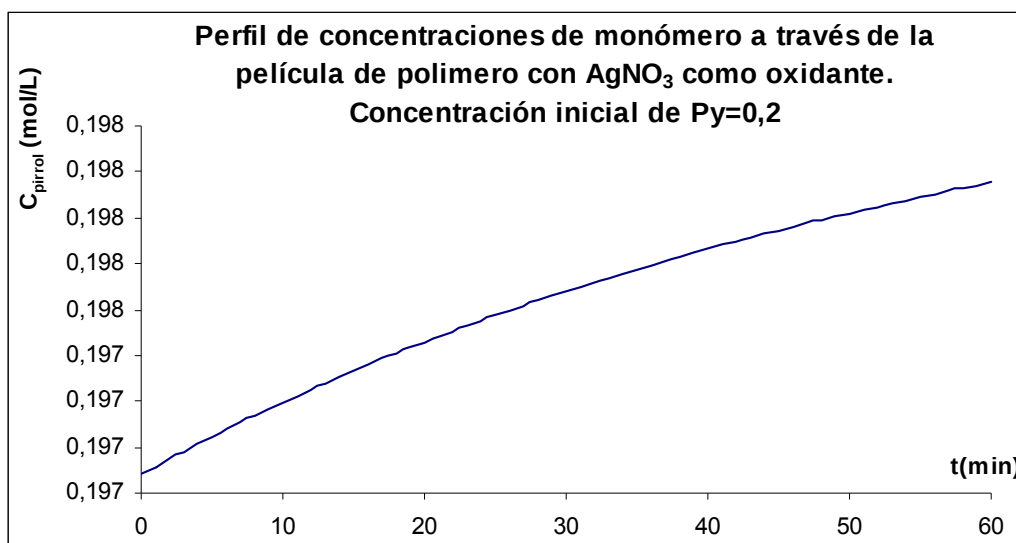


Figura 3- 7: Perfil de concentraciones a través de la membrana polimérica, relacionando espesor variable y fenómeno difusivo para una relación monómero oxidante= 1.

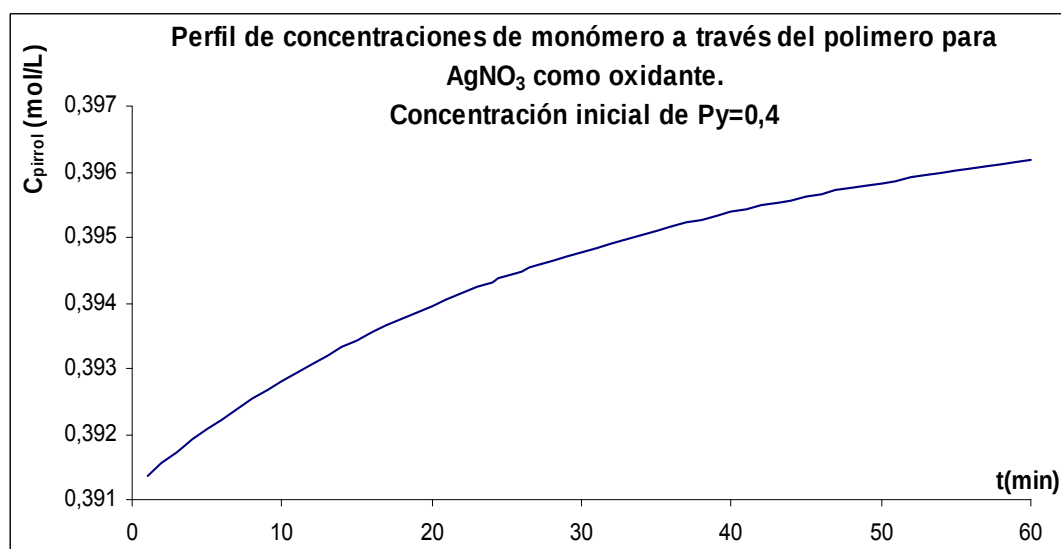


Figura 3- 8: Perfil de concentraciones a través de la membrana polimérica, relacionando espesor variable y fenómeno difusivo para una relación monómero oxidante= 2.

El fenómeno de difusión para el monómero en el polímero, tienen una interrelación en tres variables: la distancia (espesor), en la concentración y el tiempo. Los gráficos anteriores 3-7 y 3-8 muestran como varia la concentración de monómero con respecto al tiempo, pero hay que recordar que también tiene

una dependencia con la distancia, la cual es función del tiempo y ésto hace que la solución anterior presentada sea muy interesante.

Para hacer un análisis comparativo entre el fenómeno difusivo y la cinética de reacción, tomamos los valores obtenidos con ambos modelos y los relacionamos para poder inferir en qué momento de la reacción se tiene una mayor contribución difusiva y cuando la reacción química es la que está imponiéndose.

Para ésto definiremos la siguiente ecuación donde definimos el factor de predominio: muy similar a un análisis de rendimiento, en la zona de reacción

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Factor de} \\ \text{predominio} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Concentración de pirrol} \\ \text{aportada por difusión} \end{array} \right\} / \left\{ \begin{array}{c} \text{Concentración de pirrol} \\ \text{consumida por reacción} \end{array} \right\}$$

La concentración aportada por difusión será tomada del perfil de concentraciones, a través del polímero en cada tiempo y a cada distancia, y la concentración será la que se obtiene del modelo de reacción y ambas toman la siguiente forma:

$$C_D = C_{D_t_{n+1}} - C_{D_t_n} \dots\dots\dots(22)$$

$$C_R = C_{R_t_n} - C_{R_t_{n+1}} \dots\dots\dots(23)$$

Donde C_D es la concentración de monómero de pirrol aportada por difusión, resultado de la diferencia de concentraciones del perfil, a diferentes tiempos. Para el caso de C_R , es el cambio en la concentración a cada tiempo por la reacción química.

Para obtener el factor de predominio solo se realiza el cociente de la concentración por difusión entre la concentración por reacción.

$$Fp = \frac{C_D}{C_R} \dots\dots\dots(24)$$

Donde Fp es el factor de predominio; y analizando podemos decir que cuando el valor sea mayor que 1, el fenómeno que predominara será el de difusión,

cuando éste sea menor que 1 el fenómeno cinético se está imponiendo y cuando tienda a 1 será que los dos fenómenos contribuyen en la misma proporción. Es importante mencionar que cuando hacemos referencia al fenómeno de reacción no nos estamos refiriendo a que exista reacción alguna en el interior del polímero, como se había aclarado antes, sino que ésta aproximación la estamos haciendo con los valores cinéticos de la solución, infiriendo que la concentración será la misma en la zona de reacción, con la pequeña diferencia que el fenómeno de difusión participa; es por eso que se define el coeficiente de predominio. Los valores del coeficiente de predominio para el caso en donde se usa nitrato de plata son los mostrados en las figuras 3-9 y 3-10:

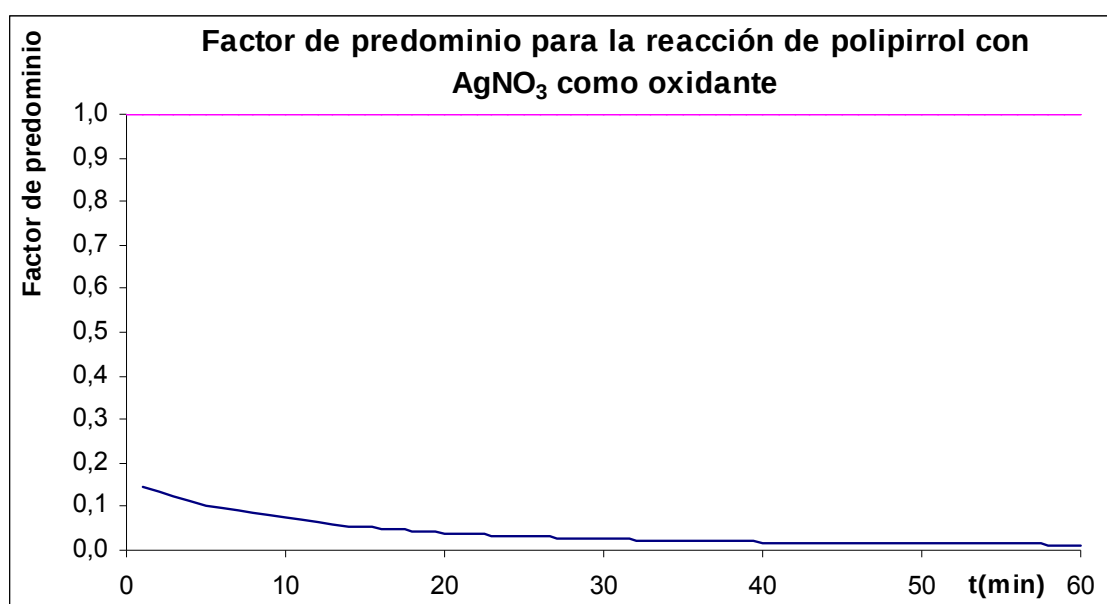


Figura 3- 9: Factor de predominio para la polimerización interfacial empleando una relación monómero oxidante igual a 1.

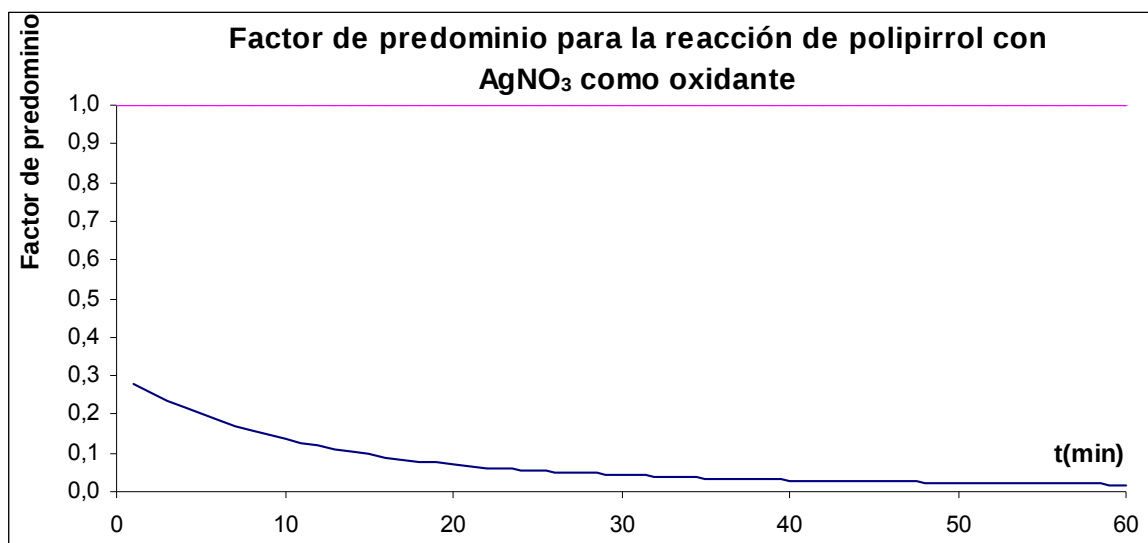


Figura 3- 10: Factor de predominio para la polimerización interfacial empleando una relación monómero oxidante igual a 2.

Por medio de los factores de predominio podemos analizar mejor todo el fenómeno en su conjunto. Por ejemplo, para la relación de monómero y oxidante igual a la unidad (figura 3-9), se observa que los factores de predominio son notoriamente pequeños, lo que indica que la contribución de monómero de pirrol es mucho menor que lo consumido por reacción, y una conclusión salta a la vista, por la diferencia de los valores del factor de predominio con la unidad, éste mismo fenómeno ocurre para la otra relación, que es igual da 2 (figura 3-10), pero hay que entender una cosa, las concentraciones en la película son altas, lo que permite que la reacción continúe su curso, porque ante ésta conclusión podríamos decir que la reacción no tiene una suficiente cantidad de monómero para proceder, lo cual nos es del todo cierto, porque aunque la reacción si tiene que “esperar” hasta que el monómero se difunde, la alta concentración en la película hace que ésta no se descompense (esto se observó en los resultados experimentales).

Es interesante la relación que existe entre la concentración en la película y el espesor. Se observa en ambos casos que, cuando el espesor ha llegado a su máximo, la película se sigue enriqueciendo de monómero hasta aumentar la cantidad de monómero en la película esto se muestra en las figuras 3-11 y 3-12.

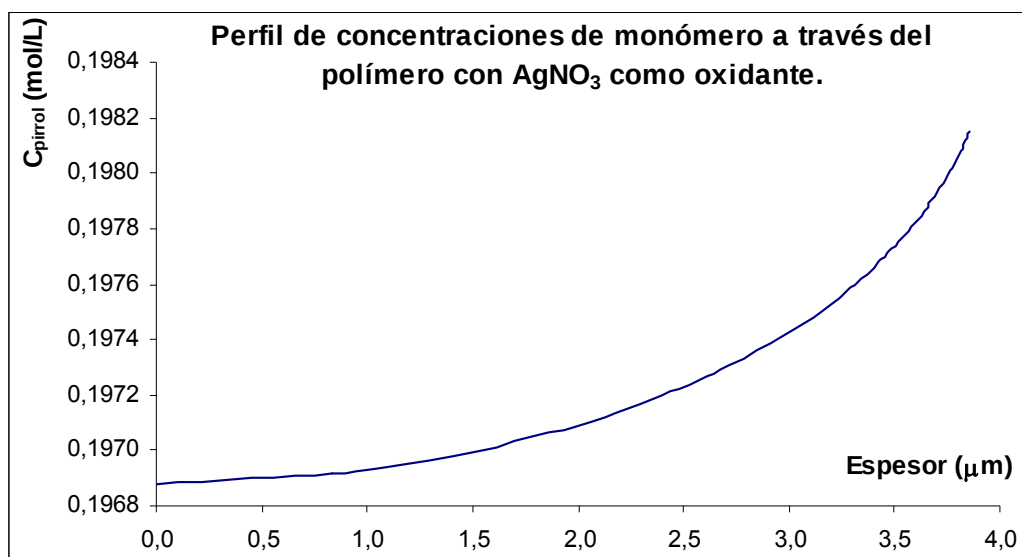


Figura 3- 11: Perfil de concentración de monómero de pirrol con respecto al cambio en el espesor de la película, para una relación monómero oxidante=1.

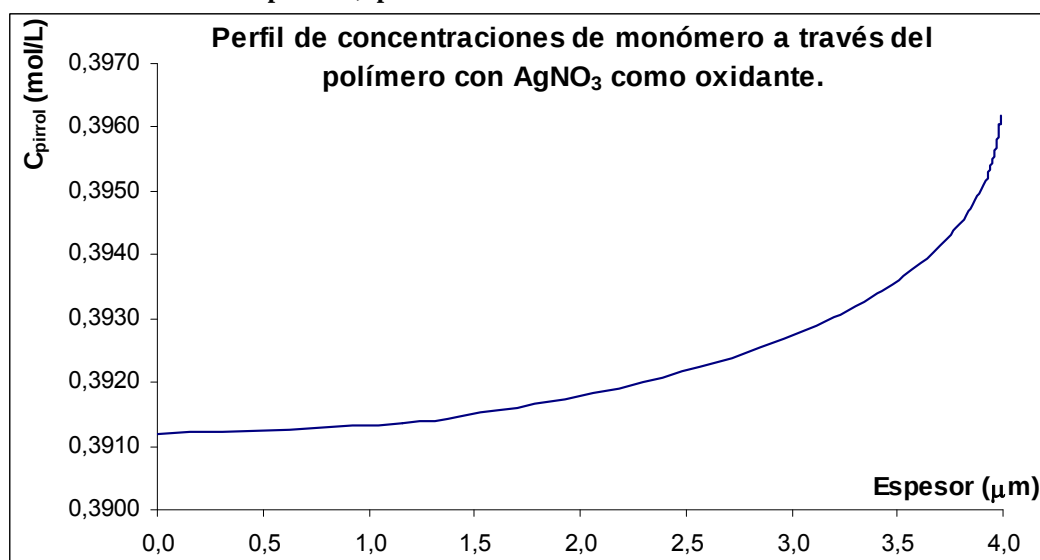


Figura 3- 12: Perfil de concentración de monómero de pirrol con respecto al cambio en el espesor de la película, para una relación monómero oxidante=2.

