



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma de  
México

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTIMACIÓN DE LOS COEFICIENTES  
DE RAPIDEZ DE ENTRADA Y SALIDA  
EN LA POLIMERIZACIÓN POR  
EMULSIÓN EN EL INTERVALO II:  
ESTIRENO COMO CASO DE EJEMPLO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
MARCOS TURCIO CUEVAS

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. FRANCISCO LÓPEZ-SERRANO RAMOS



2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## Jurado Asignado:

<b>Presidente</b>	Prof. Dr. Francisco López-Serrano Ramos	-----
<b>Vocal</b>	Prof. Dr. Arturo Zentella Dehesa	-----
<b>Secretario</b>	Prof. Dr. Eduardo Vivaldo Lima	-----
<b>1er. Suplente</b>	Prof. Ing. José Luis Zaragoza Gutierrez	-----
<b>2do. Suplente</b>	Prof. Mat. Tonatihu Valdez Hernandez	-----

Tema desarrollado en la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química

Asesor del tema:

Dr. Francisco López-Serrano Ramos -----

Sustentante:

Marcos Turcio Cuevas -----

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de formar parte de ella. Al profesor Francisco López-Serrano por tenerme paciencia y permitirme trabajar con él. A mis profesores José Fernando Barragán, Luis Ángel López Latorre, Alfonso Rangel y Ernest Zeller por sus enseñanzas y apoyo. A mis papás Jesús y Eloisa por permitirme estudiar y darme todo su apoyo y confianza. A mi Abuelo Jesús, mi Abuela Barbara, mi hermano Luis (Topo), a mis prima Quetzalli, a su esposo Arturo y a Leo (Topito) por estar siempre conmigo y ayudarme cuando los necesitaba. A mis amigos en la Facultad de Química Gabriela, Luis y Kemish por acompañarme durante tanto tiempo. Y a todos los demás amigos y compañeros que estuvieron conmigo, perdón por no nombrarlos a todos, pero siempre los recordare con alegría.

*Superar no es más que un medio, y no el fin*  
*Friedrich Nietzsche*

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos generales . . . . .	1
1.2. Aspectos teóricos . . . . .	5
1.3. Sistema 0-1 . . . . .	8
1.4. Sistema Seudomásico . . . . .	10
1.5. Sistema 0-1-2 . . . . .	11
1.6. Problemática . . . . .	13
<b>2. Establecimiento del Problema</b>	<b>16</b>
<b>3. Obtención y Tratamiento de los Datos</b>	<b>17</b>
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>20</b>
4.1. Sistemas Completos . . . . .	20
4.2. Sistemas sin Salida . . . . .	26
4.3. Sistemas con Terminación Bimolecular Instantánea . . . . .	31
4.4. Discusión . . . . .	36
<b>5. Conclusiones y Trabajo futuro</b>	<b>42</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	42
5.2. Trabajo futuro . . . . .	44
<b>A. Solución de los Sistemas 0-1, Seudomásico y 0-1-2</b>	<b>45</b>
A.1. Sistema 0-1 . . . . .	45
A.2. Sistema Seudomásico . . . . .	47
A.3. Sistema 0-1-2 . . . . .	47

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	II
<b>B. Regresión Multivariada</b>	<b>50</b>
B.1. Supuestos en un Regresión Multivariada . . . . .	51
B.2. Regresión por mínimos cuadrados . . . . .	52

Estimación de los coeficientes de rapidez de entrada y salida en la  
polimerización por emulsión en el intervalo II

Símbolo	Dimenciones	Significado
$A$	$s^{-1}$	Parámetro agrupado representado por $\frac{k_p C_p N_p}{n_p^0 N_A}$
ASA	-	Ácido ascórbico
$c$	$s^{-1}$	Parámetro cinético correspondiente a la terminación bimolecular de radicales libres dentro de una partícula
$C_p$	$mol\ dm^{-3}$	Concentración de monómero dentro de las partículas
$d_p$	$nm$	Diámetro de una partícula
$\Delta H_p$	$J\ mol^{-1}$	Entalpía de polimerización
$I$	$mol$	Moles de iniciador
$[I]$	$mol\ dm^{-3}$	Concentración de iniciador



$k$	$s^{-1}$	Parámetro cinético correspondiente a la salida de radicales libres desde las partículas
$k_P$	$dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	Constante cinética de polimerización
$M$	$mol$	Moles de monómero
$[M]$	$mol dm^{-3}$	Concentración de monómero
MBS	-	Metabisulfito de sodio
$n$	-	Número de radicales libres por partícula
$n_P^0$	$mol$	Moles iniciales de monómero
$\bar{n}$	-	Número promedio de radicales libres por partícula
$\bar{n}_{SS}$	-	Número promedio de radicales libres por partícula en estado estacionario

$N_A$	$mol^{-1}$	Número de Avogadro
$N_n$	$dm^{-3}$	Población de partículas que contienen n radicales libres
$N_P$	$dm^{-3}$	Número total de partículas
$N_0$	$dm^{-3}$	Número de partículas con cero radicales libres
$N_1$	$dm^{-3}$	Número de partículas con un radical libre
$N_2$	$dm^{-3}$	Número de partículas con dos radicales libres
$N_2^*$	-	Número normalizado de partículas con dos radicales libres
$Q_r$	$W$	Calor de reacción
$[R]$	$mol\ dm^{-3}$	Concentración de radicales libres

$\rho$	$s^{-1}$	Parámetro cinético correspondiente a la entrada de radicales libres hacia las partículas
SFS	-	Formaldehído sulfoxilato de sodio
$t$	$s$	Tiempo
TBHP	-	Hidroperoxido de tert-butilo
$x$	-	Conversión de la reacción

# Capítulo 1

## Introducción

---

En este capítulo se dan nociones básicas sobre la polimerización en emulsión y el porqué resulta necesario continuar el estudio de los mecanismos que la gobiernan, también se explica brevemente la ecuación de rapidez de reacción y cómo se escribe ésta para el caso concreto de polimerización en emulsión. Finalmente se describen los tres modelos cinéticos más empleados para el estudio de la reacción de polimerización en emulsión así como las ecuaciones resultantes de cada uno de éstos.

---

### 1.1. Aspectos generales

La polimerización en emulsión por radicales libres es un proceso que, de manera simple, requiere de agua, monómero insoluble en agua, iniciador soluble en agua y surfactante, aunque existen casos donde este último no es usado (De Bruyn et al., 2003, 4411-4420; Lamb et al., 2005, 7874-7895); por la gran versatilidad de los productos que pueden obtenerse mediante este proceso su uso a nivel industrial es bastante amplio, de aquí que se requiera un mejor entendimiento de él no solo de manera práctica sino también teórica.

En la industria se utilizan principalmente procesos de producción continuos y semicontinuos, pero, para el estudio de la reacción en sí (mecanismo y cinética) y desarrollo de nuevos productos, los procesos por lotes son los predilectos a nivel laboratorio por requerir menos reactivos y ser más sencillos de controlar (Chern, 2006, 443-486).

La reacción consta de tres intervalos a lo largo de su evolución como puede verse en la figura 1.1, a saber: intervalo I, donde ocurre la formación de partículas (nucleación) dentro de las cuales se lleva a cabo el resto de la reacción; intervalo II, la nucleación ha terminado y la reacción dentro de las partículas es alimentada y estabilizada por las gotas de monómero dispersas en la fase acuosa; e intervalo III, éste comienza cuando no hay más gotas de monómero dispersas en la fase acuosa y la reacción continúa solo con el monómero dentro de las propias partículas.

Existen varias teorías que pretenden explicar como ocurre la nucleación en el intervalo I, principalmente teorías de nucleación micelar y homogénea (Nomura et al., 2005, 1-128; Chern, 2006, 443-486; Dong, 2008, 354-359); ambas teorías describen de manera aceptable la reacción de polimerización en emulsión y no hay información suficiente para discernir de manera determinante cual de estos mecanismos predomina en el proceso global de nucleación, aunque se sabe que depende de las concentraciones de las materias primas (por ejemplo surfactante e iniciador (Hawket et al., 1980; Chern y

Yu, 2004)).

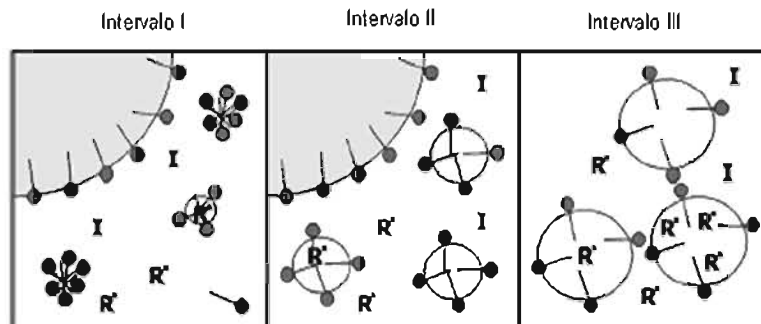


Figura 1.1: Representación de los tres intervalos de la polimerización en emulsión por radicales libres, se presenta el iniciador (I), los radicales ( $R'$ ) las moléculas de surfactante ( $-o$ ) y las partículas de látex estabilizadas (Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991).

El proceso de nucleación resulta ser muy complejo por lo que desarrollar experimentos que permitan estudiarlo requiere de un gran conocimiento de los fenómenos que lo gobiernan así como la implementación de una serie de técnicas analíticas con el fin de desarrollar teorías bastante particulares (Fang et al., 2002, 1385-1390; Capek, 2002, 77-162; De Bruyn et al., 2003, 4411-4420; Chern, 2006, 443-486); es por esto que, aunque el intervalo I es determinante para el resto de la reacción (la longitud de cadena promedio y la distribución de pesos moleculares dependen del número de partículas ( $N_P$ ) que se forman y el tamaño de éstas ( $d_P$ ) (Lamb et al., 2005, 7876-7895; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991)), la información que puedan aportar los experimentos ab initio se ve limitada a la confiabilidad de los resultados que las técnicas comunes de monitoreo de la reacción (dilatometría y calorimetría por mencionar algunas). En contraste, estas técnicas brindan

datos muy confiables sobre los intervalos II y III, por esta razón resulta más sencillo analizar estos intervalos y usar la información para generar teorías que después pueden ser complementadas con estudios específicos sobre la nucleación.

También se sabe que la rapidez de reacción depende del número de partículas por unidad de volumen ( $N_P$ ), el tamaño de partícula ( $d_P$ ) y la concentración de iniciador ( $[I]$ ); en experimentos realizados ab initio se puede observar que tanto  $N_P$  como  $d_P$  dependen de  $[I]$  (Capek, 2002, 77-162; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991), esto evita que se pueda estudiar de manera adecuada la relación de cada una de estas variables con la rapidez de la reacción por lo que debe elegirse una forma de controlar éstas para llevar acabo experimentos confiables cinéticamente. Este problema se resuelve fácilmente añadiendo “semillas” al sistema.

Las semillas son pequeñas partículas de polímero previamente sintetizadas (ver la figura 1.2) que actúan como núcleos de reacción evitando así la nucleación; al agregar semillas no solo se controla la cantidad de partículas en el sistema, también el tamaño de éstas y como la concentración de iniciador se puede manejar a voluntad se cumple todo lo necesario para poder desarrollar experimentos confiables para la determinación de parámetros cinéticos de la reacción.

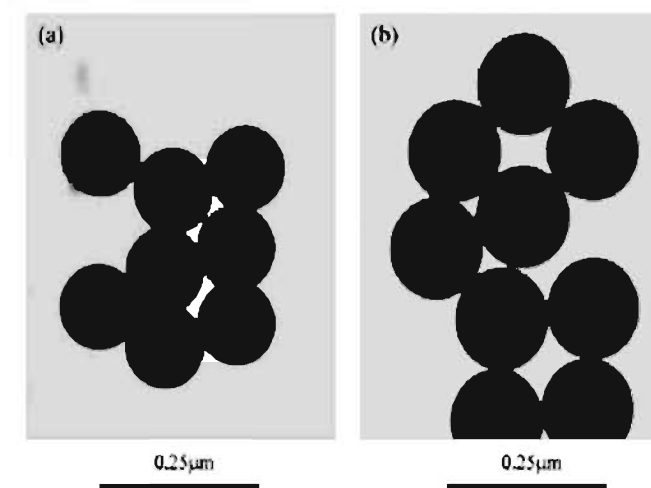


Figura 1.2: Vista típica de las semillas antes de ser agregadas a la reacción (a) y después de la polimerización (b), puede notarse el incremento en el tamaño de las partículas ( $d_P$ ) como consecuencia de la reacción (Fang et al., 2003, 1385-1390).

## 1.2. Aspectos teóricos

Una vez concluido el proceso de nucleación (o formadas las semillas), el número de partículas de látex permanece constante hasta el final de la reacción y éstas crecen por propagación en presencia de gotas de monómero dispersas en la fase acuosa. La difusión de monómero desde las gotas hacia las partículas puede considerarse instantánea de manera que la concentración de monómero dentro de las partículas es relativamente constante (intervalo II) (Lamb et al., 2005, 7874-7895; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991), el escenario cinético en este momento está determinado por los eventos de ganancia y pérdida de radicales por parte de las partículas, a saber: entrada de radicales a las partículas, salida de radicales desde las partículas y ter-



minación bimolecular de dos radicales dentro de una partícula (ver la figura 1.3) (Chern, 2006, 443-486; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991).

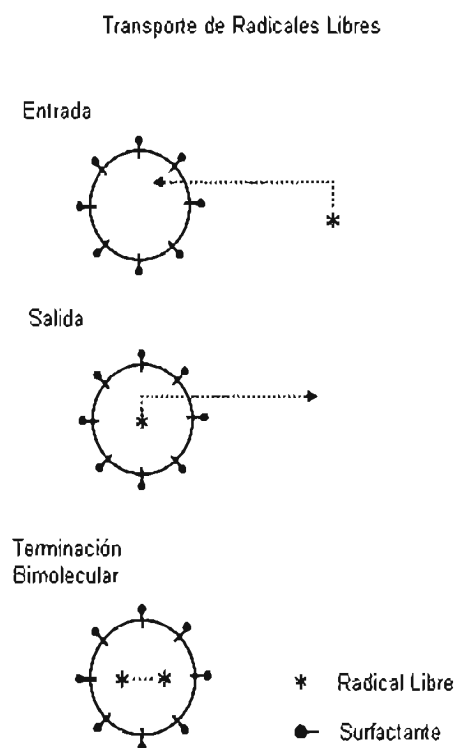


Figura 1.3: Representación del transporte de radicales entre la fase acuosa y las partículas, se entiende que en el proceso de entrada (salida) los radicales dispersos en la fase acuosa (en las partículas) entran a (salen de) las partículas por mecanismos difusivos; mientras que, en la terminación bimolecular, dos radicales libres se encuentran dentro de una partícula y reaccionan entre sí (Chern, 2006, 443-486).

La rapidez de polimerización se define como:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][R] \quad (1.1)$$

que es la rapidez de consumo de monómero; para el caso específico de emulsión el lado derecho de la ecuación se refiere a lo ocurrido dentro de las partículas por lo que la concentración de monómero ( $[M]$ ) es sustituido por la concentración de monómero dentro de las partículas ( $C_P$ ) y la concentración de radicales libres ( $[R]$ ) se escribe como  $\frac{N_P}{N_A} \bar{n}$ , mientras que el lado izquierdo se refiere a la reacción global y puede expresarse en términos de conversión quedando:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_P C_P N_P}{n_P^0 N_A} \bar{n} = A \bar{n} \quad (1.2)$$

donde  $k_P$  es la constante de polimerización,  $n_P^0$  son las moles iniciales del monómero,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $N_P$  es el número de partículas por unidad de volumen,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales libres por partícula y  $A$  es la agrupación de los parámetros señalados que, tentativamente, permanecen constantes a lo largo del intervalo II; para poder resolver esta ecuación resulta necesario conocer la dependencia de  $\bar{n}$  sobre  $t$ .

En 1948 Smith y Ewart presentaron un balance en el tiempo de la población de partículas que contienen  $n$  radicales libres:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho(N_{n-1} - N_n) + k((n+1)N_{n+1} - nN_n) + c((n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n-1)N_n) \quad (1.3)$$

Aquí se denota como  $N_n$  al número de partículas que contienen  $n$  radicales libres y  $\rho$ ,  $k$  y  $c$  representan los coeficientes de rapidez de entrada, salida y terminación bimolecular de radicales libres, respectivamente.

Entonces  $\bar{n}$  puede calcularse como:

$$\bar{n} = \frac{\sum nN_n}{\sum N_n} = \frac{\sum nN_n}{N_p} \quad (1.4)$$

Esta ecuación es obtenida bajo las suposiciones de que no existe nucleación a lo largo del intervalo II y que la distribución de tamaños de partícula es primordialmente monodispersa; aunque muy popular, ésta resulta tener grandes limitaciones (principalmente por la simplicidad del coeficiente de terminación bimolecular ( $c$ )) y de manera general no es válida, pero existe una serie de suposiciones que, aun cuando también tienen limitaciones, cubren todos los casos de interés en polimerización por emulsión (Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991), las más conocidas son el sistema 0-1, el sistema seudomásico y el sistema 0-1-2.

### 1.3. Sistema 0-1

Una primera suposición se basa en que la terminación bimolecular dentro de las partículas es muy rápida ( $c \gg k, \rho$ ) y por lo tanto solo pueden existir un ó ningún radical dentro de cada partícula en cualquier momento ( $n$  en la ecuación 1.3). Esta suposición es conocida como sistema 1-0 y al aplicarla al balance de partículas (ecuación 1.3) y al número promedio de radicales libres por partícula (ecuación 1.4) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{dN_0}{dt} = \rho(N_1 - N_0) + kN_1; \quad N_0(0) = N_T \quad (1.5)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_0 - N_1) - kN_1; \quad N_1(0) = 0 \quad (1.6)$$

$$\bar{n} = \frac{N_1}{N_P} \quad (1.7)$$

donde  $N_0$  y  $N_1$  representan la población de partículas que contienen cero y un radical libre en cualquier momento, respectivamente.