Una forma de combinar los fenómenos de reacción y difusión, fue con la combinación de los resultados que se obtienen del modelo cinético con la solución del modelo difusivo, (ecuación 21), ésto es, sustituyendo el valor de la concentración superficial (C_s) de un valor constante por la concentración que emana del modelo cinético (la forma de obtener los valores puntuales se explica en el capítulo VI). Con éste cálculo estaríamos tomando en cuenta que

la concentración en la superficie cambia a medida que la reacción procede, por lo que sería un cálculo más cercano a la realidad y es el que representan las figuras 3-13 y 3-14.

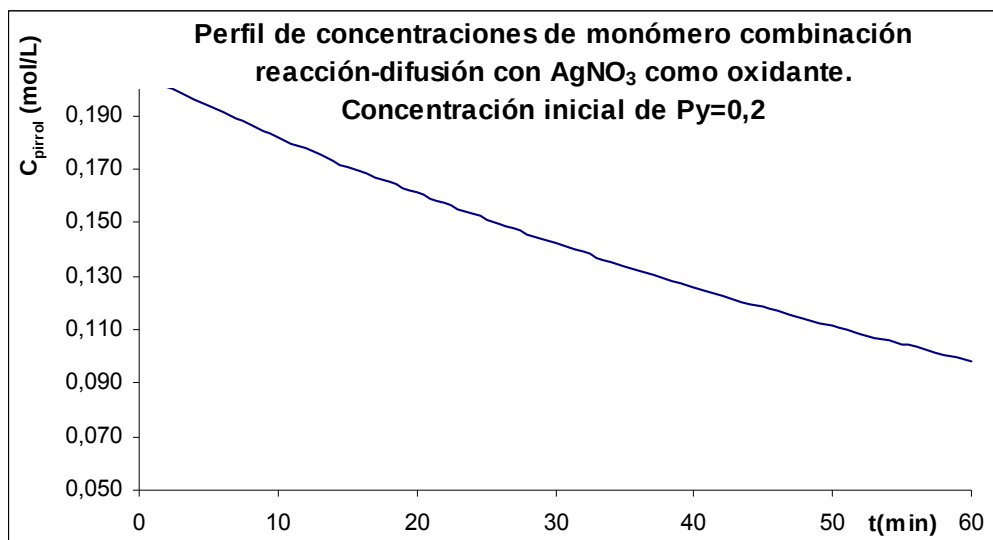


Figura 3- 13: Perfil de concentraciones de pirrol, combinando la aportación difusiva con la variación de la concentración superficial, por la reacción cinética para una relación monómero/oxidante=1.

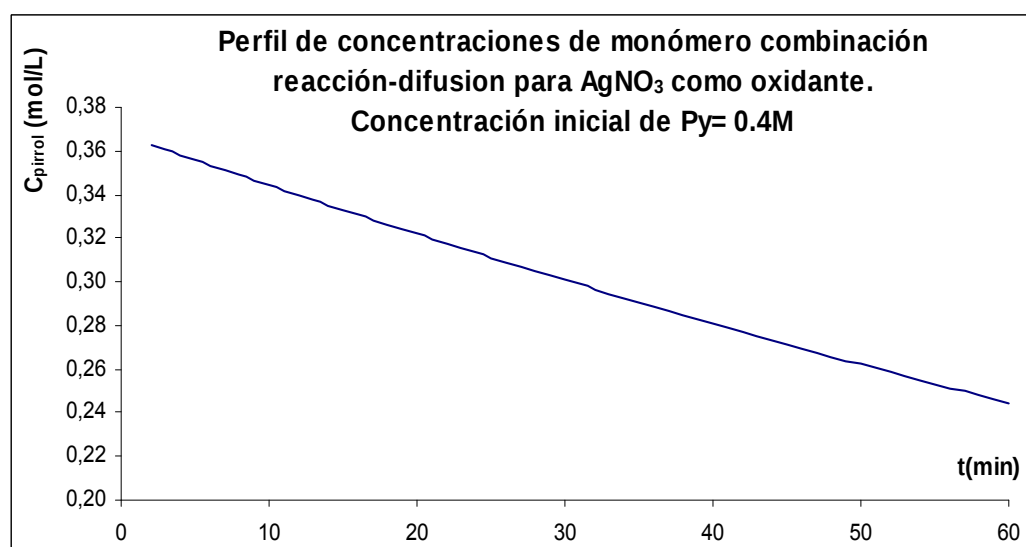


Figura 3- 14: Perfil de concentraciones de pirrol, combinando la aportación difusiva con la variación de la concentración superficial, por la reacción cinética para una relación monómero/oxidante=2.

Como explicamos anteriormente, existe dependencia del espesor y la concentración de difusión a través de polímero con el tiempo, esto nos hace un

problema de tres variables, para ejemplificarlo se muestran las figuras 3-15 y 3-16 las cuales tienen una forma tridimensional.

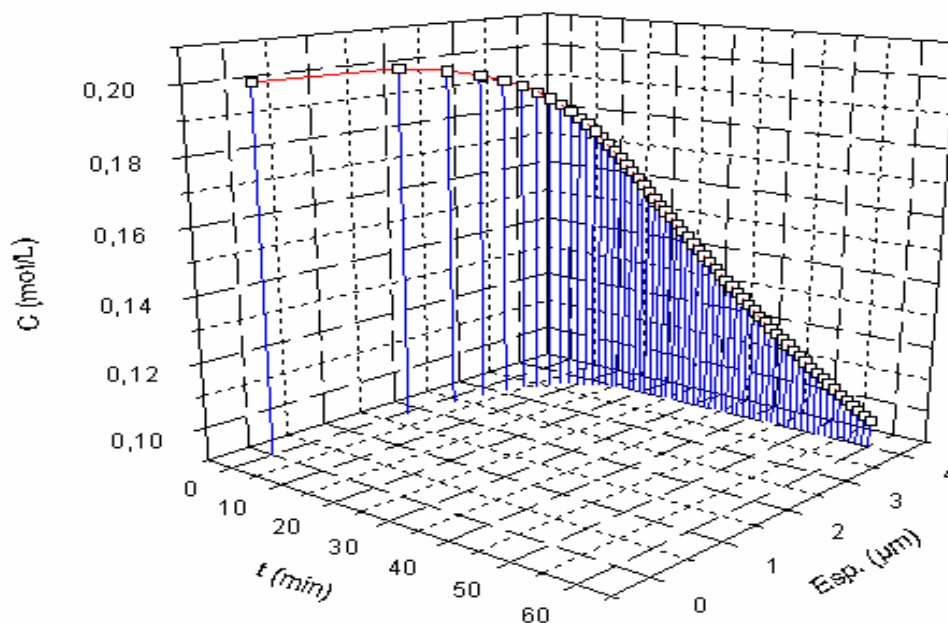


Figura 3- 15: Representación gráfica del cambio en la concentración y espesor, con dependencia del tiempo para una relación monómero oxidante= 1.

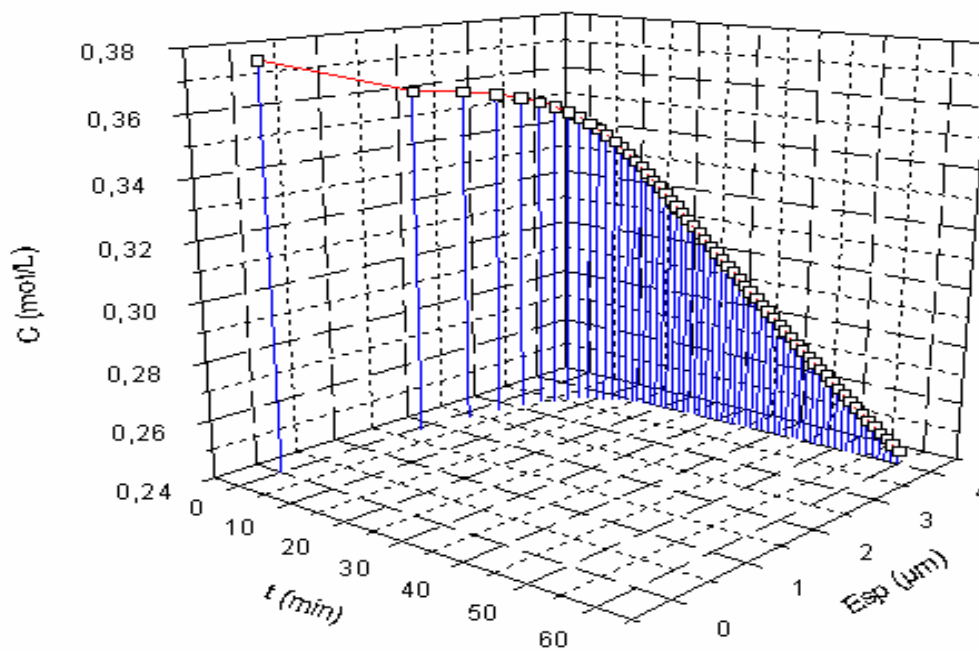


Figura 3- 16: Representación gráfica del cambio en la concentración y espesor, con dependencia del tiempo para una relación monómero oxidante= 2.

Modelo de difusión de monómero y perfil de espesores de polipirrol empleando Persulfato de Amonio como oxidante.

La simulación de la reacción empleando persulfato de amonio es muy similar a la anterior con nitrato de plata, salvo que la reacción empleando persulfato de amonio es notablemente más rápida. Ésta situación nos lleva a un análisis también interesante bajo la misma temática del oxidante anterior.

Analizando los perfiles de espesores para el polipirrol, usando éste oxidante, tenemos que el espesor máximo de la membrana se alcanza cerca de los 5 minutos (figura 3-17 y 3-18), tiempo en el cual la reacción empieza a decaer. Este fenómeno ocurre porque el oxidante forma una película muy delgada de polímero y necesita mucho más tiempo que el de reacción para formar varias capas muy delgadas y poder conjuntar una de mucho mayor espesor. Igual que en el caso anterior, con el modelo de reacción tenemos que la concentración inicial de monómero es un factor importante para modificar el perfil; por tal motivo en las figuras 3-17 y 3-18 se muestran los dos perfiles resultantes.

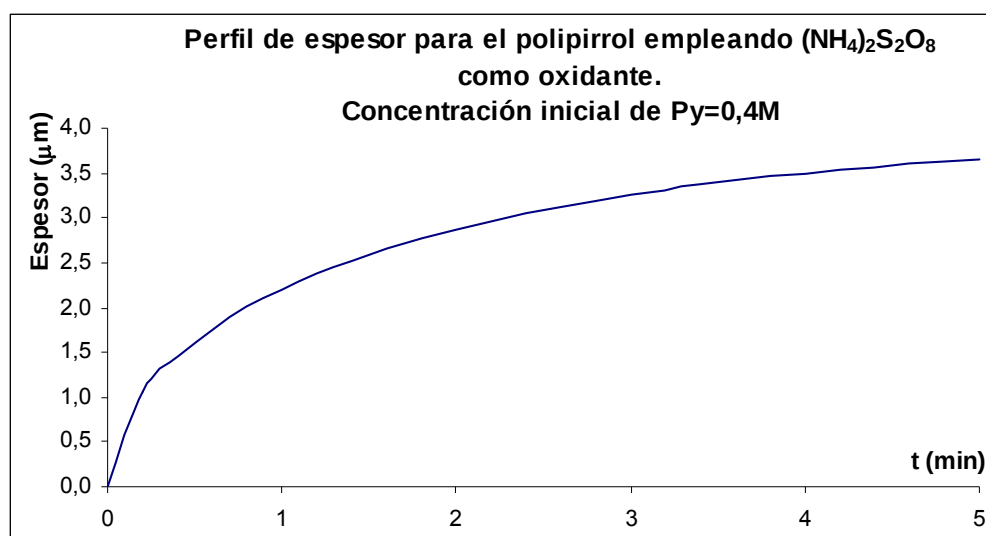


Figura 3- 17: Perfil de espesores de polipirrol para la relación monómero/oxidante=2, obtenidos con el modelo matemático.

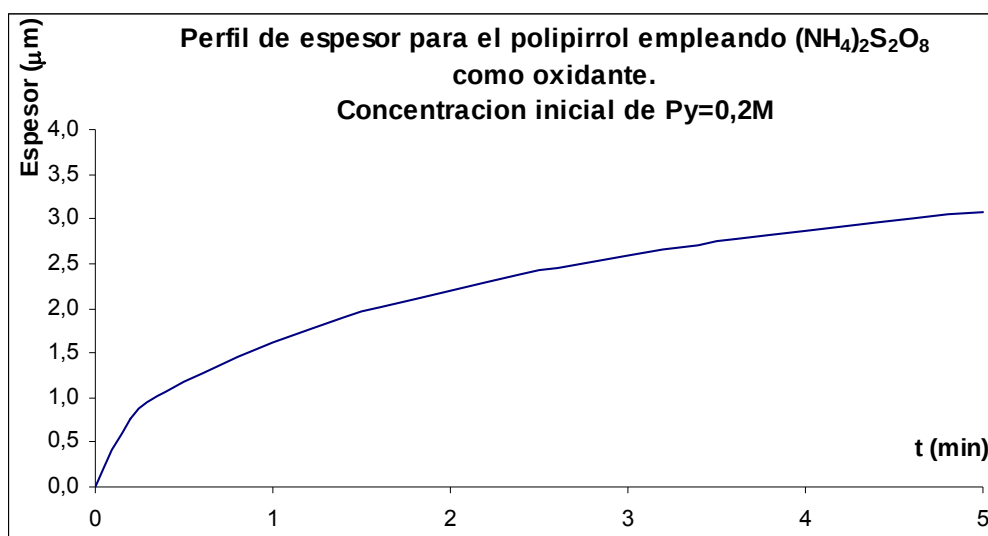


Figura 3- 18: Perfil de espesores de polipirrol para la relación monómero/oxidante=1, obtenidos con el modelo matemático.

Como es posible apreciar mientras la concentración inicial de monómero es mayor, el espesor de $4\mu\text{m}$ se alcanzan en tiempos mas cortos, por ejemplo con una concentración de 0.4M , se obtienen valores cercanos a los $4\mu\text{m}$ (figura 3-17), a diferencia que para el caso en donde se empleo 0.2M (figura 3-18), donde no se llega al perfil máximo en el tiempo propuesto de reacción.

Los perfiles de concentración de monómero a través del polímero formado con el persulfato bajan considerablemente, a comparación con los obtenidos para el nitrato de plata, si apreciamos las figuras 3-19 y 3-20, para una relación monómero oxidante de 2 y 1 respectivamente, encontramos que los valores calculados son notablemente menores, esto es debido a que el valor predominante es el coeficiente de difusión y si éste es el mismo, para ambos oxidantes, por lo tanto la rapidez con la que se difunde el monómero será la misma, si recordamos para el nitrato se tenían 60 minutos de reacción, a diferencia en éste caso la reacción procede en solo cinco, y otro factor que afecta considerablemente la transferencia de masa a través de polímero, es que la reacción está procediendo con una rapidez muy alta, 4 veces mayor que la anterior, y por ende el espesor crece en la misma proporción, lo que dificulta la difusión, porque tiene que recorrer mayor distancia, porque el espesor aumenta mucho mas rápido. Debido a lo anterior es que tenemos valores de

concentración en el interior del polímero menores, es importante mencionar que en éste caso también tenemos la existencia de las tres variables, concentración, espesor y tiempo. Las relaciones entre concentración y tiempo se muestran en las figuras 3-19 y 3-20.

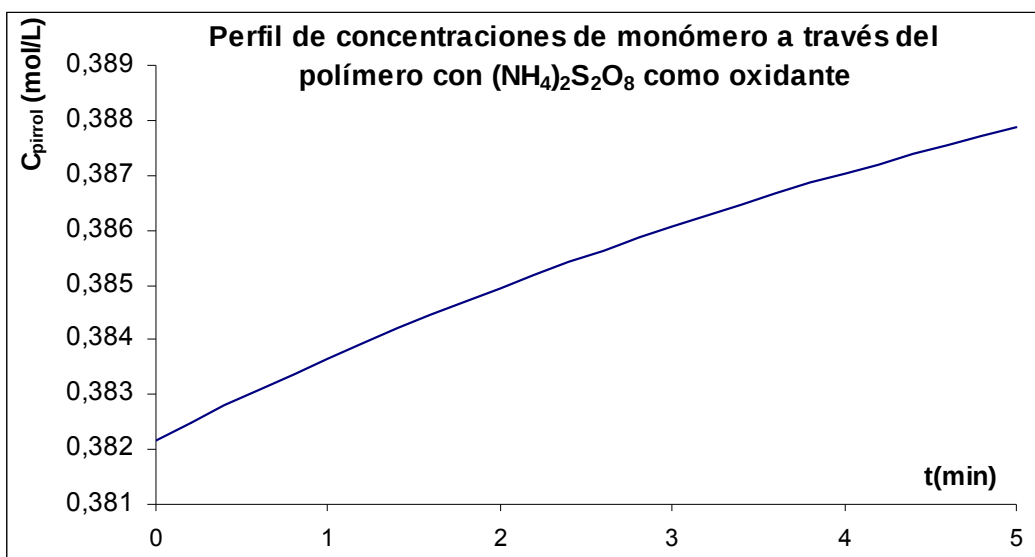


Figura 3- 19: Perfil de concentraciones a través de la membrana polimérica, para una relación monómero oxidante= 2.