Estas ecuaciones también pueden ser obtenidas de manera intuitiva; por ejemplo, en la ecuación 1.5 hay que notar que el término de la derivada en el lado izquierdo representa como varía la cantidad de partículas que contienen cero radicales, mientras que, en lado derecho, los términos con signo positivo representan la ganancia de una partícula con cero radicales y los términos con signo negativo la pérdida de una partícula con cero radicales; sabiendo que  $\rho$  representa la entrada de un radical a una partícula, que  $k$  representa la salida de un radical desde una partícula y que solo puede haber uno ó ningún radical dentro de cada partícula, entonces, en el lado derecho de la ecuación se puede leer que se gana una partícula con cero radicales si un radical entra a una partícula que ya contiene un radical puesto que ambos se eliminan, se pierde una partícula con cero radicales si entra un radical a una partícula con cero radicales puesto que esta se convierte en una partícula con un radical y, finalmente, se gana una partícula con cero radicales cuando de una partícula que contiene un radical, éste sale de ella.

La ecuación 1.6 puede ser deducida de manera análoga; por otro lado la ecuación 1.7 se puede deducir sabiendo que el número promedio de radicales libres por partícula ( $\bar{n}$ ) es la cantidad de radicales libres dentro de las partículas entre el número total de éstas ( $N_p$ ) y como solo puede haber cero ó un radical dentro de cada partícula, entonces el número de radicales libres dentro de las partículas es igual al número de partículas que contienen un radical libre.

Este sistema de ecuaciones puede ser resuelto junto con la ecuación 1.2 para obtener la dependencia de la conversión con el tiempo (la solución analítica puede ser consultada en el apéndice A.1); esta suposición es aplicable solo si el número promedio de radicales libres por partícula ( $\bar{n}$ ) es menor a  $\frac{1}{2}$  (Gilbert, 1995; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991) puesto que si es utilizada para  $\bar{n} \geq \frac{1}{2}$  los parámetros  $\rho$  y  $k$  se vuelven negativos (Hawkett et al., 1980, 1323-1343).

## 1.4. Sistema Seudomásico

El comportamiento de una reacción en emulsión puede considerarse seudomásico cuando el número promedio de radicales libres por partícula es lo suficientemente alto ( $\bar{n} > \frac{1}{2}$ ) como para que la cinética de la reacción sea semejante a la de un sistema másico, esto es, el hecho de que las partículas se encuentren dispersas en un medio acuoso no tiene efecto alguno sobre la reacción por lo que los eventos que afectan de manera significativa el destino

de los radicales libres son los eventos son la entrada de éstos a las partículas y la terminación bimolecular, esto deriva en sistemas donde  $k \approx 0$  (Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991).

La ecuación que describe la dependencia de  $\bar{n}$  sobre  $t$  para un sistemaseudomásico es (Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991):

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho - k\bar{n} - 2c\bar{n}^2; \quad \bar{n}(0) = 0 \quad (1.8)$$

Existe una simplificación de esta ecuación conocida como sistemaseudomásico sin salida y supone que, debido a que  $k$  muy pequeña en comparación con  $\rho$  y  $c$ , puede considerarse que ningún radical que haya entrado en una partícula sale de ésta (Lamb et al., 2005, 7874-7895). Esta última suposición permite que puedan considerarse como pseudomásicos sistemas en los cuales  $\bar{n} \leq \frac{1}{2}$  siempre y cuando pueda suponerse que una vez que un radical ha entrado en una partícula sus únicas opciones son propagarse dentro de ella o terminar con otro radical libre dentro de la partícula.

La solución analítica a la ecuación 1.8 se encuentra en el apéndice A.2.

## 1.5. Sistema 0-1-2

Semejante a lo que se mencionó anteriormente para el sistema 0-1, el sistema 0-1-2 supone que las partículas pueden contener cero, uno ó dos radicales libres en cualquier momento, las ecuaciones que deberían describirlo

corresponden a evaluar la ecuación 1.3 cuando  $n$  toma los valores de 0, 1 y 2, cualquier otro valor será cero pero el sistema de ecuaciones resultante no describe la población de partículas para el sistema 0-1-2 de manera adecuada y una deducción intuitiva, semejante a la descrita en el sistema 0-1, resulta muy compleja por lo que las ecuaciones correspondientes fueron obtenidas de la literatura (Vale y McKenna, 2006, 643-654).

$$\frac{dN_0}{dt} = -\rho N_0 + kN_1 + 2cN_2; \quad N_0(0) = N_T \quad (1.9)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_0 - (\rho + k)N_1 + (\rho + 2k)N_2; \quad N_1(0) = 0 \quad (1.10)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho N_1 - (\rho + 2k + 2c)N_2; \quad N_2(0) = 0 \quad (1.11)$$

La dependencia de  $\bar{n}$  con el tiempo está dada por siguiente sistema:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho - k\bar{n} - 2(2c + \rho)N_2^*; \quad \bar{n}(0) = 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{dN_2^*}{dt} = \rho\bar{n} - (3\rho + 2(k + c))N_2^*; \quad N_2^*(0) = 0 \quad (1.13)$$

donde  $N_2^*$  representa el número normalizado de partículas que contienen dos radicales libres. En el apéndice A.3 se encuentra la solución analítica a este sistema.

Este sistema tiene la ventaja de no despreciar ningún parámetro como lo hace el sistema 0-1 y tampoco ignora el efecto de la confinación en las

partículas como el seudomáscico pero la obtención de los parámetros puede resultar más compleja que en los dos sistemas anteriores (Vale y McKenna, 2007, 643-654).

## 1.6. Problemática

La determinación de los parámetros cinéticos en el caso de una reacción de polimerización en emulsión no es tan trivial como podría parecer; aún cuando los modelos parezcan definidos hace falta conocer una serie de parámetros con la mayor precisión posible (por ejemplo  $k_p$  y  $N_p$ ) puesto que, independientemente del modelo a usar, los resultados se ven muy afectados por pequeñas variaciones en ellos (Zirkzee et al., 1996, 441-449) y además desarrollar algoritmos que ajusten los datos experimentales a dichos modelos y a su vez permitan determinar los parámetros sin ambigüedad (López-Serrano, 2007, 2455-2465).

Cuando se trata específicamente de homopolimerización con semillas es más común encontrar datos de estireno, estos pueden presentarse como datos de conversión contra tiempo o como curvas de calorimetría (Lamb et al., 2005, 7874-7895).

En el caso de conversión contra tiempo los datos son presentados como puntos discretos; por otro lado, las curvas calorimétricas presentan un seguimiento de la rapidez de reacción en tiempo real lo que permite obtener



una mayor cantidad de puntos experimentales lo que, con fines estadísticos, resulta ser ventajoso; estas curvas son el resultado de la medición del calor de reacción y se relacionan con la rapidez de reacción, por esta razón son de gran utilidad en el análisis cinético.

Los datos que pueden obtenerse de experimentos calorimétricos resultan tener más información sobre el comportamiento cinético de la reacción (Lamb et al., 2005, 285-294) que los de conversión contra tiempo, pero las curvas calorimétricas no son suaves por lo que deben usarse funciones que eliminen el ruido de éstas; con este fin pueden usarse el método integral, el método diferencial ó el método integrodiferencial (López-Serrano et al., 2007, 2455-2465).

El método integral consiste en resolver las ecuaciones que describan el comportamiento de los datos experimentales con una regresión, es decir integrando. El método diferencial consiste en obtener la derivada de los datos experimentales, a esta derivada se le conoce como rapidez, la cual es comparada con una ecuación de rapidez planteada. Finalmente, el método integrodiferencial plantea un sistema de ecuaciones a partir de la ecuación de balance y sus derivadas, el número necesario de derivadas es igual al número de parámetros que se desean conocer menos una y éstas deben ser linealmente independientes; para resolver dicho sistema se hace una regresión de los datos experimentales con una función arbitraria que debe tener tantas derivadas linealmente independientes como el sistema de la ecuación de bal-

ance necesite y describir los datos de manera adecuada; éstas son sustituidas en el sistema original para obtener así los parámetros buscados (López, 2007, 33-39; Velasco, 2008, 33-42; Horta, 2009).

## Capítulo 2

# Establecimiento del Problema

---

Aquí se presentan los problemas que serán abordados en este trabajo, el alcance del mismo y las herramientas utilizadas.