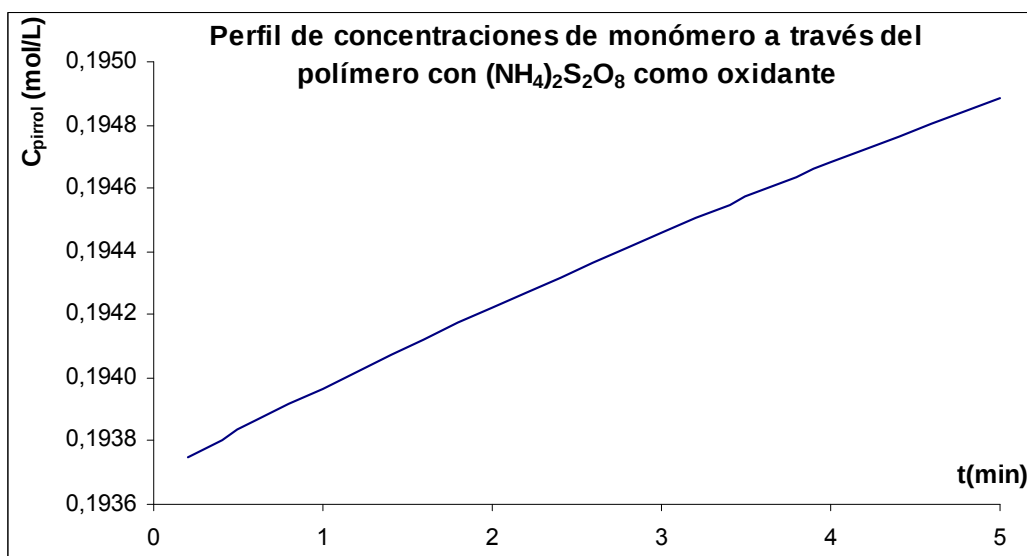


Figura 3- 20: Perfil de concentraciones a través de la membrana polimérica, para una relación monómero oxidante= 1

Para estos casos la concentración en la película aumenta debido que ésta se enriquece de monómero por difusión.

Como resultará lógico para el factor de predominio tendremos una modificación notable, porque si la cinética de la reacción tiene mayor aporte en todo momento los valores de factor de reparto serán siempre menores que uno, como será posible apreciarlos en los gráficos 3-19 y 3-20. Como el tiempo es muy corto (5min) para poder hacer que la difusión empiece a tener peso, por eso los valores del factor de predominio resultan de esa forma. No se podría hacer el análisis a un tiempo mayor porque se demostró experimentalmente que éste es el tiempo en que la reacción procede, porque después la concentración se mantiene constante. Para el caso del persulfato de amonio el fenómeno difusivo no tiene una contribución importante, pero es interesante estudiarlo porque aunque su contribución sea muy pequeña, si hay un reflejo de éste en la cinética de reacción.

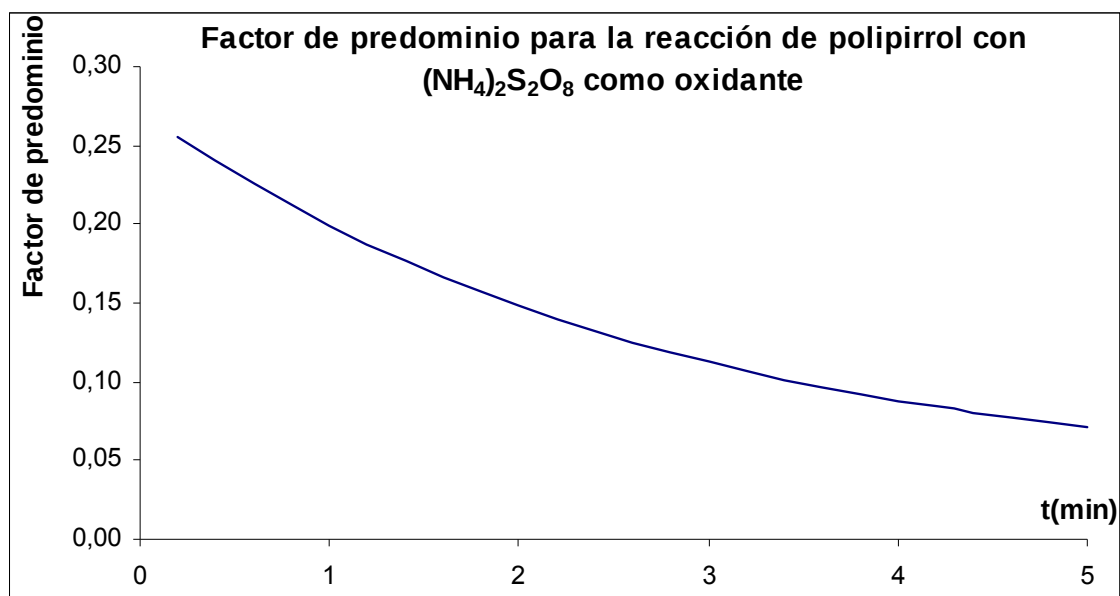


Figura 3- 21: Factor de predominio para la polimerización interfacial empleando una relación monómero oxidante igual con 1.

Para las dos relaciones de monómero oxidante (1 y 2), se obtuvieron resultados parecidos. Por ejemplo todos son menores que uno, como se esperaba, y otro punto importante es que ninguno de los dos llega por lo menos a 0.5 (figuras 3-21 y 3-22), lo que indicaría que la contribución difusiva es por lo menos la mitad de la contribución cinética, pero no ocurre así. Con el mismo principio explicado para el caso del nitrato de plata, es que tenemos estos

valores de factores de predominio muy similares, con la única diferencia que la reacción aquí procede en solo cinco minutos.

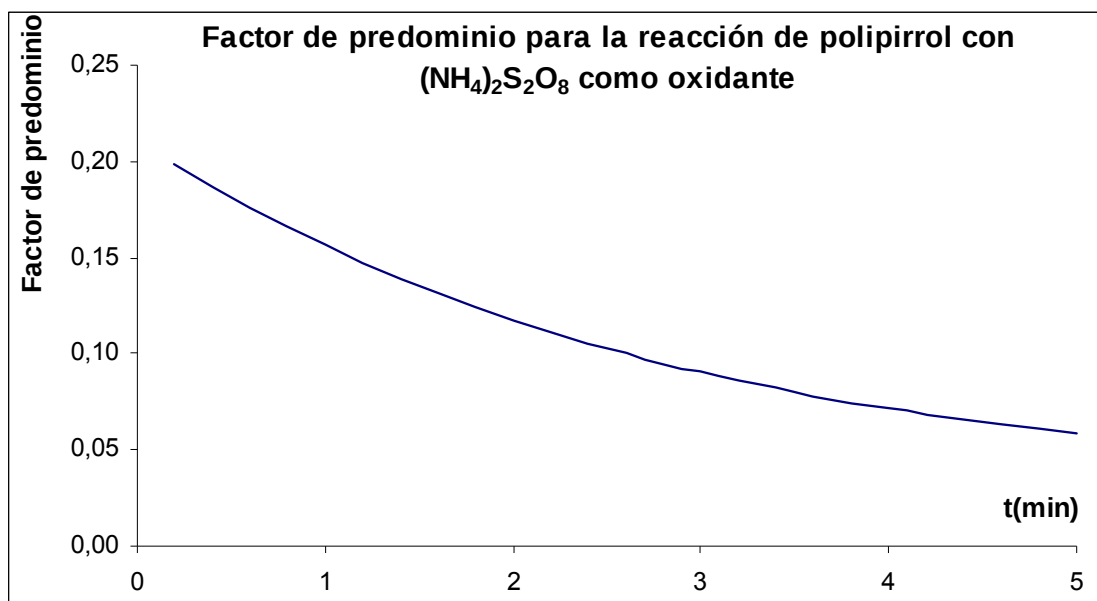


Figura 3- 22: Factor de predominio para la polimerización interfacial empleando una relación monómero oxidante igual con 2.

Los perfiles de concentración con respecto al crecimiento de la película, como se ejemplificó para el caso anterior, muestran cómo la película va aumentando la cantidad de monómero en su interior y su aumento es mas significativo cuando el espesor ya no crece con gran rapidez, esto ocurre en el ultimo minuto de reacción.

Los resultados reportados para los perfiles de concentración con respecto a la distancia se presentan en las figuras 3-23 y 3-24.

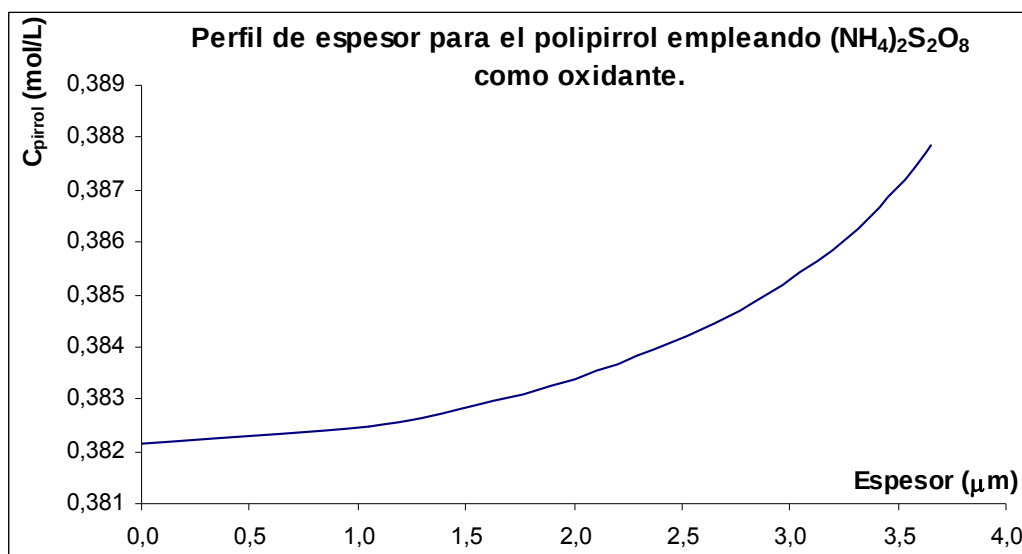


Figura 3- 23: Perfil de concentración de monómero de pirrol con respecto al cambio en el espesor de la película, para una relación monómero oxidante=2.

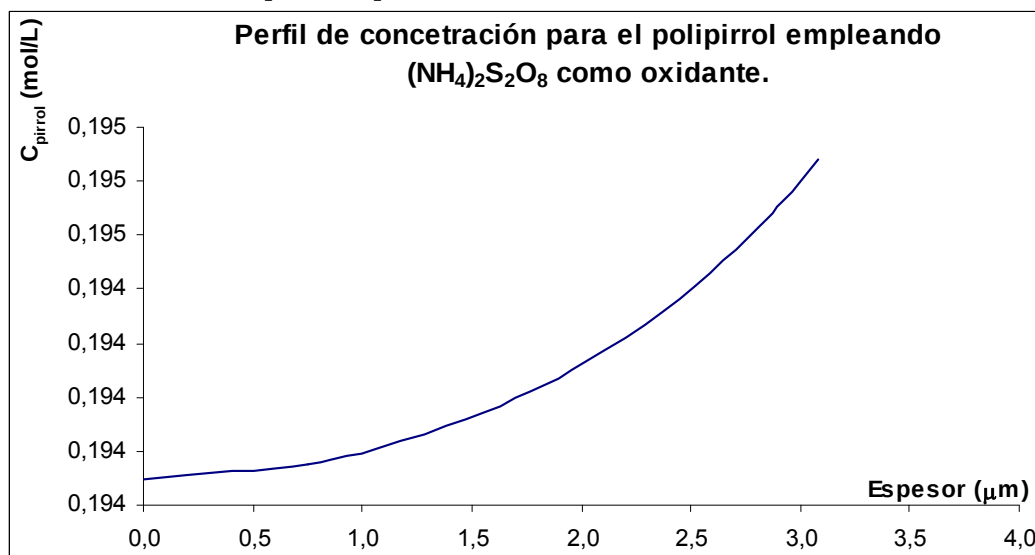


Figura 3- 24: Perfil de concentración de monómero de pirrol con respecto al cambio en el espesor de la película, para una relación monómero oxidante=1.

La combinación de resultados cinéticos y difusionales nos coloca en un nuevo escenario presentados en las figuras 3-25 y 3-26, porque observamos cómo la concentración en todo el sistema se va modificando por estos dos fenómenos, y además ilustra que en todo momento la concentración va cambiando por la reacción, así que ésta combinación es la generalidad de que está ocurriendo en todo el sistema.

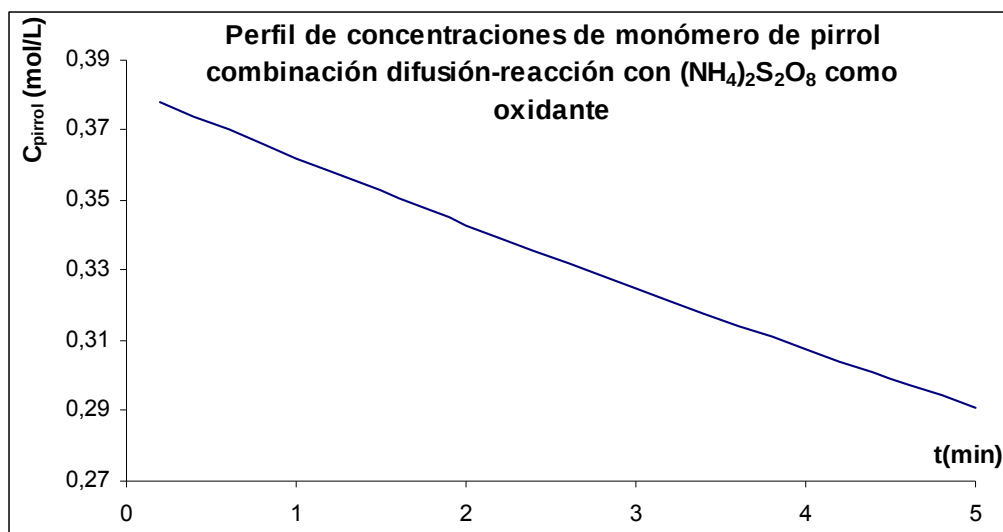


Figura 3- 25: Perfil de concentraciones combinando la aportación difusiva con la variación de la concentración superficial de pirrol, por la reacción cinética para una relación monómero/oxidante=2.

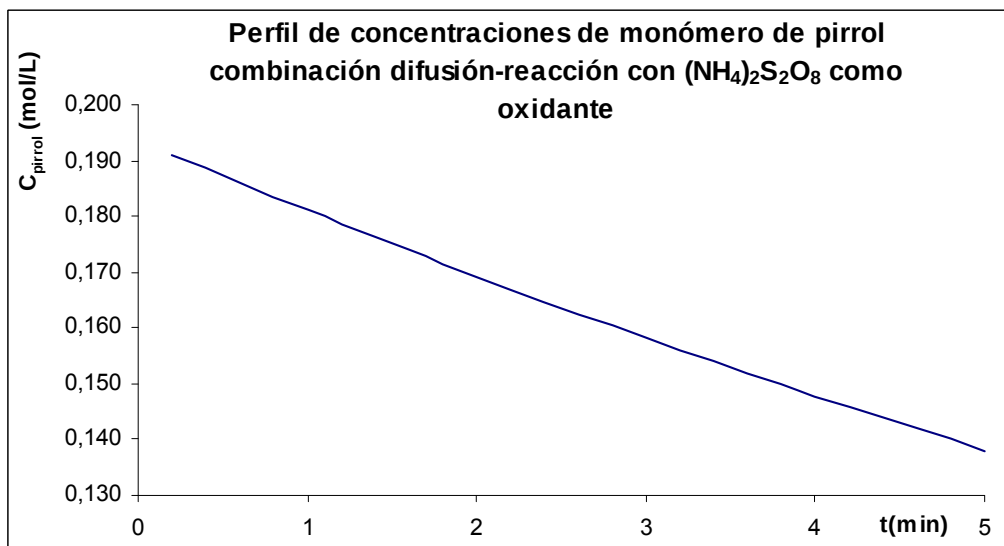


Figura 3- 26: Perfil de concentraciones combinando la aportación difusiva con la variación de la concentración superficial de pirrol, por la reacción cinética para una relación monómero/oxidante=1.