---

Dados los sistemas pseudomónico (ecuación 1.8) y 0-1-2 (ecuaciones 1.12 y 1.13) y datos de  $\frac{dx}{dt}$  contra tiempo por calorimetría en este trabajo se pretende estimar con unicidad los parámetros necesarios (entrada, salida y terminación bimolecular de radicales) haciendo uso del método integral, y con base en los resultados obtenidos, intentar discernir cual de los modelos analizados describe de manera adecuada el comportamiento cinético de la reacción, cuestión que normalmente no es tomada en cuenta en gran parte de las publicaciones (López-Serrano et al., 2004, 2246-5-2256). Para lograr esto se utilizan los datos experimentales de calorimetría reportados en la literatura (Lamb et al., 2005, 7874-7895) así como software especializado para la recuperación de datos (GetData v2.21 © 2002-2005 S. Fedorov) y el procesamiento de los mismos (Scientist, ® MicroMath Scientific Software, Inc.)

## Capítulo 3

# Obtención y Tratamiento de los Datos

---

En esta sección se presentan los datos y las condiciones a las cuales fueron obtenidos por el autor del artículo fuente, también se muestra como fueron recuperados y las herramientas computacionales utilizadas para este estudio.

---

Como se mencionó anteriormente los datos experimentales fueron tomados de la literatura (Lamb et al., 2005, 7874-7895), el monómero usado fue estireno a 323 K sin surfactante, el mecanismo de iniciación fue redox usando como oxidante hidropéroxido de tert-butilo (TBHP) y como reductores ácido ascórbico (ASA), formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS) y metabisulfito de sodio (MBS), estos últimos fueron alimentados durante la reacción a tres razones distintas ( $3.5 \times 10^{-6}$ ,  $1.8 \times 10^{-6}$  y  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) durante 10min. Los datos resultantes fueron presentados como series de curvas calorimétricas (ver la figura 3.1); a partir de éstas, y con ayuda de software especializado (GetData v2.21 © 2002-2005 S. Fedorov y Scientist, ® Micro-Math Scientific Software, Inc.):

1. Se recuperaron los datos correspondientes al periodo de alimentación de iniciador en forma de valores discretos de calor contra tiempo y éstos a su vez fueron convertidos a rapidez de reacción contra tiempo usando la siguiente relación:

$$Q_r = \Delta H_P n_P^0 \frac{dx}{dt} \quad (3.1)$$

donde  $Q_r$  es el calor de reacción,  $\Delta H_P$  es la entalpía de polimerización y  $n_P^0$  son las moles iniciales de monómero, respectivamente.

2. Se ajustaron los parámetros del sistemas seudomásico y el sistema 0-1-2 a estos datos para obtener los coeficientes cinéticos para cada sistema respectivamente (Tanto el método de regresión como las fórmulas para calcular las desviaciones estándar se encuentran en el apéndice **B** (Phatak et al., 2002, 245-253; Ferkri y Ruiz-Ganzen, 2006, 1741-1747)).

Los datos correspondientes a las reacción que usan MBS como reductor (Fig. 3.1c) no fueron usados debido al comportamiento anormal que presentan, el cual hace que su uso con fines cinéticos no resulte confiable (Lamb et al., 2005, 7874-7895).

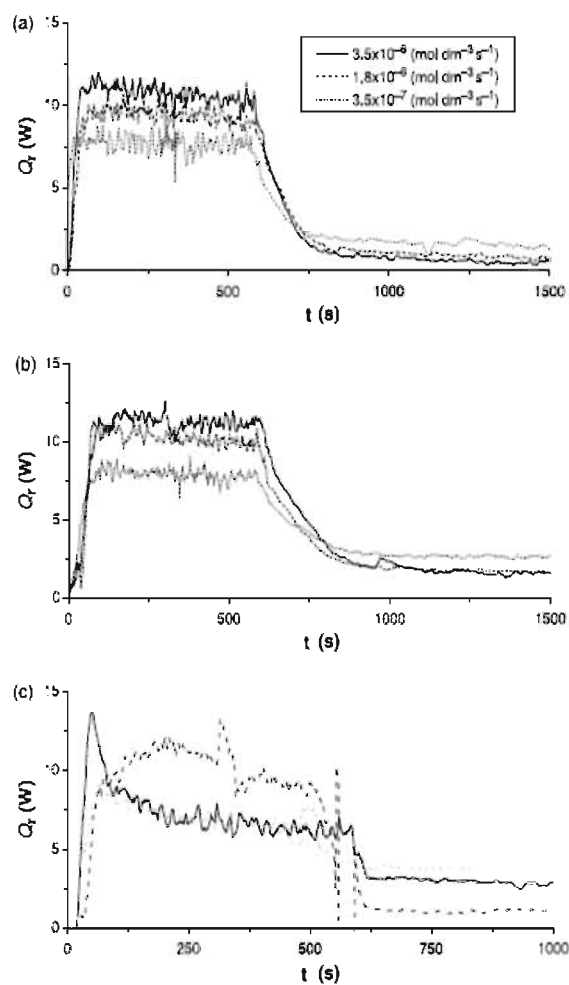


Figura 3.1: Curvas calorimétricas obtenidas de la literatura (Lamb et al., 2005, 7874-7895), correspondientes a las reacciones que usan (a) ASA, (b) SFS y (c) MBS como reductores, las razones de alimentación de estos se especifican en el recuadro superior.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

---

Este capítulo compila los resultados obtenidos en tres diferentes ajustes por cada modelo, en el primer ajuste se intentó calcular los coeficientes de rapidez de entrada ( $\rho$ ) salida ( $k$ ) y terminación bimolecular ( $c$ ) de manera independiente, para el segundo ajuste se supuso que una vez que los radicales entran a una partícula ya no salen de ella ( $k = 0$ ) y en el tercer ajuste se supuso que la terminación bimolecular es instantánea ( $c = 0$ ); los resultados obtenidos bajo estas tres suposiciones son discutidos al final.

---

### 4.1. Sistemas Completos

Los parámetros obtenidos como resultado de la integración de las ecuaciones 1.8 (sistema seudomásico), 1.12 y 1.13 (sistema 0-1-2) se presentan en las tablas 4.1 y 4.2 respectivamente.

Con respecto a los resultados obtenidos con el sistema seudomásico (tabla 4.1) y el sistema 0-1-2 (tabla 4.2) se puede decir que el parámetro de rapidez

Tabla 4.1: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistemaseudomásico para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

Seudomásico						
Iniciador	ASA			SFS		
$mol\ dm^{-3}$ $s^{-1}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.02865</b> (0.00253)	<b>0.02819</b> (-)	<b>0.10918</b> (0.00801)	<b>0.01775</b> (-)	<b>0.01742</b> (-)	<b>0.02065</b> (0.00127)
$k\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>7E - 21</b> (1E - 21)	<b>7E - 21</b> (-)	<b>8E - 6</b> (2E - 4)	<b>7E - 21</b> (-)	<b>7E - 21</b> (-)	<b>5E - 36</b> (1E - 36)
$c\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.00737</b> (0.00072)	<b>0.00918</b> (-)	<b>0.05530</b> (0.00420)	<b>0.00405</b> (-)	<b>0.00488</b> (-)	<b>0.00996</b> (0.00068)

de salida ( $k$ ) es despreciable en todos los casos mientras que los parámetros de rapidez de entrada ( $\rho$ ) y terminación bimolecular ( $c$ ) se mantienen en un orden de magnitud de  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$ , respectivamente (excepto la reacción iniciada con ASA  $3.5 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$  como reductor que presenta una  $\rho$  con orden de magnitud de  $10^{-1}$  en ambos casos), siendo estos eventos los determinantes en las reacciones.

Las figuras 4.1 y 4.2 presentan los ajustes obtenidos usando el sistemaseudomásico para las reacciones que usan como reductor ASA y SFS, respectivamente, mientras que las figuras 4.3 y 4.4 son los ajustes logrados con el sistema 0-1-2 para las reacciones iniciadas respectivamente con ASA y SFS como reductores; se puede ver que tanto el sistemaseudomásico como el sistema 0-1-2 presentan ajustes semejantes en todas las reacciones y las



Tabla 4.2: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistema 0-1-2 para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

0-1-2						
Iniciador	ASA			SFS		
$mol\ dm^{-3}$ $s^{-1}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.05873</b> (0.00538)	<b>0.03003</b> (-)	<b>0.10620</b> (0.00866)	<b>0.01934</b> (0.00079)	<b>0.01881</b> (-)	<b>0.02066</b> (0.00134)
$k\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>3E - 51</b> (4E - 51)	<b>7E - 28</b> (-)	<b>1E - 12</b> (1E - 9)	<b>1E - 12</b> (3E - 10)	<b>7E - 2</b> (-)	<b>3E - 51</b> (1E - 51)
$c\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.00477</b> (0.00093)	<b>0.00528</b> (-)	<b>0.05425</b> (0.00490)	<b>0.00017</b> (0.00012)	<b>0.00184</b> (-)	<b>0.00994</b> (0.00084)

desviaciones estándar obtenidas (tablas 4.1 y 4.2) son, en la mayoría de los casos, menores al 10% del parámetro respectivo (las desviaciones estándar obtenidas para  $c$  con el sistema 0-1-2 son superiores al 10% del valor del parámetro para las reacciones con rapidez de alimentación de reductor de  $3.5 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ ); sin embargo, no fue posible obtener desviaciones estándar con el sistema pseudomáscico para las reacciones iniciadas con ASA  $1.8 \times 10^{-6}$ , SFS  $3.5 \times 10^{-6}$  y SFS  $1.8 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ , y con el sistema 0-1-2 para las reacciones iniciadas con ASA  $1.8 \times 10^{-6}$  y SFS  $1.8 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$ .