Para éste caso también existe la dependencia de dos variables con el tiempo (concentración y espesor); su análisis es más fácil en un grafico 3D presentado en las figuras 3-27 y 3-28.

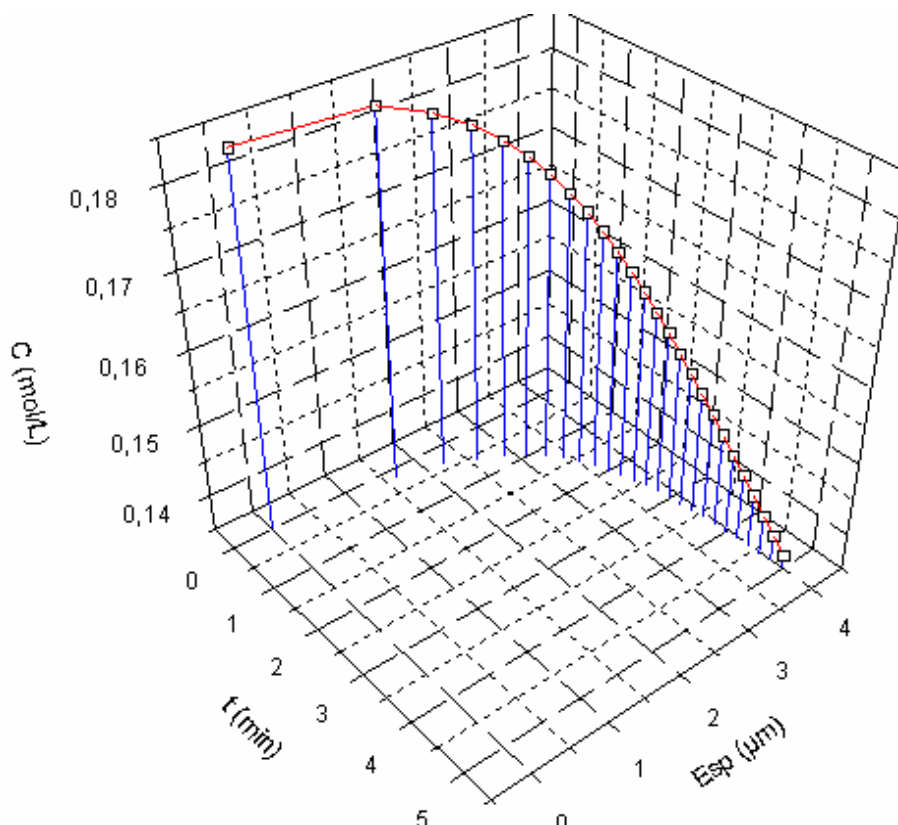


Figura 3- 27: Representación gráfica del cambio en la concentración y espesor, con dependencia del tiempo para una relación monómero oxidante= 1.

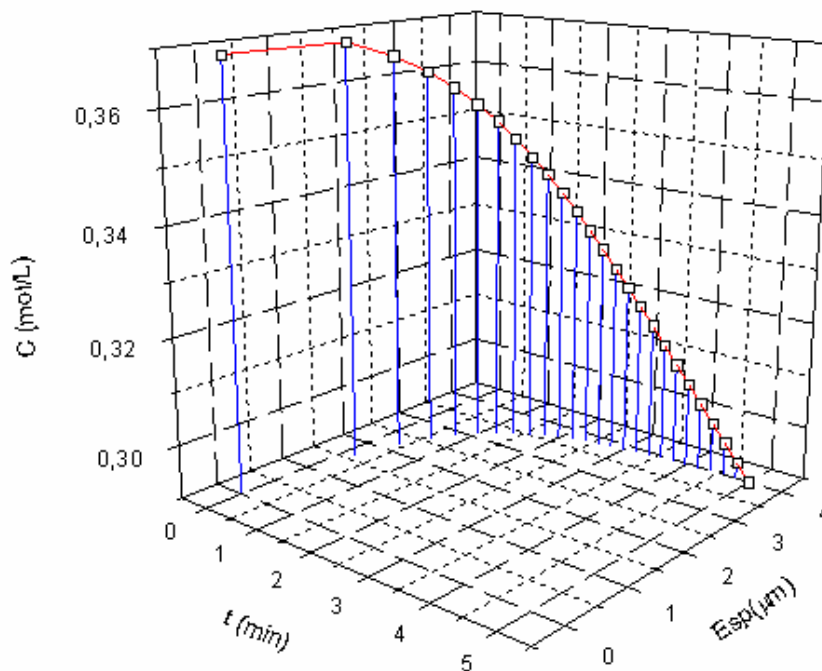


Figura 3- 28: Representación gráfica del cambio en la concentración y espesor, con dependencia del tiempo para una relación monómero oxidante= 2.

La transferencia de masa a través de la membrana de polipirrol formada con persulfato de amonio como oxidante es muy lenta debido a que la reacción es muy rápida, y el espesor aumenta considerablemente en un tiempo corto, no obstante si prolongamos a un tiempo mayor el tiempo de transferencia podríamos apreciar que alcanza valores mas altos, porque el espesor se mantendría constante y la velocidad de reacción disminuye, porque la cantidad de pirrol en la solución disminuye por reacción.

La importancia de estos modelos de difusión, reacción y formación de espesores de película es que aportan un nuevo panorama sobre la manera de cómo predecir una reacción química a partir de su mecanismo elemental, explicando de que forma y en qué cantidad se mueve un monómero a través de su polímero y darle una aportación práctica para obtener espesores de películas requeridos, es muy importante aunque esto aun es el inicio, puede ser la primera muy buena aproximación a la solución de problemas de éste tipo y que puede ser el comienzo de cuestiones innovadoras.

Capítulo IV

Procedimiento experimental para la polimerización interfacial del pirrol

Con el procedimiento experimental de la polimerización interfacial del pirrol, se buscó realizar, un estudio comparativo de los resultados obtenidos, a través de la solución de nuestro modelo y la práctica experimental. La forma específica en la que se llevó a cabo la experimentación es a través de un reactor de polimerización en donde se colocaron el monómero disuelto en un disolvente orgánico y el oxidante también disuelto, salvo que éste en una fase acuosa.

Si hacemos alusión de todas las consideraciones propuestas que se hicieron para el modelo matemático, es aquí donde éstas se vuelven evidentes, porque lo que busca el modelo es representar la realidad más cercana del fenómeno que ocurre.

Reactivos

Para el procedimiento experimental es necesario, seleccionar los reactivos adecuados, para obtener los mejores productos de polimerización, por tal motivo el criterio empleado fue:

Los ya reportados en la literatura por ayudar a obtener mayores rendimientos, aquellos por los que se obtienen películas de polipirrol con mejor morfología o por tener conductividades mas altas. No obstante un punto importante es que cumplan con las características vitales para que el procedimiento de polimerización interfacial sea llevado a cabo, como por ejemplo:

- a) Los dos disolventes deben ser prácticamente inmiscibles o que su miscibilidad sea prácticamente nula, para que se pueda formar la interfase entre las dos sustancias y que la reacción de polimerización se restrinja solo a la interfase.
- b) El monómero y el oxidante no deben ser solubles en el mismo disolvente. Ésto ayuda a no tener reacciones dentro de una de las fases, y para que la reacción sea solo en la interfase donde los reactivos se

encuentren, esto nos ayudará a obtener una película mas uniforme y no formar pequeñas porciones de polímero en las fases.

- c) La densidad de uno de los disolventes debe ser menor a la película de polímero que se espera formar y para el otro disolvente su densidad debe ser mayor a la del polímero. Esto tiene el propósito de evitar que el polímero precipite o tienda a flotar, durante su formación, lo que evita el problema de tener reacciones parciales así el polímero se mantiene en la intercara de los dos disolventes y la reacción procede formando una película mas uniforme hasta que el monómero ya no se difunda a través del polímero.

Siguiendo las consideraciones anteriores se seleccionaron los reactivos siguientes: Pirrol (Sigma Aldrich, grado reactivo 98%), Triclorometano (Cloroformo; Fisher Chemicals, grado HPLC 99.9%), Nitrato de Plata (Sigma Aldrich, grado reactivo 98%) y Persulfato de amonio (Sigma Aldrich, grado reactivo 98%)

A continuación se presentan algunos datos fisicoquímicos de los reactivos y disolventes líquidos usados en la polimerización interfacial:

Tabla 4- 1: Datos fisicoquímicos de los reactivos y disolventes empleados en la polimerización interfacial.^[21]

Sustancia	Pirrol	Agua	Cloroformo
Peso molecular	67.09	18	119.38
Cp (J/mol K)	127.7	75.27	135.1
Entalpía de vaporización (J/mol)	43150	43999	29200
Densidad 20°C (g/ml)	0.9698	0.9982	1.471
Γ 20°C (dina/cm)	37.61	72.75	27.16
V_m (m ³ /mol)	6.9×10^{-5}	1.8×10^{-5}	8.06×10^{-5}
Tb (K)	402.91	373.15	334.32

Técnica experimental para la polimerización interfacial del pirrol

Para poder realizar la comprobación del modelo matemático procederemos a seguir la cinética de la reacción, a través de la concentración de monómero presente en la parte orgánica compuesta por el monómero de pirrol y cloroformo como disolvente. La técnica experimental empleada para determinar las concentraciones de monómero es la refractometría, la cual es una técnica analítica basada en la medida del índice de refracción de un líquido, con objeto de investigar su pureza o la concentración del algún soluto.

Curva de calibración

Para la preparación de la curva de la calibración, la cual nos sirvió de base para la determinación de las concentraciones de monómero de pirrol en el experimento, se prepararon 6 muestras de concentraciones conocidas de monómero de pirrol disuelto en cloroformo (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2M; y la muestra del disolvente puro), en un matraz volumétrico de 10ml. Para la preparación de las muestras se realizaron los siguientes cálculos:

Primero se determinó la cantidad en gramos necesarios de monómero de pirrol, para preparar las muestras patrón. Se utilizó el peso molecular del pirrol, que al multiplicarlo por la concentración nos expresaría la cantidad de gramos necesarios para preparar un litro de la solución. La solución inicial a preparar es de solo 10ml (0.01L), por lo que se puede multiplicar el resultado por el volumen requerido y obtener la cantidad en gramos necesarios para preparar la muestra patrón, por ejemplo 0.4M:

$$\left(0.4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) * \left(67.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * (0.025 \text{L de muestra}) = 0.68 \text{g de pirrol} \quad (1)$$

Para determinar la cantidad de ml, ya que el reactivo está en forma líquida, la cantidad en gramos será dividida por la densidad:

$$0.68 \text{g} * \left(\frac{1}{0.966 \text{g/ml}}\right) = 0.71 \text{ml de pirrol} \dots\dots\dots(2)$$

Para preparar las muestras de las demás concentraciones se procedió de la manera siguiente:

- a) Se prepararon las demás muestras patrón utilizando la misma memoria de cálculo antes mencionada, para obtener 10ml de disoluciones patrón de concentraciones conocidas. Las mediciones de ml de pirrol fueron realizadas con una pipeta de 1ml marca pyrex (1/100ml), para buscar tener la mayor precisión y se colocaron en matraces aforados de 10ml marca Kimax.
- b) Los volúmenes de pirrol requeridos para formar las soluciones patrón, fueron colocados en cada uno de los matraces y llevado cuidadosamente al aforo. Éste procedimiento fue hecho con sumo cuidado y en un cuarto oscuro, para evitar la descomposición por la luz del monómero y porque los resultados, que se obtuvieron sirven de base para todo la batería experimental. Los valores empleados para preparar la curva de calibración se presentan en la tabla 4-2.

Tabla 4- 2: Datos requeridos para preparar la curva de calibración de una disolución de pirrol con cloroformo a diferentes concentraciones.

Concentración de muestra (mol/L)	Masa de pirrol (g)	Volumen de pirrol (ml)	Volumen de cloroformo (ml)
1	0,68	0,71	9,29
0,8	0,55	0,57	9,43
0,6	0,41	0,43	9,57
0,4	0,27	0,28	9,72
0,2	0,14	0,14	9,86
0	0,00	0,00	10,00

- c) Antes de colocar las muestras el equipo se calibra con una gota de agua asegurando que el valor del índice de refracción del agua sea igual a 1.333.
- d) Después de preparar cada una de las muestras, éstas se colocaron en orden descendente de concentración (de 1 a 0.2M), sobre superficie del prisma donde se coloca la muestra. Se limpió

anteriormente con sumo cuidado, con un algodón para evitar que restos de muestras anteriores perturben las nuevas mediciones.

- e) Se colocó la muestra sobre el prisma y se procedió a tomar la lectura, cuando la parte obscura del lector superior coincida en el cruce de la línea esto se hace manipulando los tornillos de ajuste del refractómetro. En ese momento se observó el vernier y se tomó la lectura.

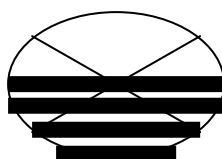


Figura 4- 1: Ajuste de vernier de refractómetro

- f) Por ultimo se tomó el valor de la muestra sin monómero de pirrol y éste debe estar cercano al valor de 1.4429. Con estos valores se realizó una gráfica que represente la relación existente entre la concentración de monómero de pirrol en cloroformo y el índice de refracción de las muestras.

La determinación se realizó colocando una gota de la muestra en el prisma del refractómetro; haciéndole incidir un haz de luz a través de la muestra. Durante la determinación del índice de refracción, se está pasando un corriente de agua de enfriamiento para evitar que el haz de luz, eleve la temperatura y modifique el índice de refracción, ya que éste es una función de la temperatura.

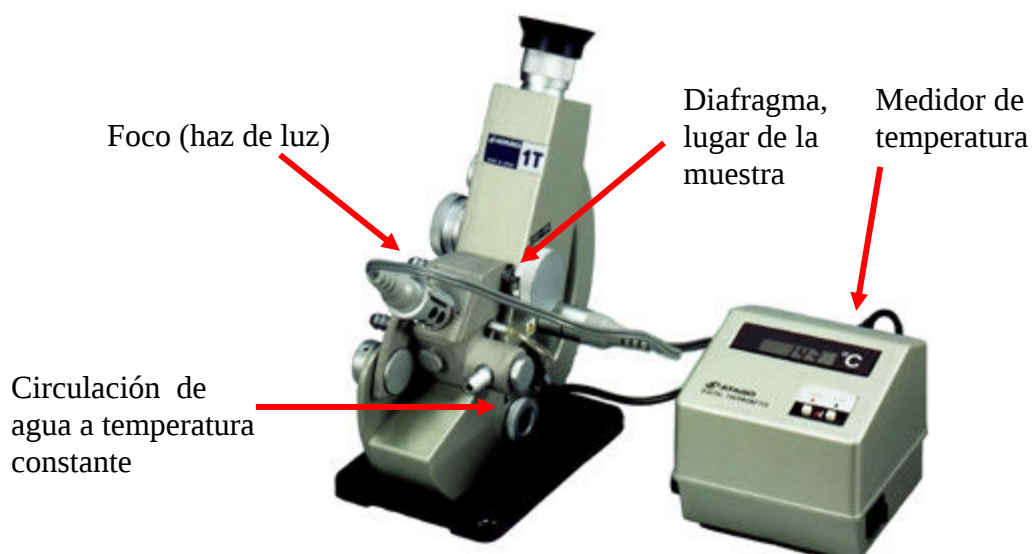


Figura 4- 2: Representación gráfica de las partes del refractómetro

Los índices de refracción obtenidos para cada uno de los valores conocidos de concentración, fueron graficados y a través de una regresión lineal, de ellos se obtienen la ecuación que relaciona la concentración de monómero de pirrol en cloroformo con respecto al índice de refracción y estos resultados se reportan en la tabla 4-3 y sirvieron para obtener la curva de calibración presentada en la figura 4-3.