También es importante señalar que las tendencias obtenidas para  $\rho$  en ambos casos no concuerdan con lo observado anteriormente (Hawkett et al., 1980, 1323-1343) donde el valor dicho parámetro aumenta al incrementar

la concentración de iniciador. En las tablas 4.1 y 4.2 puede verse que, tanto en el sistema seudomásico como el sistema 0-1-2,  $\rho$  es mayor cuando la concentración del reductor es de  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  que es la menor concentración de reductor.

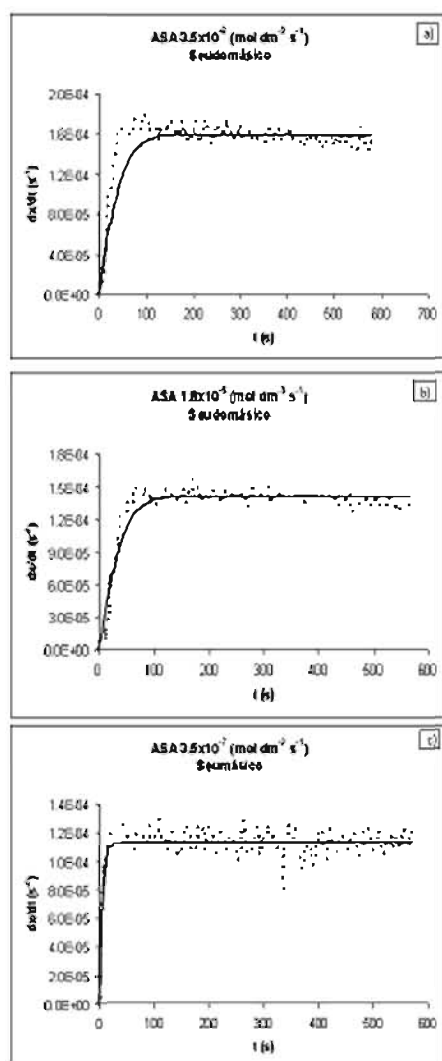


Figura 4.1: Ajustes logrados con sistema seudomástico en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

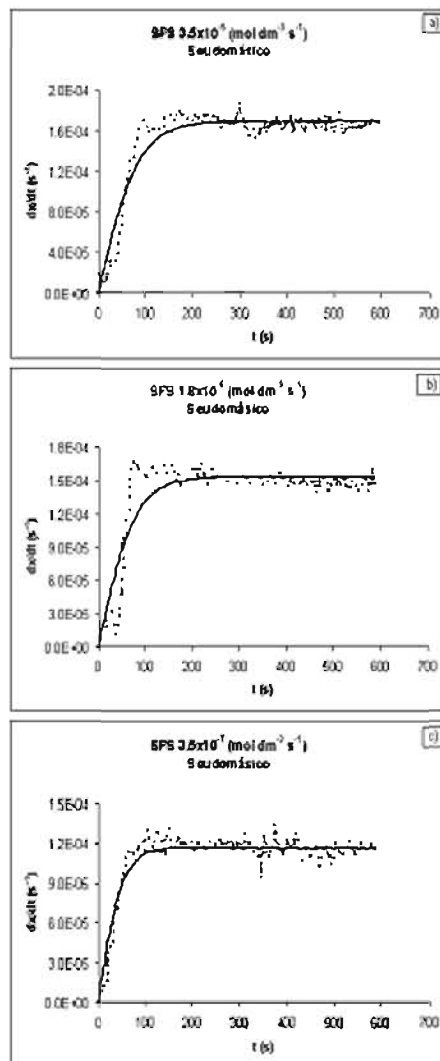


Figura 4.2: Ajustes logrados con sistema seudomástico en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

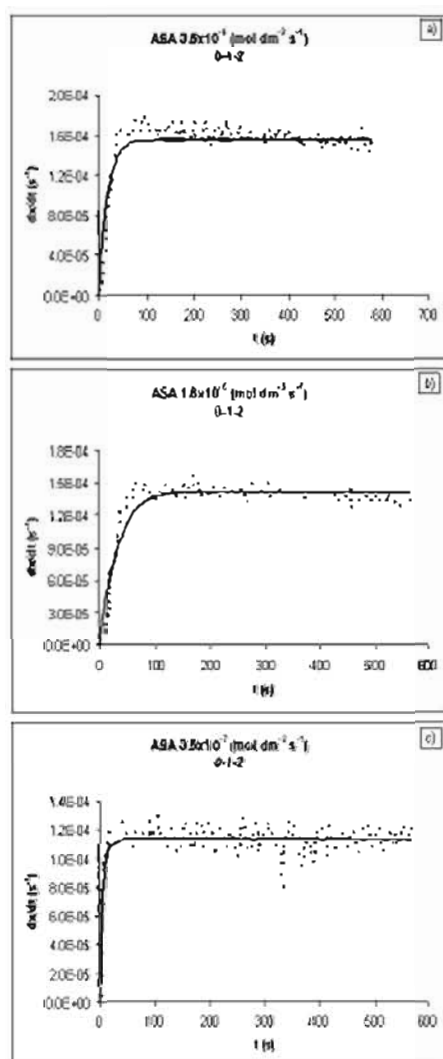


Figura 4.3: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

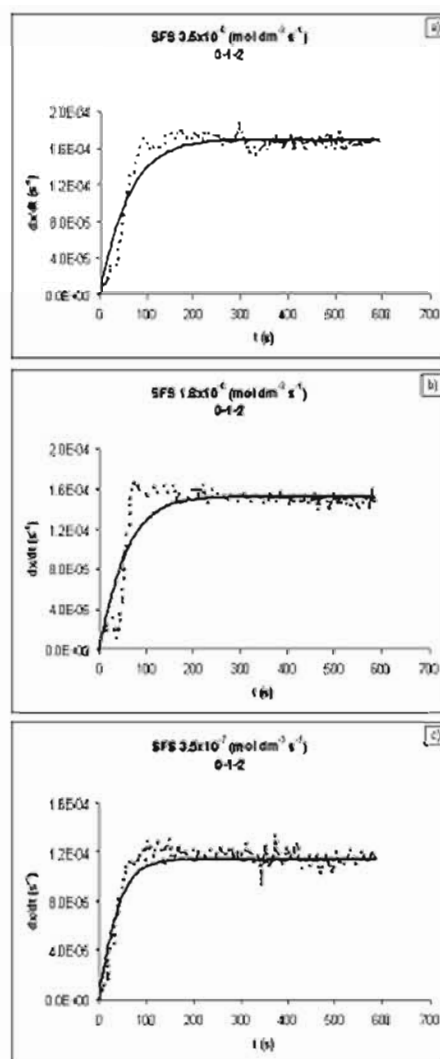


Figura 4.4: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

## 4.2. Sistemas sin Salida

Como se mencionó en la sección anterior, los sistemas seudomásico y 0-1-2 concuerdan en que el coeficiente de rapidez de salida ( $k$ ) no juega un papel determinante para la reacción y por lo tanto ambos modelos pueden simplificarse para obtener solo los coeficientes restantes ( $\rho$  y  $c$ ). Los resultados de esta suposición se presentan en las tablas 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistema seudomásico sin coeficiente de salida para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

Seudomásico sin coeficiente de salida						
Iniciador	ASA			SFS		
$\frac{mol}{dm^3 \cdot s}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho$ ( $s^{-1}$ )	<b>0.02866</b>	<b>0.02819</b>	<b>0.10856</b>	<b>0.01775</b>	<b>0.01742</b>	<b>0.02065</b>
(D.Est)	(0.00411)	(0.00864)	(0.03570)	(0.00686)	(0.01343)	(0.00216)
$c$ ( $s^{-1}$ )	<b>0.00737</b>	<b>0.00918</b>	<b>0.05498</b>	<b>0.00405</b>	<b>0.00487</b>	<b>0.00996</b>
(D.Est)	( $1E - 6$ )	(0.00472)	(0.05449)	(0.00203)	(0.00491)	( $1e - 6$ )

Este nuevo ajuste no muestra una diferencia notable en los valores obtenidos para los parámetros de rapidez de entrada ( $\rho$ ) y terminación bimolecular ( $c$ ) con correspondientes al primer ajuste; al comparar las tablas 4.3 y 4.4, ambas correspondientes al sistema seudomásico, se puede ver que las diferencias numéricas en los parámetros es mínima por lo que la suposición de sistema seudomásico sin salida parece ser aceptable, además de que, bajo esta suposición, fue posible calcular las desviaciones

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistema 0-1-2 sin coeficiente de salida para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

0-1-2 sin coeficiente de salida						
Iniciador	ASA			SFS		
$mol\ dm^{-3}$ $s^{-1}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.05873</b> (0.00585)	<b>0.03004</b> (0.00779)	<b>0.11444</b> (0.03589)	<b>0.01932</b> (0.00525)	<b>0.01880</b> (0.01115)	<b>0.02066</b> (0.00171)
$c\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.00477</b> ( $1E - 6$ )	<b>0.00528</b> (0.00994)	<b>0.05867</b> (0.14513)	<b>0.00017</b> (0.00429)	<b>0.00184</b> (0.01049)	<b>0.00994</b> ( $1e - 6$ )

estándar para todas las reacciones aunque éstas resultaron ser significativamente mayores al 10 % del valor del parámetro en la mayoría de los casos.