Tabla 4- 3: Resultados de las mediciones para la curva de calibración, para disoluciones de monómero de pirrol en cloroformo

Concentración de pirrol (mol/L)	Índice de Refracción
1	1,448
0,8	1,447
0,6	1,446
0,4	1,445
0,2	1,4438
0	1,443

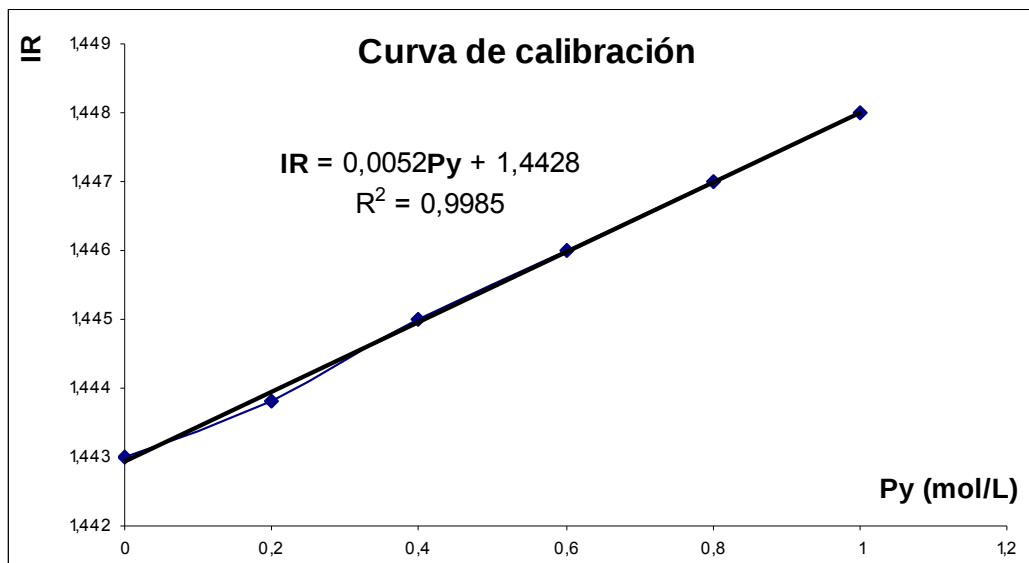


Figura 4- 3: Curva de calibración para soluciones de pirrol en cloroformo a 25°C.

Una vez determinada la curva de calibración (figura 4-3), tenemos la relación lineal que existe entre el IR y la concentración de monómero en la disolución de cloroformo. La ecuación nos indica la proporción que guarda la concentración con respecto al IR en una razón de 0.0052 y la concentración para un componente puro es de 1.4428 (el valor reportado en las hojas de datos del cloroformo es de 1.4429)^[21], además de que el factor de correlación es muy cercano a la unidad, por lo que tenemos la confianza que tenemos una confiable curva de calibración. Para el procedimiento se debe tener ésta ecuación en términos del IR.

$$IR = 0.0052 * Py + 1.4428$$

$$0.0052 * Py = IR - 1.4428 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$Py = \frac{IR - 1.4428}{0.0052}$$

Reacción de polimerización interfacial

La reacción de polimerización interfacial del polipirrol se realizó en condiciones similares que las descritas para el modelo, como la relación monómero oxidante, temperatura y el tipo de oxidante. La formación de una disolución de monómero de pirrol en cloroformo colocándole sobre ésta, una disolución acuosa que contenía el oxidante, fue el procedimiento empleado. La reacción se lleva a cabo en la intercara de las dos soluciones y da comienzo a la formación de la película. La reacción química procedió de la siguiente manera:

- Se preparó una solución orgánica de monómero de pirrol 0.4M disuelto en cloroformo. Ésta solución estuvo compuesta de 0.01moles (0.71ml) de monómero de pirrol, que fueron colocados en un matraz de 10ml y llevado al aforo con cloroformo. De esta solución se tomaron los 10ml y se colocaron en una caja de limpia Petri de 10cm de diámetro, ya que la presencia de impurezas como tensoactivos puede modificar la reacción. Se colocó la caja de petri sobre una superficie blanca para poder percibir con mayor facilidad el momento de la aparición de la película de polímero.
- Para la determinación de la constante de rapidez de reacción (capítulo 5) se preparó una solución de oxidante utilizando nitrato de plata y persulfato de amonio, en agua de una concentración 1M, utilizando 0.8668g y 1.1643g respectivamente, colocados en un matraz aforado de 5ml y llevando al aforo con agua destilada. Para éste primer caso la concentración es muy alta debido a que la concentración de oxidante debe ser muy grande ($[Ox] \rightarrow \infty$) para que ésta no se modifique sensiblemente con forme la reacción ocurra y la ecuación

$$\frac{d[Ox]}{dt} = -k[Py][Ox] = 0 \text{ se cumpla.}$$

- Posteriormente se colocaron los 5ml de la solución acuosa de oxidante, muy cuidadosamente, como se muestra en la figura 4-4, sobre la

superficie de la solución orgánica cuidando no mezclar las soluciones y permitiendo la formación de la interfase entre las dos sustancias.

- En el momento de poner las dos sustancias en contacto en la caja de Petri, se arranca el cronómetro, tomando muestras a intervalos de tiempo dependiendo del oxidante empleado.

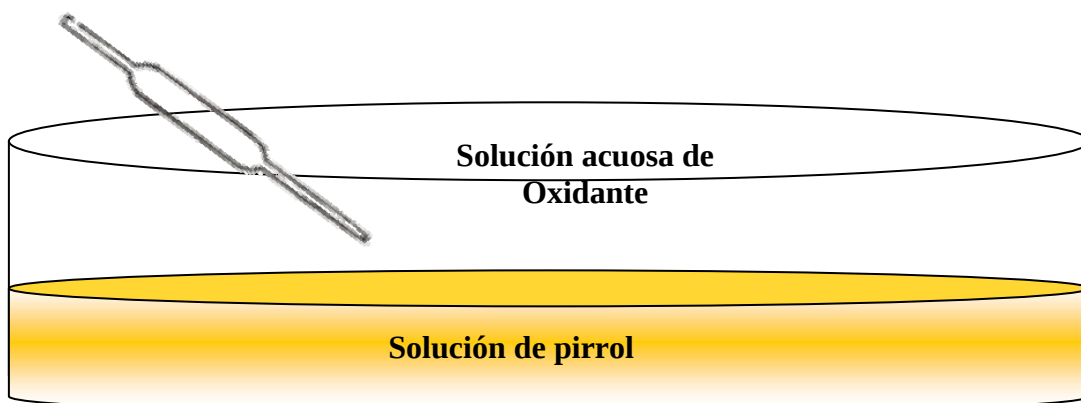


Figura 4- 4: Adición de la fase acuosa que contiene el oxidante a la solución orgánica de monómero de pirrol para la polimerización interfacial.

- La toma de muestra fue realizada como se aprecia en la figura 4-5, empleando una micro jeringa hipodérmica, utilizada para administrar insulina con una capacidad de 1ml. Ésta se colocaba en el interior de la disolución orgánica, extrayendo una cantidad mínima de aproximadamente 0.1ml, en el tiempo marcado de 30s para la reacción en la que se empleo persulfato y de 5min para el nitrato de plata.

Película de polipirrol formada

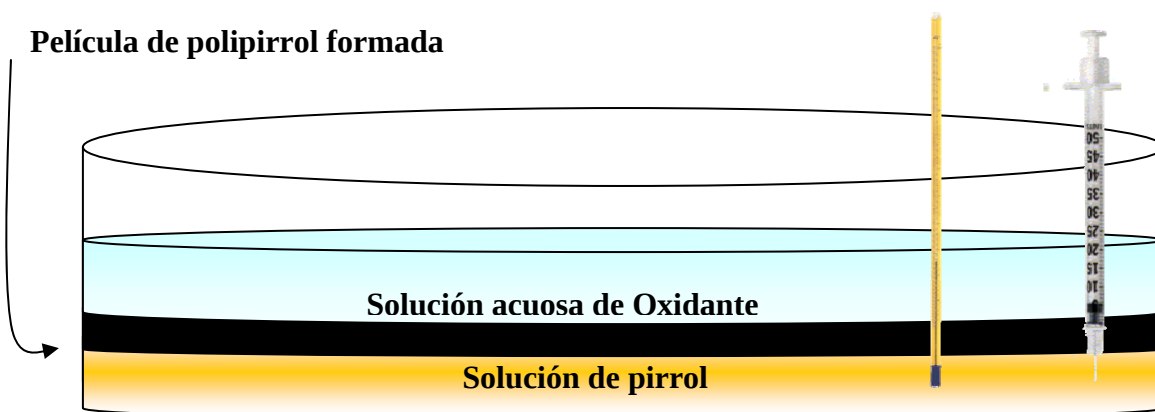


Figura 4- 5: Toma de muestra de la fase orgánica para determinación de concentración de monómero de pirrol cada 30s.

- La muestra tomada se colocó en el refractómetro y se procedió a determinar el índice de refracción, el cual indirectamente nos arrojó resultados de la variación de la concentración al relacionar el índice de refracción con la curva de calibración antes construida.
- Tomando los valores de concentración contra tiempo se construyó una gráfica como la que se ilustra en el capítulo 5 (figura 5-1), bajo los principios ahí mencionados.
- Con el valor obtenido de la constante se procedió a simular para obtener los resultados del modelo matemático expresado en los capítulos anteriores.
- Para la comparación entre el modelo y el fenómeno real se realizaron 4 experimentos de polimerización interfacial del pirrol, 2 para cada oxidante empleado, (Persulfato de amonio y nitrato de plata). Estos se resumen como lo muestra la tabla 4-4:

Tabla 4- 4: Concentraciones de reactivos y descripción experimental para la polimerización interfacial del pirrol

Oxidante empleado	Concentración de monómero (mol/L)	Concentración de oxidante (mol/L)	Tiempo de toma de muestra (min.)	Tiempo final de experimentación (min.)	Relación monómero oxidante
AgNO ₃	0.4	0.2	0.5	5	2
AgNO ₃	0.2	0.2	0.5	5	1
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.4	0.2	5	60	2
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.2	0.2	5	60	1

- La técnica experimental para la determinación del coeficiente cinético de reacción es similar a la que se usó para la reacción de polimerización, la diferencia es que se emplearon los parámetros descritos en la tabla 4-4 anterior.

Capítulo V

Cinética de la polimerización interfacial del polipirrol

El presente capítulo tiene a bien presentar los resultados experimentales para la reacción interfacial del polipirrol. La cinética de una reacción siempre ha sido de sumo interés para muchos aspectos de la ingeniería química, sobre todo porque da un panorama de cómo es el proceder de la reacción en estudio. Por eso, después de haber modelado matemáticamente, se realizaron los experimentos propios para corroborar que tanta cercanía existió entre el modelo obtenido, con la realidad del fenómeno.

La técnica experimental ha sido descrita en el capítulo anterior, y solo resta decir que la experimentación, tiene como finalidad, encontrar una relación de variación de la concentración de monómero en la reacción de polimerización, con respecto al tiempo.

Determinación experimental del coeficiente cinético de reacción de polimerización.

El coeficiente cinético de reacción es de vital importancia, debido a que a través de este valor estamos asegurando que es el fenómeno propio, el que nos estamos encargando de simular y no otro que extrajimos de la literatura.

Para realizar la determinación de este valor tomaremos la ecuación diferencial de rapidez para la concentración de monómero:

$$\frac{d[Py]}{dt} = -k[Py][Ox] \dots\dots\dots(1)$$

Consideraremos en este caso que tenemos una concentración muy alta de oxidante en el sistema. Por lo tanto, la concentración, aun cuando el oxidante reaccione, será prácticamente la misma ($[Ox] \rightarrow \infty$), bajo ésta premisa podemos decir que la concentración de oxidante es constante, por lo tanto la ecuación 1 se simplifica como se indica en 2:

$$\frac{d[Ox]}{dt} = -k[Py][Ox] = 0 \dots\dots\dots(2)$$

Al no haber variación de la concentración con respecto al tiempo, la diferencial es igual a cero y por lo tanto la concentración de oxidante es igual a cero. Bajo ésta condición podemos tomar la ecuación (1) e integrarla.

Primero se separan variables para integrar la ecuación

$$\frac{d[Py]}{[Py]} = -k[Ox]dt \dots\dots\dots(3)$$

Aplicando el operador integral podemos, dejar fuera la k y la concentración de oxidante porque su valor no es función del tiempo.

$$\int \frac{d[Py]}{[Py]} = -k[Ox] \int dt \dots\dots\dots(4)$$

Los límites de integración de ambos miembros de la ecuación serán para el pirrol: de una concentración inicial Py_0 hasta una concentración de Py a un tiempo dado; y para el tiempo serán desde un tiempo inicial igual a 0 hasta un tiempo t .

$$\int_{Py_0}^{Py} \frac{d[Py]}{[Py]} = -k[Ox] \int_0^t dt \dots\dots\dots(5)$$

La integración de la ecuación resulta en la ecuación 6:

$$\ln(Py) - \ln(Py_0) = -k * [Ox] * t \dots\dots\dots(6)$$

Si despejamos el $\ln(Py)$ para obtener una ecuación de una recta:

$$\ln(Py) = -k * [Ox] * t + \ln(Py_0) \dots\dots\dots(7)$$

Si determinamos experimentalmente concentraciones de monómero de pirrol a diferentes tiempos, con una concentración conocida de oxidante y una concentración inicial de Py_0 conocida (la metodología de experimentación fue descrita en el capítulo 4). Los datos experimentales obtenidos son presentados en las tablas 5-1 y 5-2 y con estos obtenemos dos gráficos (figuras 5-1 y 5-2) que muestran la cinética de reacción bajo las condiciones descritas, uno es utilizando $AgNO_3$ y el segundo $(NH_4)_2S_2O_8$:

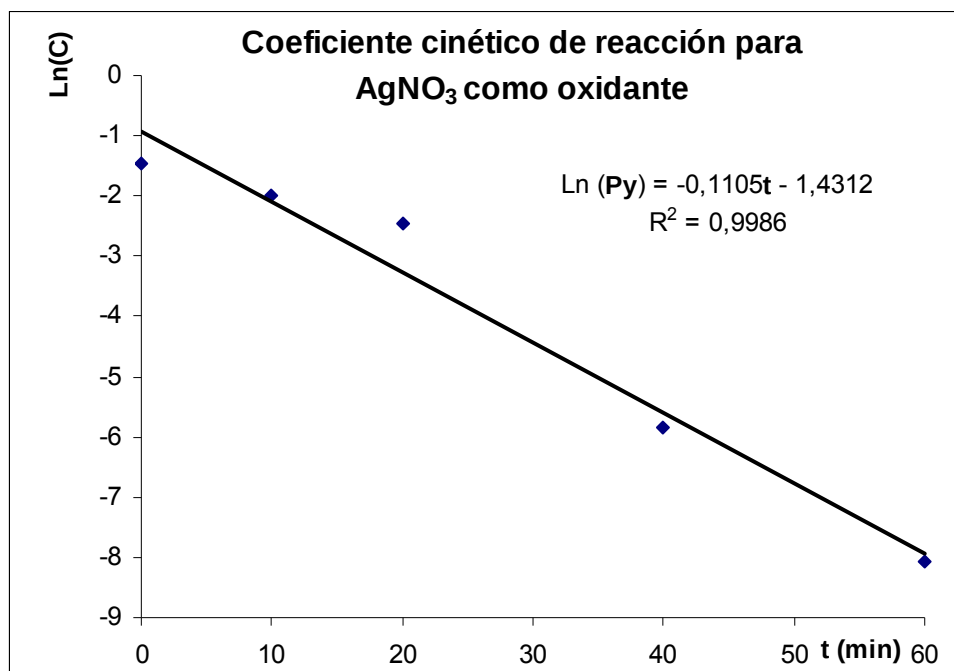


Figura 5- 1: Determinación del coeficiente cinético de reacción para la polimerización interfacial del pirrol empleando nitrato de plata como oxidante

Tabla 5- 1: Resultados cinéticos para la determinación de para el coeficiente cinético de reacción, con una concentración de oxidante 1M

Determinación del coeficiente cinético de reacción utilizando nitrato de plata			
T	IR	C	Ln (C)
0	1,4440	0,20	-1,46633707
10	1,4435	0,13	-2,00533357
20	1,4433	0,086	-2,44716632
40	1,4429	0,00285	-5,8589
60	1,4427	0,000316	-8,0569
40	1,4428	0,002854	-5,8589