De igual manera, los valores de los parámetros  $\rho$  y  $c$  obtenidos con es sistema 0-1-2 sin salida (tabla 4.4) no presentan diferencias numéricas significativas con los correspondientes valores obtenidos con el sistema 0-1-2 (tabla 4.2) mas que en las desviaciones estándar que, para el sistema 0-1-2 sin salida, superan el 10 % del valor del parámetro (en especial las correspondientes a la terminación bimolecular que llegan a superar el 100 % del valor del parámetro).

Al comparar las figuras 4.5 y 4.6 correspondientes al sistemaseudomásico sin salida con las figuras del sistemaseudomásico (figuras 4.1 y 4.2) y las figuras 4.7 y 4.8 del sistema 0-1-2 sin salida con las correspondientes figuras

del sistema 0-1-2 (figuras 4.3 y 4.4) es evidente que no hay efecto alguno como resultado de despreciar el parámetro de rapidez de salida ( $k$ ) por lo que suponer que, en ambos sistemas, no hay salida de radicales libres parece aceptable pero la tendencias que muestra  $\rho$  siguen siendo contradictorias con lo presentado en la literatura (Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991) al disminuir dicho parámetro cuando aumenta la concentración de iniciador ( $[I]$ ).

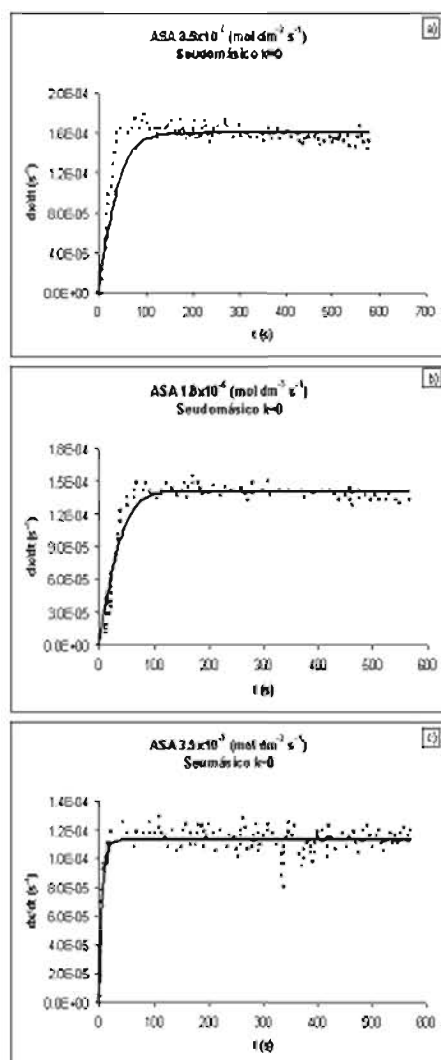


Figura 4.5: Ajustes logrados con sistema seudomástico sin salida en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

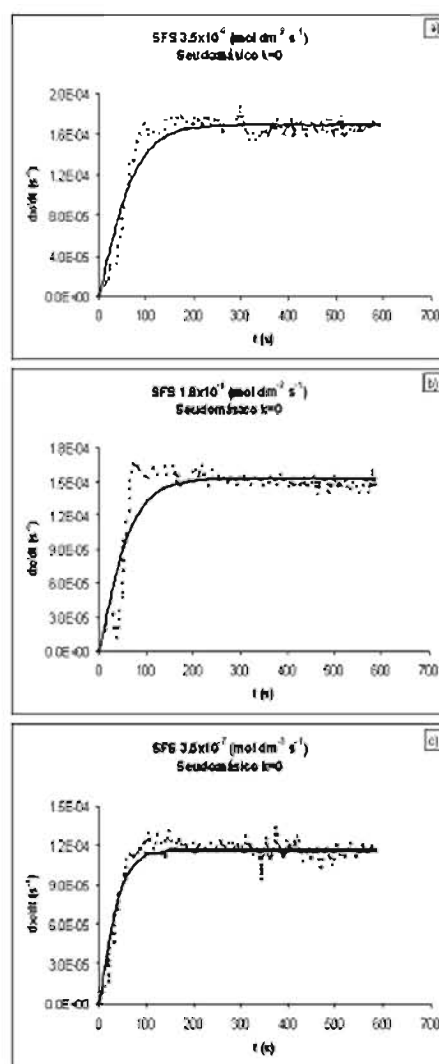


Figura 4.6: Ajustes logrados con sistema seudomástico sin salida en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.



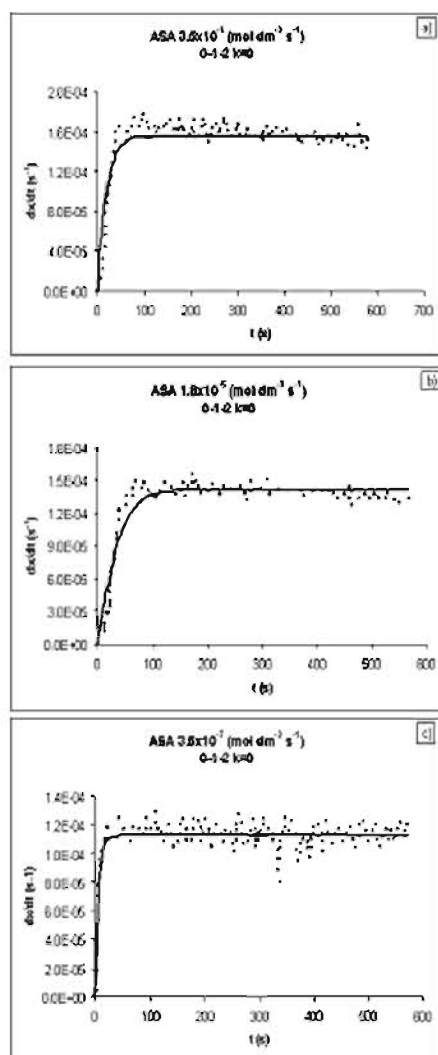


Figura 4.7: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 sin salida en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

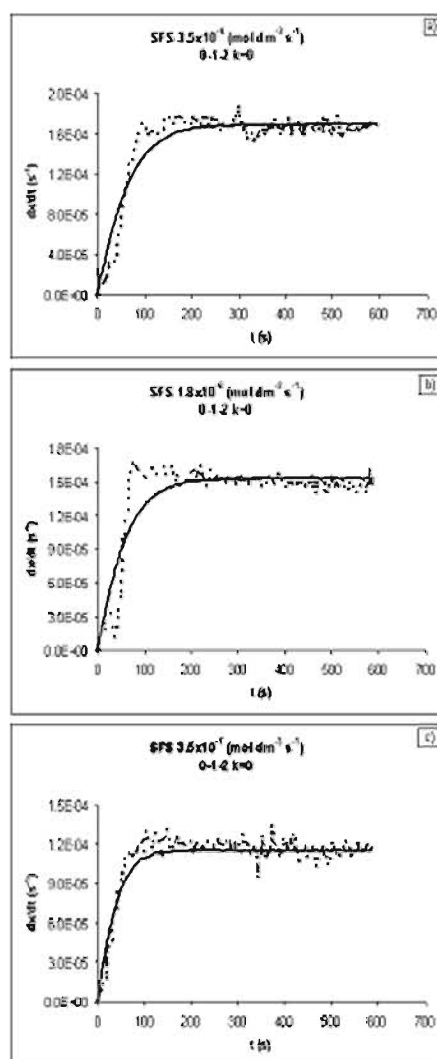


Figura 4.8: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 sin salida en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

### 4.3. Sistemas con Terminación Bimolecular Instantánea

Debido a la falta de resultados que demuestren tanto coherencia física como estadística se realizó un tercer ajuste bajo la suposición de que la terminación bimolecular es instantánea ( $c = 0$ ), siendo ésta la última limitación que puede aplicarse. Los resultados pueden verse en las tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistema seudomáscico con terminación bimolecular instantánea para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

Seudomáscico con terminación bimolecular instantánea						
Iniciador	ASA			SFS		
$mol\ dm^{-3}$ $s^{-1}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.02866</b> (0.00411)	<b>0.03718</b> (0.00864)	<b>0.14395</b> (0.03570)	<b>0.02423</b> (0.00686)	<b>0.02333</b> (0.01343)	<b>0.03067</b> (0.00216)
$c\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.00737</b> ( $1E - 6$ )	<b>0.00918</b> (0.00472)	<b>0.05498</b> (0.05449)	<b>0.00405</b> (0.00203)	<b>0.00487</b> (0.00491)	<b>0.00996</b> ( $1e - 6$ )

Al comparar los resultados obtenidos con el sistema seudomáscico (tabla 4.1) y el sistema seudomáscico sin salida (tabla 4.3) con los resultados del sistema seudomáscico con terminación bimolecular instantánea (tabla 4.5) se puede observar que, aunque moderadamente diferentes, los valores del parámetro de rapidez entrada ( $\rho$ ) son semejantes para los tres sistemas aunque, como ocurrió en el sistema seudomáscico sin salida, las desviaciones estándar son mayores al 10% del parámetro en todos los casos; los valores

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos obtenidos con el sistema 0-1-2 con terminación bimolecular instantánea para estireno usando como reductores ASA y SFS a tres distintas razones de alimentación de éstos.

0-1-2 con terminación bimolecular instantánea						
Iniciador	ASA			SFS		
$mol\ dm^{-3}$ $s^{-1}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$	3.5 $\times 10^{-6}$	1.8 $\times 10^{-6}$	3.5 $\times 10^{-7}$
$\rho\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.05873</b> (0.00585)	<b>0.03004</b> (0.00779)	<b>0.11444</b> (0.03589)	<b>0.01932</b> (0.00525)	<b>0.01880</b> (0.01115)	<b>0.02066</b> (0.00171)
$c\ (s^{-1})$ (D.Est)	<b>0.00477</b> ( $1E - 6$ )	<b>0.00528</b> (0.00994)	<b>0.05867</b> (0.14513)	<b>0.00017</b> (0.00429)	<b>0.00184</b> (0.01049)	<b>0.00994</b> ( $1e - 6$ )

obtenidos para el parámetro de rapidez de salida ( $k$ ) son numéricamente semejantes a los valores de  $\rho$  y, aún cuando las desviaciones estándar obtenidas para  $k$  son mayores al 10% del valor del parámetro en todos los casos, los ajustes logrados al despreciar el parámetro rapidez de terminación bimolecular ( $c$ ) (figuras 4.9 y 4.10) no difieren de manera notable con los ajustes anteriores (figuras 4.1, 4.2, 4.5 y 4.6).

Por otro lado, en la tabla 4.6 se puede ver que con el sistema 0-1-2 con terminación bimolecular instantánea también se obtuvieron valores de  $\rho$  semejantes a los obtenidos con los otros ajustes (tablas 4.2 y 4.4) con desviaciones estándar alrededor del 10%; pero, a diferencia de lo ocurrido en el sistema pseudomásico con terminación bimolecular instantánea (tabla 4.5), los valores de  $k$  son bastante menores que los respectivos valores de  $\rho$  (difiriendo desde la mitad hasta en dos ordenes de magnitud del valor de

$\rho$  respectivo) y las desviaciones estándar para  $k$  resultan ser mayores al 100% del valor parámetro en la mayoría de los casos; en las figuras 4.11 y 4.12 se puede ver que el ajuste obtenido bajo la suposición de terminación bimolecular instantánea con el sistema 0-1-2 no difiere de manera notable con los ajustes anteriores (figuras 4.3, 4.4, 1.1 y 4.8); aún así los sistemas 0-1-2 y seudomásico no son equivalentes.

Este ajuste hace evidente que la suposición de terminación bimolecular instantánea también puede ser aplicada obteniendo ajustes razonables; como se puede ver en las figuras 4.9-4.12, pero, tanto en el sistema seudomásico como en el sistema 0-1-2, no se llega al comportamiento esperado por parte de  $\rho$  (se puede ver en las tablas 4.5 y 4.6 que el valor de dicho parámetro es mayor cuando la concentración de iniciador es de  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) por lo que tampoco puede decirse que estos resultados sean correctos.

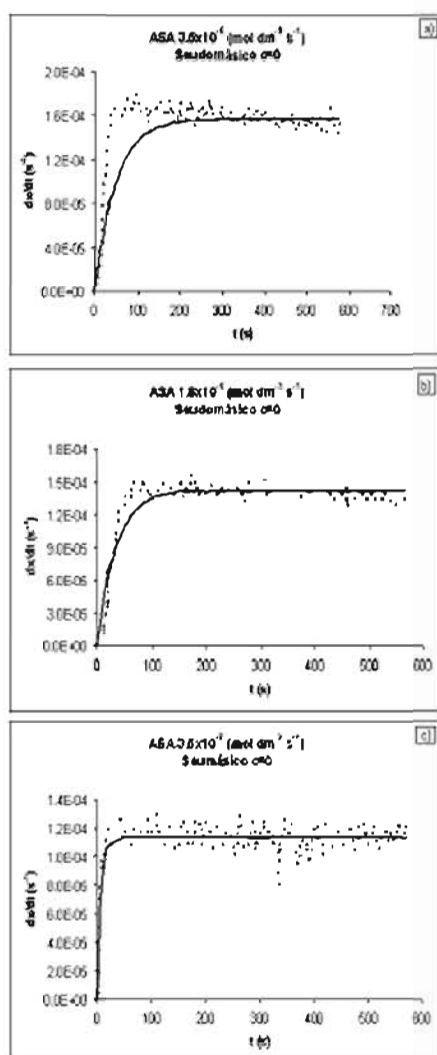


Figura 4.9: Ajustes logrados con sistemaseudomásico con terminación bimolecular instantánea en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

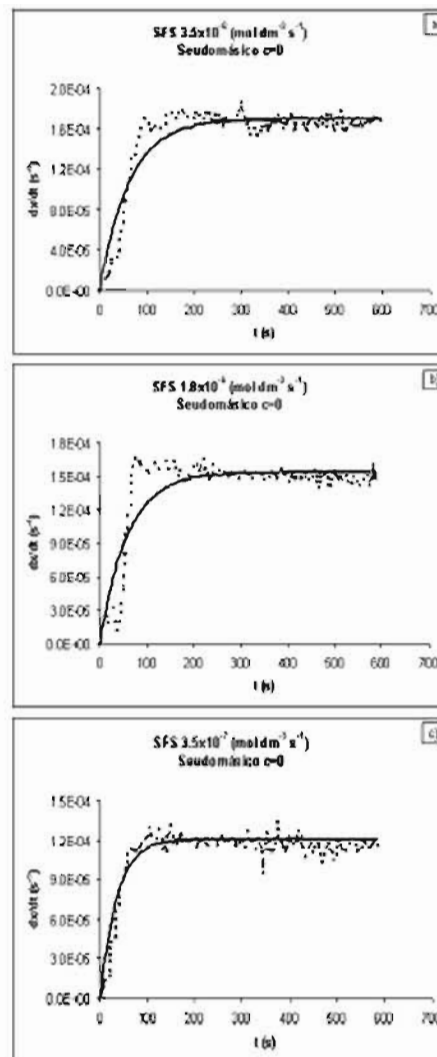


Figura 4.10: Ajustes logrados con sistemaseudomásico con terminación bimolecular instantánea en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

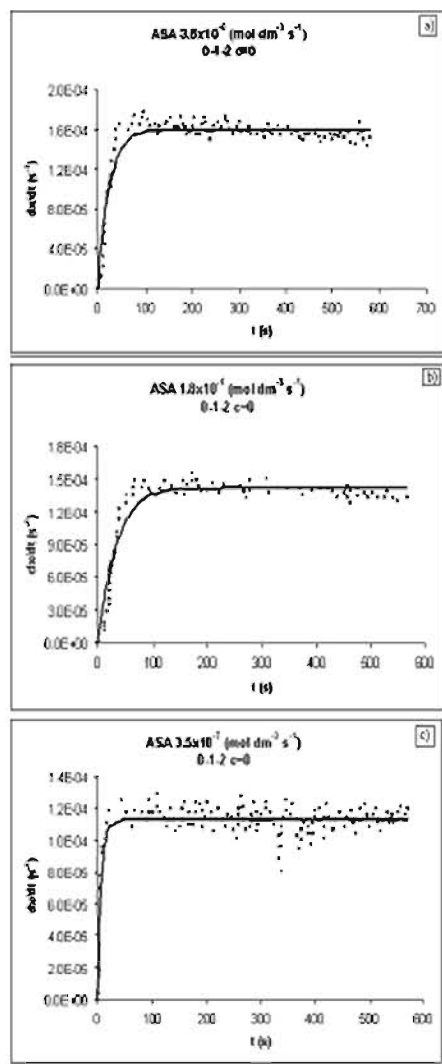


Figura 4.11: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 con terminación bimolecular instantánea en las reacciones con ASA como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