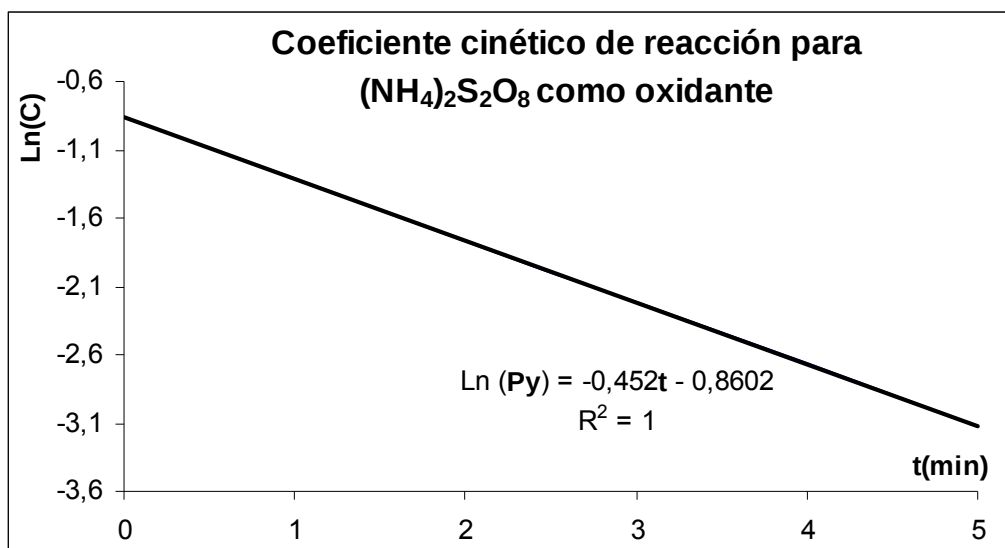


Figura 5- 2: Determinación del coeficiente cinético de reacción para la polimerización interfacial del pirrol empleando persulfato de amonio como oxidante

Tabla 5- 2: Resultados cinéticos para la determinación de el coeficiente cinético de reacción, con una concentración de oxidante 1M

Determinación del coeficiente cinético de reacción utilizando persulfato de amonio			
t (min.)	IR	C (mol/L)	Ln (C)
0	1,4450	0,40	-0,86020127
1	1,4442	0,2692	-1,31218639
2	1,4437	0,1713	-1,7642
3	1,4434	0,1090	-2,2162
4	1,4432	0,0693	-2,6682
5	1,4430	0,0441	-3,1202

Si observamos los resultados obtenidos para el producto $[\text{Ox}] \cdot k$ es un valor de 0.1105 para la reacción en donde se empleó nitrato de plata y de 0.452 para la reacción con persulfato de amonio. Si tenemos en consideración que el experimento fue realizado con una concentración de oxidante de 1M y una concentración inicial de monómero de pirrol igual a 0.4M para el caso de persulfato y de 0.2M para el nitrato de plata, tendremos las siguientes igualdades para el caso del persulfato:

$$[Ox] * k_{(NH_4)_2S_2O_8} = 0.452$$

$$k_{(NH_4)_2S_2O_8} = \frac{0.452}{[Ox]} \dots\dots\dots(8)$$

$$k_{(NH_4)_2S_2O_8} = \frac{0.452}{[Ox]} = \frac{0.452s^{-1}}{1mol/L} = 0.452 \frac{L}{mol * s}$$

Para el caso en donde se utilizó nitrato de plata, se sigue un procedimiento exactamente igual.

$$[Ox] * k_{AgNO_3} = 0.1105$$

$$k_{AgNO_3} = \frac{0.1105}{[Ox]} \dots\dots\dots(9)$$

$$k_{AgNO_3} = \frac{0.1105}{[Ox]} = \frac{0.1105s^{-1}}{1mol/L} = 0.1105 \frac{L}{mol * s}$$

De ésta manera tendríamos el valor justo del coeficiente cinético de reacción específico para la reacción de polimerización interfacial del pirrol para cada uno de los oxidantes empleados.

Cinética de polimerización interfacial del polipirrol empleando Nitrato de plata como oxidante

Los resultados cinéticos experimentales para la reacción de polimerización interfacial de polipirrol buscan la descripción correcta del fenómeno de reacción, empleado la curva de calibración para determinar las concentraciones a cada tiempo. Midiendo el índice de refracción de la muestra se obtuvieron tendencias de cómo cambia con el tiempo la concentración de monómero de pirrol. Estos valores fueron empleados para corroborar el modelo cinético teórico.

La reacción de polimerización interfacial se dividió en dos reacciones (relación monómero/oxidante= 1 y 2), obteniendo películas poliméricas diferentes, debido a la diferencia de concentración de monómero. La determinación se decidió hacer solo para el pirrol, debido a que la fase acuosa donde se encuentra el oxidante para ambos casos, modificó su color. Para el caso del

nitrato de plata, pasó de incoloro a un color verde negrusco, y en el final de la reacción la solución se vuelve completamente negra. Ésto es por la presencia de pequeñas porciones de polipirrol presentes en esa solución, que tienden a flotar porque son películas de polímero de cadenas cortas y tienden a salir de la zona de reacción, aunque la mayoría del polímero queda en la intercara de las dos soluciones. Esta perturbación en las mediciones hace complicado el seguir la concentración del oxidante. Por eso se decidió solo tomar la concentración de monómero, donde la solución orgánica permanece sin perturbaciones. Además, la comprobación con la concentración de monómero es una excelente herramienta porque permite, observar cómo varían la cinética y las propiedades de la película cuando la concentración de monómero cambia. Además, también resulta interesante porque el monómero es la especie que se transporta a través del polímero, y por lo tanto, el determinar la concentración de monómero está ampliamente justificado.

La cinética de polimerización empleando nitrato de plata se siguió por 60min, tiempo en donde se observó con pruebas preliminares que la concentración no cambiaba posterior a este tiempo, para ambas relaciones de monómero y oxidante. Los resultados experimentales se muestran en las figuras 5-3 y 5-4.

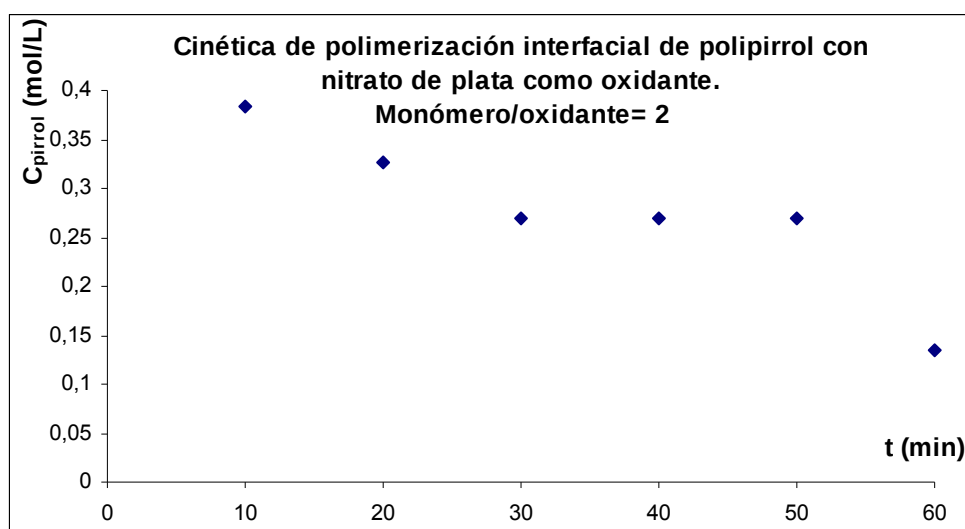


Figura 5- 3: Resultados experimentales de concentración de monómero de pirrol con respecto al tiempo, para la reacción de polimerización interfacial, con nitrato de plata como oxidante.

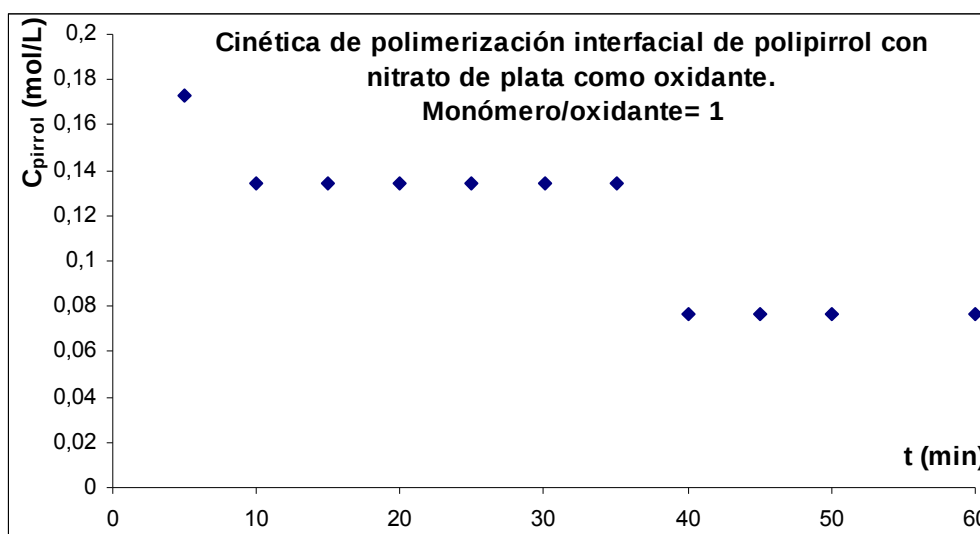


Figura 5- 4: Resultados experimentales de concentración de monómero de pirrol con respecto al tiempo, para la reacción de polimerización interfacial, con nitrato de plata como oxidante.

Los resultados experimentales para el caso en donde se empleó una relación molar de 2 entre monómero y oxidante (figura 5-3), tienen una tendencia muy interesante. En los primeros treinta minutos la reacción procede por difusión, hasta llegar a una concentración en donde se mantiene constante (0.27M). Podría pensarse que la reacción ha terminado, pero cruzando los cincuenta minutos la concentración de monómero de pirrol vuelve a descender. Esto indica que la reacción ocurre en dos etapas: la primera, que ocurre en los primeros minutos, es la reacción directa cuando el espesor, aun no alcanza el máximo (20min. para este caso). Entonces, la difusión ocurre en mayor proporción porque el espesor aun no es muy grande, y grandes cantidades de monómero se están moviendo a la zona de reacción. Para el segundo momento (50min) el fenómeno difusivo toma una contribución importante. Porque aunque la reacción ha procedido durante todo el tiempo, se necesitó esperar algunos minutos para que el monómero se difundiera a través de película de polímero a la zona de reacción. Por eso se observa una tendencia constante y después un cambio brusco. Después de los 60min la concentración se mantuvo constante y no se modificó. Aun cuando se dejó reaccionar durante un tiempo grande (1 día), la concentración no cambió.

En el caso en donde el monómero y el oxidante tenían la misma concentración (figura 5-4), ocurre un fenómeno muy similar, salvo que los tiempos son ahora diferentes. En los primeros 10min se observa el mismo comportamiento, es decir, la transferencia de masa del monómero a la zona de reacción para que la reacción proceda y forme polímero, lo que modifica la concentración de monómero y hace que ésta descienda. Después de este tiempo se mantiene constante hasta mas de los 30min, lo que hace referencia a que la cinética ha tomado una contribución importante, y existe la necesidad de esperar a que se transporte el monómero para que la reacción siga su curso. Después de los 40min no se observó cambio en la concentración, aun cuando fue dejada la reacción por 24h.

Cinética de polimerización interfacial del polipirrol empleando Persulfato de Amonio.

La reacción experimental para este caso se siguió hasta los 5min. porque se observó en pruebas preliminares que su concentración ya no se modificaba después de éste tiempo, además de que la reacción ocurre muy rápido debido a que el valor del coeficiente cinético de reacción para el persulfato de amonio es 4 veces mayor al empleado con nitrato de plata, como lo muestra el comparativo de la tabla 5-3.

Tabla 5- 3: Comparativo de valores de coeficiente cinético de reacción, para los dos oxidantes empleados

Oxidante empleado	Valor de coeficiente cinético de reacción (L/ mol s)
Nitrato de plata	0.1105
Persulfato de amonio	0.452

Las relaciones monómero/oxidante empleadas fueron las mismas que para el caso anterior, y la cinética fue seguida a través de la concentración del monómero por las mismas razones que para el caso anterior, como fueron que: la disolución acuosa en este caso cambia de una tonalidad transparente a un color amarillo muy fuerte, y las mediciones no eran tan precisas.

La determinación de las concentraciones para este caso se realizaron de diferente manera que para el caso anterior, debido a que los tiempos para

tomar las muestras eran muy pequeños. Por lo tanto en éste caso se tomaron las muestras y se depositaron en viales. Dichos resultados experimentales son mostrados en las figuras 5-5 y 5-6.

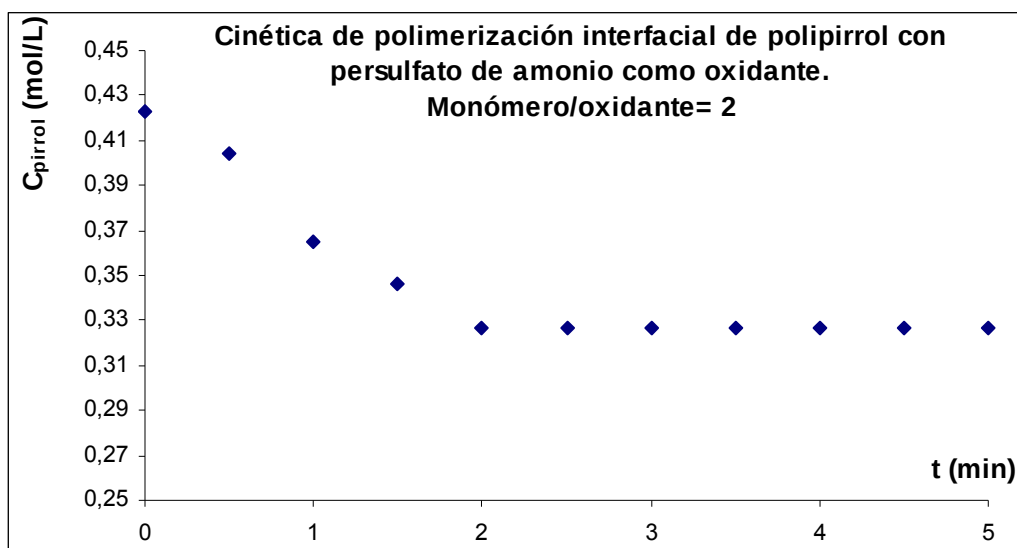


Figura 5- 5: Resultados experimentales de concentración de monómero de pirrol con respecto al tiempo, para la reacción de polimerización interfacial, con persulfato de amonio como oxidante.

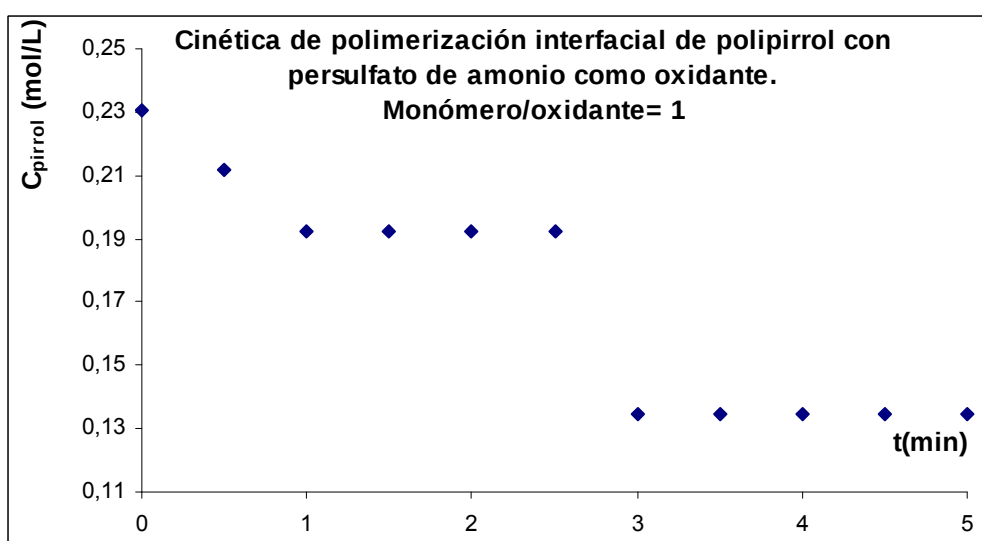


Figura 5- 6: Resultados experimentales de concentración de monómero de pirrol con respecto al tiempo, para la reacción de polimerización interfacial, con persulfato de amonio como oxidante.

Los resultados obtenidos muestran una tendencia muy similar al caso del nitrato de plata, salvo cuando se colocaron 0.4M y 0.2M de monómero y oxidante respectivamente (figura 5-5). En este caso observamos un solo

momento de reacción, lo cual es posible explicar porque sus factores de predominio siempre estuvieron a favor de la cinética, es decir, que para los 2 min iniciales esta reacción consume la mayor cantidad de monómero por reacción, ya que el espesor es muy pequeño. Por lo tanto, para este caso todo el consumo de monómero de la disolución en su mayoría es por reacción.

Para el caso en donde las concentraciones son iguales (figura 5-6) se observa la misma tendencia que para el caso de nitrato de plata solo que con un efecto interesante. En el caso anterior después del segundo cambio de pendiente en la gráfica, se alcanza una la concentración final, la cual se mantenía, pero esto ocurría cerca del tiempo final de reacción. En éste caso, el segundo cambio ocurre un minuto después que del primer cambio y posterior a éste, la concentración se vuelve constante hasta en un tiempo infinito. Este fenómeno se debe a la misma razón que se explicó para el nitrato de plata, ya que al crecer el polímero, el monómero tiende a tener ciertas dificultades para llegar a la zona de reacción, solo que en este caso el cambio es muy rápido porque el espesor no es lo suficientemente grande como para tener retraso suficiente en la reacción, como lo apreciamos con anterioridad además que la cinética está avanzando a pasos agigantados, aunque éste fenómeno no se aprecio cuando empleamos 0.4M porque la concentración superficial es muy alta y por eso la reacción procedió libremente. Esta particularidad de las tendencias experimentales nos hace vislumbrar la necesidad de un estudio mas profundo de esta interesante cinética de reacción a través de otros métodos experimentales que permitan aclarar en mejor medida las interrogantes planteadas.

Observaciones experimentales

Durante el procedimiento experimental se tuvieron ciertas observaciones, que hacen interesante el fenómeno en si, ya que la reacción ocurre en la intercara de dos sustancias. Las observaciones las dividimos en las tablas 5-4 y 5-5 que describen a la solución orgánica, la solución acuosa y el polímero formado.

(*) Esta observación es de vital importancia, ya que comprueba la consideración hecha en un primer momento para la solución del modelo matemático, la cual asume que solo el monómero se difunde a través del polímero. Es por eso que partículas de plata se encuentran sobre la superficie que solo estuvo en contacto con la solución acuosa que contenía disuelto el oxidante. Ello indica que el oxidante no se difundió a través de la película polimérica, porque en caso contrario algunas partículas de plata se presentarían en la otra cara de la película formada (la que estuvo en contacto con la parte orgánica). Esta observación explica que la reacción procede como fue descrito en un principio para nuestro modelo. Es decir, que el monómero de pirrol se difunde a través del polímero y el oxidante reacciona sin difundirse a través de la película y después de la reacción algunas partículas de plata (Ag^0) reducida se quedan en la superficie del polímero.

Tabla 5- 4: Observaciones experimentales para la reacción de polimerización interfacial

	Reacción con nitrato de plata Mono/Oxi=2
Solución Orgánica	La solución permanece transparente durante la reacción, formación de una burbuja de solución acuosa y formación de polímero en la superficie de la burbuja.
Solución Acuosa	La solución modifica su color a un color negro completamente con una formación de una película pequeña de polipirrol en la superficie. Formación de polímero en las paredes del vaso donde la solución acuosa lo mojaba.
Polímero formado	Formación de una película lisa homogénea, sin perturbaciones en su superficie poco flexible; con inclusión de partículas en la superficie que colindo con la solución acuosa (*). Estas partículas estaban uniformemente distribuidas en toda la superficie del polímero, el cual tenía un color negro muy brillante y resplandecía a la luz.

	Reacción con nitrato de plata Mono/Oxi=1
Solución Orgánica	Durante el proceso de reacción no modifíco su color transparente.
Solución Acuosa	Ésta solución modificó su color, a negro completamente, con la aparición de una película de polímero muy fina en su superficie, de un color plata muy brillante, también se formó polímero en las paredes del vaso.
Polímero formado	La película formada de este polímero, no era tan homogénea, y tenía en su superficie gran cantidad de protuberancias, es muy poco flexible y tiene un color negro brillante, con la inclusión de plata (*) en su superficie no uniforme, y éstas partículas también se encontraban con la superficie que todo el tiempo estuvo en contacto con la solución de oxidante.

Tabla 5- 5 Observaciones experimentales para la reacción de polimerización interfacial

Reacción con persulfato de amonio Mono/Oxi=1	
Solución Orgánica	La solución para este caso pasó de ser incolora a una tonalidad ámbar, con formación de burbujas de polímero en el seno del líquido.
Solución Acuosa	Solución incolora con la formación de una película polimérica muy delgada en su superficie, que se puede retirar adhiriéndola a una película de nylon. No modifica su color durante el proceso de reacción.
Polímero formado	Película delgada de polipirrol negro, de color opaco sin brillo a la luz, en su superficie con varias protuberancias. Es más quebradiza al secarse, se adhiere al material donde se secó, y no es muy manipulable.

Reacción con persulfato de amonio Mono/Oxi=2	
Solución Orgánica	La solución permanece incolora en todo momento, solo con pequeñas burbujas de solución de oxidante donde en la superficie de ésta hubo formación de polímero de polipirrol.
Solución Acuosa	La solución toma un color amarillo casi rojizo en toda la solución. En la parte superior de éste aparece una película muy delgada de polipirrol de color negro muy opaco.
Polímero formado	El polipirrol formado fue una membrana completamente negra con ciertas ondulaciones en la superficie y una protuberancia al centro. Cuando una película se dejó en el vaso por varios días los disolventes comenzaron a evaporarse y empezaron a inflar la película, lo que indica que es una película altamente flexible porque su deformación fue muy notable. La película carece de brillo metálico y es considerablemente más delgada que la formada con nitrato de plata.

Capítulo VI

Análisis comparativo teórico vs. experimental

La representación a través de un modelo matemático, de un fenómeno, no tendría un peso suficiente si éste no es comparando a través de la experimentación del fenómeno mismo. Es por eso que la tarea de hacer un análisis comparativo entre el modelo teórico y los resultados experimentales es de vital importancia.

El modelo matemático pretende describir la polimerización interfacial para el polipirrol bajo ciertas condiciones. Por eso se utilizan valores empleados en la experimentación para el modelo y a través de relaciones adicionales, se busca representar lo más cercano posible, las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento.

Para obtener los valores propios del modelo matemático el programa sufrió un ligero cambio, puesto que en los primeros resultados presentados solo se graficaban los resultados y podríamos comparar solo tendencias, pero ante la necesidad de hacer un análisis puntual se extraen los valores numéricos de la solución para la función que representa la concentración del pirrol. El programa es modificado en el último código que expresa la impresión de los resultados en pantalla y que no solo grafique los valores de monómero de pirrol (C(1)).

%Resuelve un sistema de ecuaciones para la polimerización interfacial del pirrol

function [f]=ectesisAg(t,c)

%Constante de proporcionalidad de la reacción

k1=0.1105;

%Ecuaciones cinéticas

*f(1)=-k1*c(1)*c(2);*

*f(2)=-k1*c(1)*c(2);*

*f(3)=(k1/2)*c(1)*c(2);*

f=f';

c(1)

%Fin del programa

El último código nos dice que imprima los valores de concentración de monómero de pirrol (c(1)), para poder compararlos con los experimentales.

Éste es el código empleado para el caso en donde se emplea nitrato de plata, obteniendo los resultados presentados en las figuras 6-1 y 6-2.

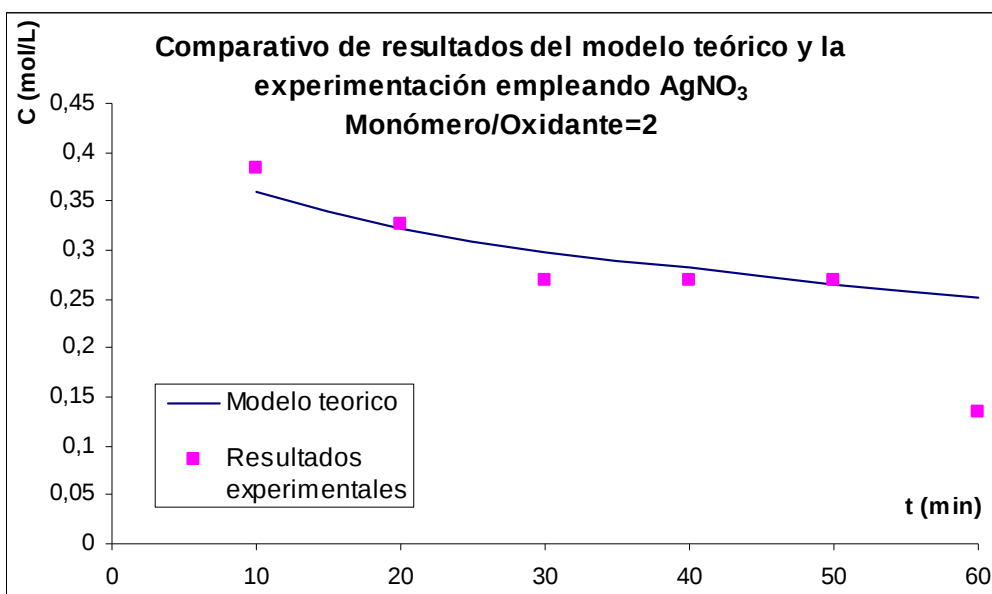


Figura 6- 1: Comparación de datos experimentales y teóricos, resultado del modelo teórico cinético para la polimerización interfacial del pirrol empleando nitrato de plata como oxidante.

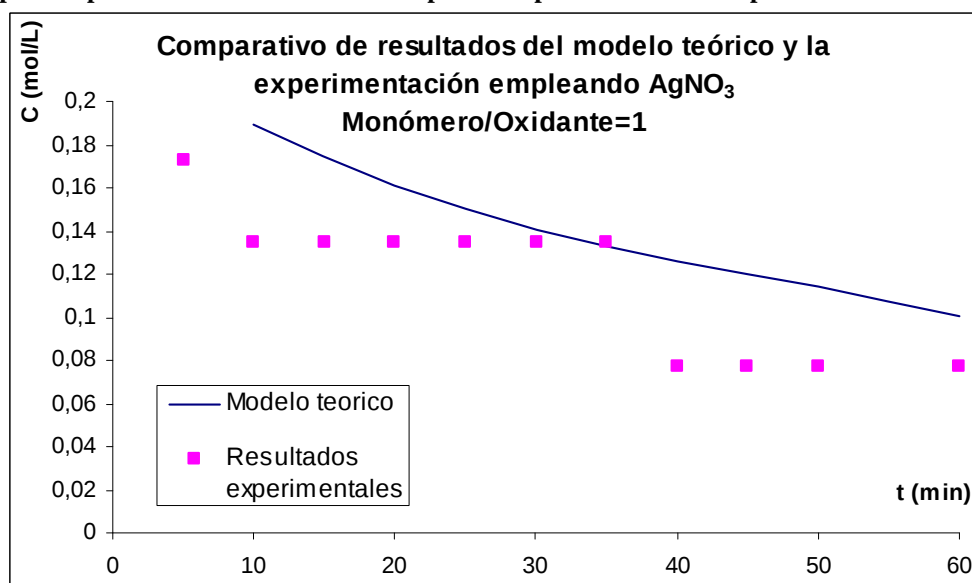


Figura 6- 2: Comparación de datos experimentales y teóricos, resultado del modelo teórico cinético para la polimerización interfacial del pirrol empleando nitrato de plata como oxidante.

La aproximación entre los dos modelos se logra cuando los valores de monómero y de oxidante son de 0.4M y 0.2M (figura 6-1). Esta correlación es cercana porque la concentración de monómero el doble, por lo tanto el tiempo

de espera entre la difusión y la reacción es menor porque la concentración superficial es alta, aunque la concentración final es mucho menor a la que representa el modelo. En los primeros momentos de reacción esta es una muy buena aproximación. La diferencia cuando existe una relación monómero oxidante de uno (figura 6-2), es mucho más notoria, aunque la concentración final es muy parecida solo en éste caso tendríamos una diferencia importante que se solucionaría adicionando algunos parámetros al modelo que ayuden a acercarse a la realidad.

Los valores experimentales comparados con la solución teórica arrojan algunas coincidencias entre sus valores, lo que nos habla que el modelo es funcional, ya que es comprobado con la experimentación y podemos asegurar que nuestro modelo es una aproximación cercana a los valores reales de la experimentación. Las variaciones entre el modelo y la experimentación, radican en los cambios bruscos de concentración de los valores experimentales, a diferencia del modelo matemático que describe una solución de un sistema de ecuaciones, la cual sigue otra tendencia. Esta función tiene la característica de ser suave (sin picos ni valles en su gráfica), es por eso que nos se percata, que la cinética de reacción no es una función suave, el mismo caso observamos para los resultados presentados en las figuras 6-3 y 6-4 donde el oxidante usado fué el persulfato de amonio.

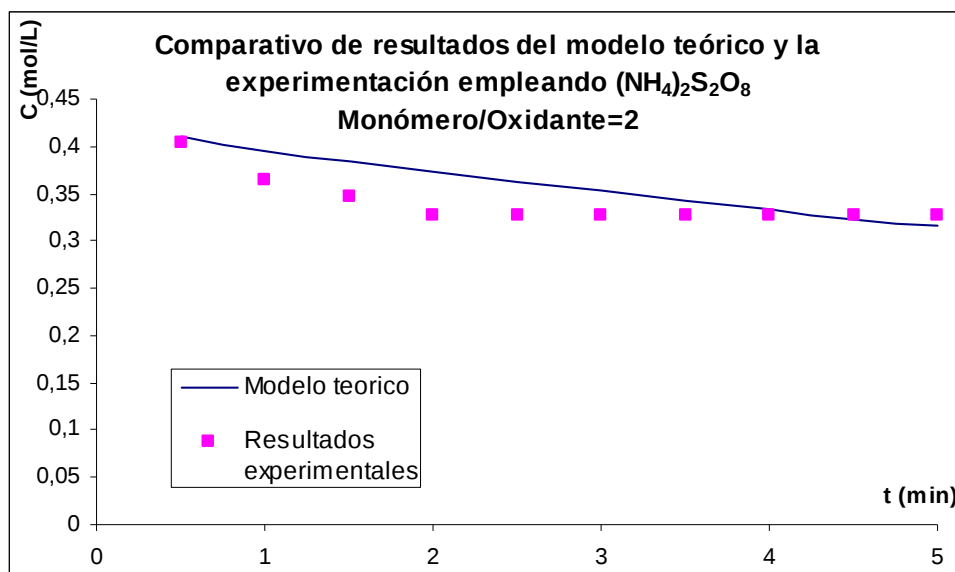


Figura 6- 3: Comparación de datos experimentales y teóricos, resultado del modelo teórico cinético para la polimerización interfacial del pirrol empleando persulfato de amonio como oxidante.

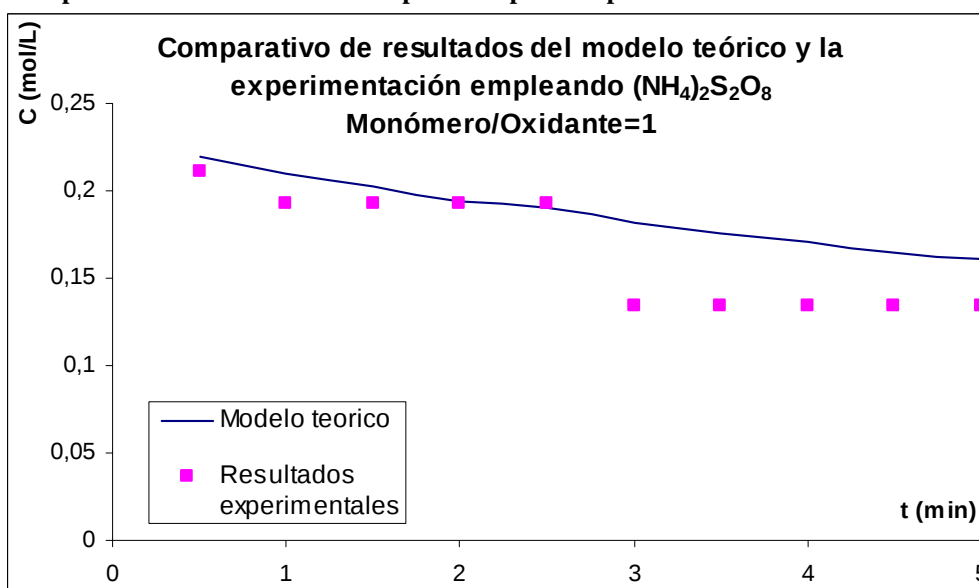


Figura 6- 4: Comparación de datos experimentales y teóricos, resultado del modelo teórico cinético para la polimerización interfacial del pirrol empleando persulfato de amonio como oxidante.

Como observamos para el caso en que se empleo nitrato de plata aquí también la relación que se apega mas al modelo es la de 2 (figura 6-3), porque cuando las concentraciones de monómero y oxidante fueron las mismas (figura 6-4) existe una marcada discrepancia, sobre todo en la segunda mitad de la reacción.

Para tener una visión mas clara de la relación que existe entre los valores del modelo teórico y los valores experimentales, definiremos una función llamada factor de relación, la cual será el cociente del valor teórico y el experimental. Cuando el valor sea cercano a 1 nos dirá que los dos valores son muy cercanos, y entonces tendremos una estrecha relación entre ambos valores. Con el valor del factor de relación analizamos en las figuras 6-5 y 6-6, cual de los oxidantes se apega mas a su modelo teórico y en que relación podemos describir mejor la polimerización interfacial con nuestro modelo matemático.

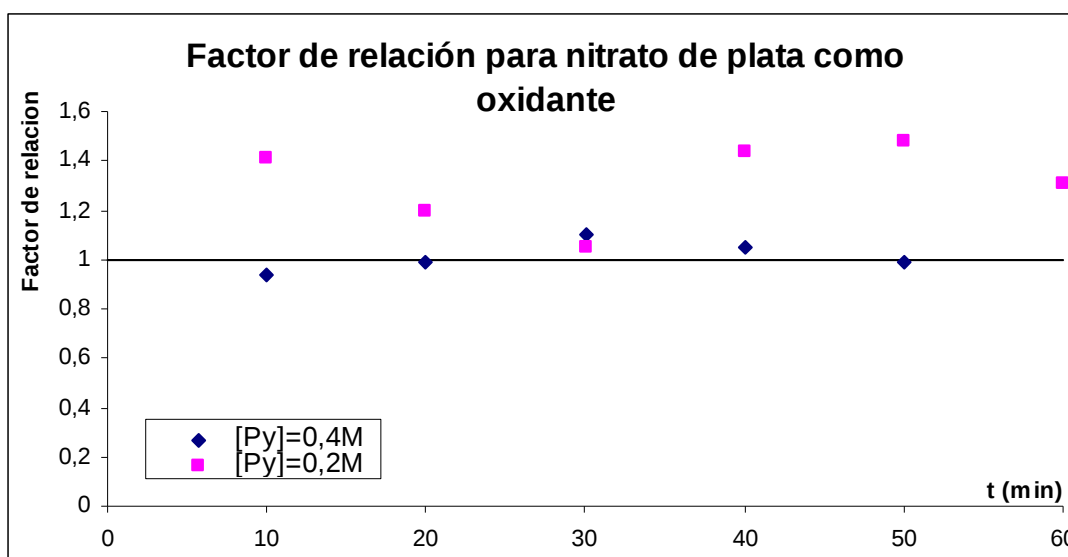


Figura 6- 5: Factor de relación para la reacción de polimerización interfacial empleando nitrato de plata.

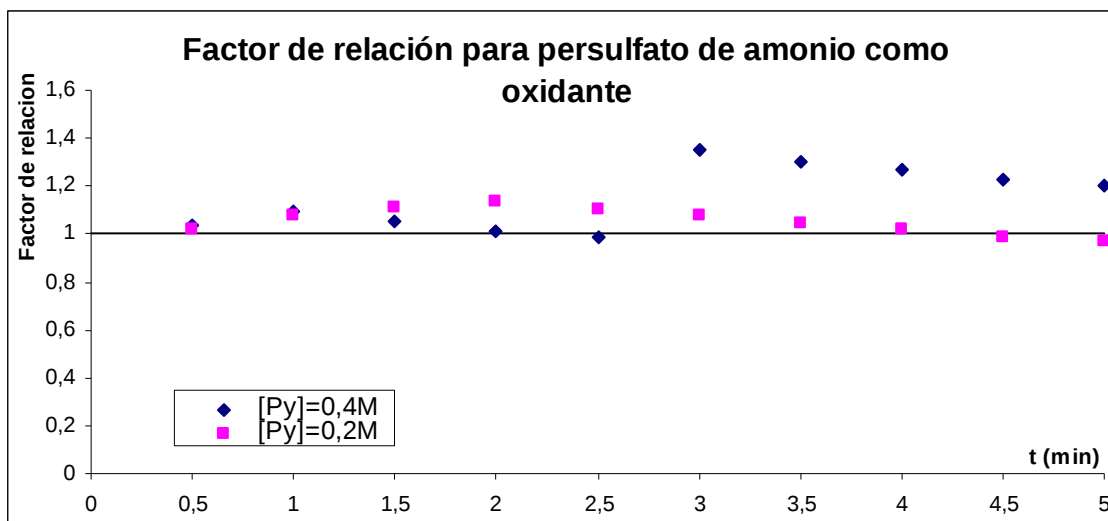


Figura 6- 6: Factor de relación para la reacción de polimerización interfacial empleando nitrato de plata.

Los valores para ambos casos son muy cercanos a 1, por lo que podríamos decir que el acercamiento en el modelo matemático y el experimental es bueno. Para ambos casos existe una tendencia a mantenerse en un valor de factor de relación, lo cual nos dice que el valor mas alejado entre el modelo y la experimentación es bastante aceptable, considerando las diferencias explicadas en el capítulo 5. Un modelo matemático de un fenómeno nuevo del que no se tienen antecedentes, siempre será difícil su desarrollo, pero si se logran resultados como los anteriores, la contribución es muy importante.

Capítulo VII

Ideas finales

- La polimerización interfacial por síntesis química, resultó ser una técnica muy apropiada para la formación de películas delgadas de polímero de polipirrol, lo que resulta en una excelente alternativa como técnica de polimerización, para la producción de membranas.
- El empleo de un modelo matemático de la polimerización interfacial, basado en su mecanismo elemental de reacción, resultó una herramienta muy útil para una descripción mas afondo de la reacción y un acercamiento mucho mayor a la realidad del fenómeno.
- El realizar un primer análisis con datos reportados de la literatura para otros sistemas reaccionantes, nos ayudo a vislumbrar el comportamiento del modelo, logrando obtener una secuencia de pasos de solución general, para problemas de este estilo.
- La determinación del coeficiente cinético de reacción a través de un método experimental con valores de 0.1105 y 0.452 (L/ mol s), para nitrato de plata y persulfato de amonio, resultaron dos valores intermedios entre los reportados anteriormente, y con los cuales se obtiene valores muy cercanos entre la experimentación y los resultados obtenidos a través del modelo teórico. Prueba de ello es que los valores del factor de relación no son muy diferentes de 1.
- Una estimación adecuada del coeficiente de difusión, a través de datos fisicoquímicos del monómero que se difunde y las longitudes del polímero formado, produce un buen resultado, con el cual se pudo modelar el fenómeno de difusión ($9.26 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{min.}$), obteniendo los perfiles propios de dependencia de concentración de monómero en la película de polipirrol, con respecto al tiempo y la posición.
- La bondad mas importante del modelo matemático para la polimerización interfacial del pirrol presentado, es que a través del modelo podemos describir la difusión tomando en cuenta que existe una

dependencia de dos variables con el tiempo; como son el espesor de la película y la concentración del monómero y esta relación de una manera muy sencilla.

- Las películas de polipirrol alcanzaron su máximo espesor durante los primeros minutos de reacción para ambos casos (20 minutos para la reacción empleado nitrato de plata y 4 para la reacción con persulfato de amonio).
- Observando las contribuciones difusiva y de reacción, a través del factor de predominio, mostraron notablemente que la contribución por reacción siempre fue mayor, ya que estos valores siempre fueron menores a 1.
- Los resultados cinéticos experimentales presentan dos modificaciones importantes de concentración en la reacción, después de un tiempo de estabilidad de la concentración, lo cual mostró un comportamiento típico de una reacción que ocurre bajo un mecanismo dado y cómo influye la difusión en la reacción.
- La presencia de partículas de plata en la superficie del polipirrol, que estuvo en contacto con la solución de oxidante, comprueba que la especie que se difunde es el monómero y que la reacción ocurre bajo los parámetros descritos en el mecanismo.
- Se determinó que la mejor relación monómero/oxidante es 2, por el mejor apego al modelo matemático y obtención de películas de mejor calidad.
- La obtención de películas poliméricas de buena morfología, resistencia y propiedades importantes, las cuales se obtuvieron con datos muy cercanos entre el modelo teórico y la experimentación, es una contribución importante con miras a futuro, teniendo en cuenta que a través de estos modelos podemos inferir el comportamiento de nuestra reacción y poder realizar un análisis técnico y económico, conociendo con el modelo: en que tiempo, con que oxidante, que relación monómero/oxidante y que espesor, es el mas adecuado para poder realizar una buena producción de polipirrol a nivel industrial.

Anexo I

Polipirrol con nitrato de plata como oxidante.



Figura AI- 1: Superficie de reacción de la polimerización interfacial del polipirrol para concentraciones de monómero 0.2M y 0.4M

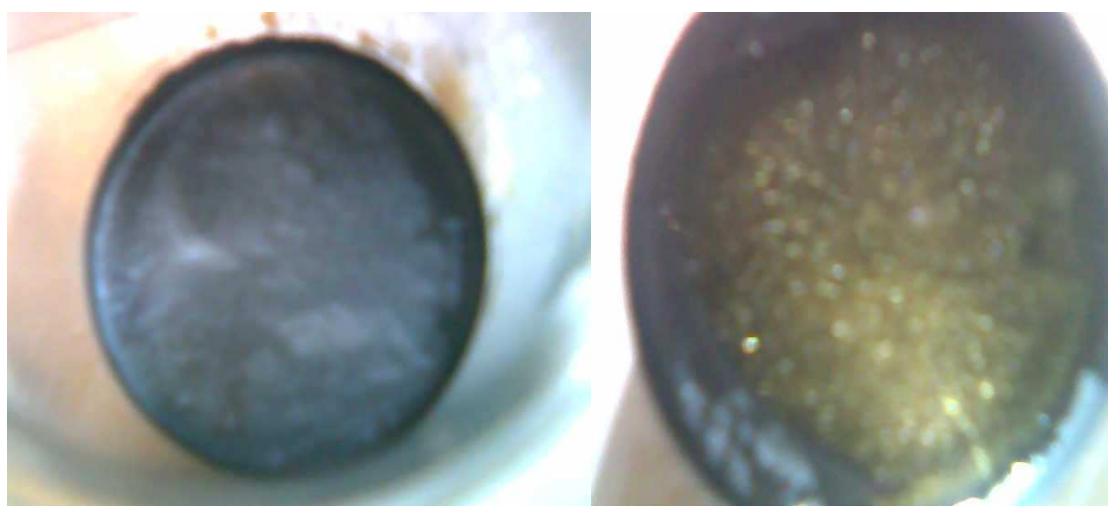


Figura AI- 2: Polimerización interfacial del pirrol, empleando nitrato de plata en un relación monómero/oxidante= 2 y 1 respectivamente



Figura AI- 3: Formación de la intercara de reacción de las dos soluciones inmiscibles para la reacción de pirrol en cloroformo y nitrato de plata en agua. Concentraciones de monómero igual a 0.4M y 0.2M respectivamente



Figura AI- 4: Películas de polipirrol resultantes con relaciones monómero oxidante igual a 2 y 1 respectivamente. Presentación de partículas de plata en la matriz polimérica.

Anexo II

Polipirrol con Persulfato de amonio como oxidante.



Figura AII- 1: Superficie de reacción de la polimerización interfacial del polipirrol para concentraciones de monómero 0.2M y 0.4M



Figura AII- 2: Polimerización interfacial del pirrol, empleando persulfato de amonio en un relación monómero/oxidante= 1 y 2 respectivamente



Figura AII- 3: Formación de la intercara de reacción de las dos soluciones inmiscibles para la reacción de pirrol en cloroformo y Persulfato de amonio en agua. Concentraciones de monómero igual a 0.2M y 0.4M respectivamente



Figura AII- 4: Películas de polipirrol resultantes con relaciones monómero oxidante igual a 1 y 2 respectivamente.

Bibliografía

[1] P.W. Morgan , S.L. Kwolek

Interfacial Polycondensation II: Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces.

Journal Polymer Science, Vol. 40, 299-327 (1959)

[2] V. Enkelmann, G. Wegner

Mechanism of interfacial polycondensation an the direct synthesis of polyamide membranes.

Journal Applied Polymer Science, Vol. 26, 365-372 (1975)

[3] A.G. Mikos, C. Kiparissides.

Skin formation in heterogeneous polymerization reaction.

Journal of Membrane Science. Vol. 59, 205-217 (1991)

[4] S. K. Karode, S. S. Kulkarni, A. K. Suresht and R. A. Mashelka

New insights into kinetics and thermodynamics of interfacial polymerisation.

Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 15, pp. 2649-2663, (1998).

[5] Jiang Ji, Mahesh Mehta

Mathematical model for the formation of thin-films composite hollow fiber and tubular membranes by interfacial polymerization.

Journal of Membrane Science. Vol. 192 41-54 (2001)

[6] V. Freger S. Srebnik

Mathematical Model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films.

Journal Applied Polymer Science. Vol. 88, 1162-1169 (2003)

[7] J. Ji, J. M. Dickson, R. F. Childs, B. E. McCarry†
Mathematical Model for the Formation of Thin-Film Composite Membranes by Interfacial Polymerization: Porous and Dense Films.
Macromolecules. Vol. 33, 624-633 (2000)

[8] Yongfang Li
Effect of anion on the kinetics of electrochemical polymerization of polypyrrol.
Journal of electroanalytical Chemistry. Vol. 433, 181-186. (1997)

[9] Lin-Xia Wang , Xin-Gui Li , Yu-Liang Yang
Preparation, properties and applications of polypyrroles.
Reactive & Functional Polymers Vol. 47, 125–139 (2001)

[10] Yiqing lu, Gaoquan Shi, Chun Li, Yingqiu Liang
Thin Polypyrrole Films Prepared by Chemical Oxidative Polymerization.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 2169–2172 (1998)

[11] Yasuo Kudoh
Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant.
Synthetic Metals, Vol. 79, 17-22 (1996)

[12] H.C. Kang, K.E. Geckeler
Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive.
Polymer. Vol. 41, 6931-6934 (2000)



[13] Panagiotis Dallas, Dimitrios Niarchos, Daniel Vrbancic, Nicholas Boukos, Stane Pejovnik, Christos Trapalis, Dimitrios Petridis

Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites.

Polymer, Vol. 48 2007-2013, (2007)

[14] Toribio Fernández Otero

Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas.

Revista Iberoamericana de Polímeros Vol. 4, (2003)

[15] Ms. Sci. Xuediao Cai

Synthesis and characterization of Pyrrole based adhesion promoter systems on oxide substrates.

Facultad de Matemáticas y Ciencias Naturales.

Universidad Tecnológica de Drese. Disertación para obtener el título de doctorado, Cap.5 105, (2005)

[16] R. M. Acheson

Química Heterocíclica.

Editorial Publicaciones Culturales México 1991

[17] P. Chandrasekhar

Conducting Polymers, Fundamentals and Applications.

Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, (1999)

[18] S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch

Conducting Polymers, Fundamentals and Applications.

Synthetic Metals, Vol. 31, 311 (1989)



[19] Virginia Sáez, Estibaliz Hernáez y Lucio Sanz Angulo
Mecanismos de liberación de fármacos desde materiales polímeros.
Revista Iberoamericana de Polímeros Vol.5 55-70 (2004)

[20] J, Cegarra Sánchez, P. Puente Garrido
Teoría de las velocidades absolutas de la tintura.
Informe de investigación del laboratorio de tintorería de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Tarrasa; para las empresas Sandoz España S.A.E., Rodiaceta Francia y Sandoz Suiza S.A.

[21] Sigma Aldrich
Hojas de seguridad y datos físico químicos.
CAS 7761-88-8
CAS 67-66-3
CAS 56-23-5
CAS 109-97-7