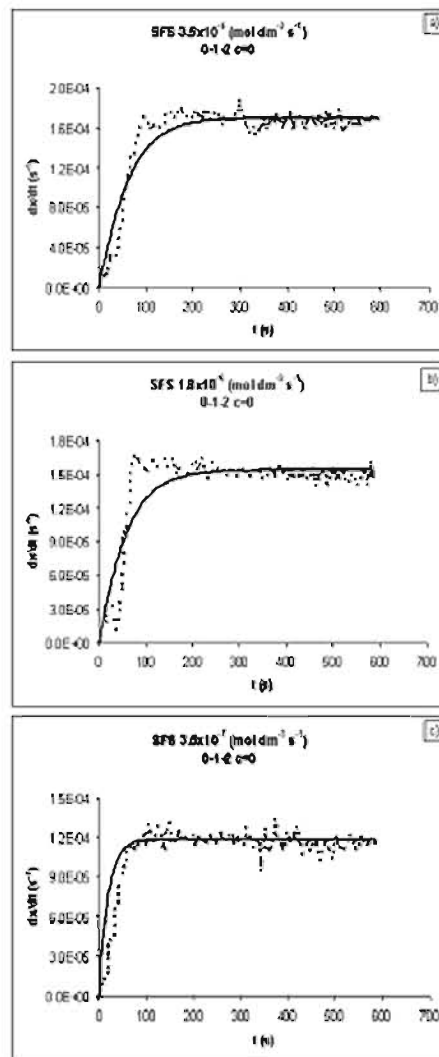


Figura 4.12: Ajustes logrados con sistema 0-1-2 con terminación bimolecular instantánea en las reacciones con SFS como reductor en el periodo de alimentación de éste, las razones de alimentación están indicadas en las gráficas.

#### 4.4. Discusión

Los resultados obtenidos con el sistema seudomásico completo (tabla 4.1) indican que, para todos los casos, el parámetro de rapidez de salida es despreciable ( $k \approx 0$ ), esto es contrario a lo postulado en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895) en donde se dice que como resultado de ignorar  $k$  debería existir proporcionalidad entre el número promedio de radicales libres por partícula en el estado estacionario ( $\bar{n}_{SS}$ ) y la raíz cuadrada del parámetro de rapidez de entrada ( $\rho$ ) como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\bar{n}_{SS} = \sqrt{\frac{\rho}{2c}} \quad (4.1)$$

proporcionalidad que no les fue posible obtener.

Otra situación que merece ser cuestionada es que, aun cuando los autores argumentan que no es posible suponer un sistema sin salida, la ecuación que ellos utilizan para calcular  $\bar{n}_{SS}$  proviene del modelo seudomásico sin salida (ecuación 4.1).

Por otro lado, la tendencia de los resultados para  $\rho$  (tabla 4.1) es contraria a lo presentado en la literatura (Hawkelt et al., 1980, 1323-1343) y lo reportado en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895) donde se explica que al aumentar la concentración de iniciador ( $[I]$ ) el parámetro de rapidez de entrada ( $\rho$ ) debe aumentar y, como puede verse en la tabla 4.1, en todos los casos se obtuvo el mayor valor de  $\rho$  cuando la alimentación del

reductor era la menor ( $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

También es necesario mencionar que no fue posible obtener las desviaciones estándar de los parámetros para las reacciones iniciadas con ASA  $1.8 \times 10^{-6}$ , SFS  $3.5 \times 10^{-6}$  y SFS  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , esta situación hace evidente que, al usar el método integral de regresión, no es posible estimar de manera individual los tres parámetros necesarios en el sistema seudomásico aún cuando las desviaciones estándar para el resto de las reacciones son menores al 10% del valor del parámetro y las figuras 4.1 y 4.2 muestran que los ajustes son excelentes en todos los casos.

El ajuste realizado con el sistema seudomásico sin salida (tabla 4.3) hace evidente que es posible suponer que una vez que un radical libre ha entrado en una partícula ya no puede salir de ella ( $k = 0$ ) y obtener resultados muy semejantes a los que se obtuvieron con el sistema seudomásico completo (tabla 4.1), esto es contrario a lo presentado en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895). En cuanto al análisis estadístico, esta vez fue posible calcular las desviaciones estándar para todos los casos y, aunque éstas fueron mayores al 10% del valor del parámetro correspondiente en la mayoría de los casos (excepto para el parámetro  $c$  en las reacciones ASA  $3.5 \times 10^{-6}$  y SFS  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), las figuras 4.5 y 4.6 muestran que los ajustes son adecuados en todos los casos; pero, de igual manera que en el sistema seudomásico completo, los valores de  $\rho$  generados también presentan máximos cuando la concentración de iniciador es la



menor ( $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Este hecho lleva a concluir que ninguna de las dos suposiciones utilizadas hasta ahora es correcta.

Finalmente se realizó otro ajuste con el sistemaseudomásico, esta vez suponiendo que la terminación bimolecular es instantánea ( $c = 0$ ), como consecuencia de esta suposición el parámetro de rapidez de salida ( $k$ ) deja de ser despreciable como se puede ver en la tabla 4.5; aquí también fue posible calcular las desviaciones estándar para todos los casos y, aunque éstas resultaron ser mayores al 10% del valor del parámetro correspondiente en la mayoría de los casos (solo en la reacción iniciada con ASA  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  no se corrobora dicha afirmación), resultan ser menores en porcentaje que las desviaciones estándar obtenidas con el sistemaseudomásico sin salida (tabla 4.3) además, como se puede ver en las figuras 4.9 y 4.10, dicha suposición también describe de manera adecuada el comportamiento de las reacciones estudiadas.

Estos resultados no solo son contrarios a los obtenidos con sistemasseudomásico (tabla 4.1) y pseudomásico sin salida (tabla 4.3), además ponen en tela de juicio los resultados provenientes de cualquier sistemaseudomásico; el hecho de que el parámetro de terminación bimolecular ( $c$ ) pueda ser despreciado (tabla 4.5) contradice de manera impresionante el comportamiento cinético propuesto por los primeros dos ajustes (tablas 4.1 y 4.3), esto realza la ambigüedad de las soluciones que pueden obtenerse con el sistemaseudomásico al utilizar un método integral de cálculo además

de cuestionar los resultados presentados en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895) donde se supuso, tal vez sin comprobar la validez de la solución, que el sistema podría ser descrito utilizando el sistema seudomásico.

Por otro lado, como puede verse en la tabla 4.2, los resultados obtenidos con el sistema 0-1-2 completo son semejantes a los resultados correspondientes obtenidos con el sistema seudomásico completo (tabla 4.1), las desviaciones estándar obtenidas (tabla 4.2) y las figuras 4.3 y 4.4 muestran que los ajustes logrados con el sistema 0-1-2 son tan buenos como los ajustes logrados con el sistema seudomásico completo (figuras 4.1 y 4.2) aunque, de manera análoga, no fue posible realizar el análisis estadístico en todos los casos por lo que no se presentan las desviaciones estándar para las reacciones iniciadas con ASA  $1.8 \times 10^{-6}$  y SFS  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , esto sugiere que no pueden estimarse los tres parámetros ( $\rho$ ,  $k$  y  $c$ ) de manera individual con el sistema 0-1-2 al usar el método integral, también hay consistencia en que el parámetro de rapidez de salida ( $k$ ) es despreciable y, en general, el orden de magnitud de los otros parámetros ( $\rho$  y  $c$ ) es el mismo al del sistema seudomásico completo (exceptuando la reacción iniciada con SFS  $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) aunque los valores obtenidos para los coeficientes de rapidez de entrada ( $\rho$ ) son mayores a los valores respectivos obtenidos con el sistema seudomásico (solo en la reacción iniciada con ASA  $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  no se verifica este comportamiento) y los valores del coeficiente de terminación bimolecular ( $c$ ) son menores en el sistema 0-1-2 para todos los casos. Estos resultados también se oponen a

lo argumentado en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895) puesto que también sugieren que cuando un radical ha entrado en un partícula, éste ya no sale de ella, mecanismo que fue catalogado por los autores como inapropiado. Por otro lado, las tendencias observadas para  $\rho$  son contrarias a aquellas presentadas en la literatura (Lamb et al., 2005, 7874-7895; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991) puesto que, de igual manera a lo ocurrido en sistema seudomásico completo, el valor obtenido para  $\rho$  es mayor cuando la rapidez de alimentación de iniciador es la menor ( $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

El ajuste realizado con el sistema 0-1-2 sin salida (tabla 4.4) muestra que despreciar el parámetro de rapidez de salida ( $k = 0$ ) no afecta de manera determinante los valores de los otros parámetros ( $\rho$  y  $c$ ) por lo que, a diferencia de lo argumentado en el artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895) es viable utilizar sistemas sin salida para estos casos, tanto las desviaciones estándar obtenidas (tabla 4.4) como las figuras 4.7 y 4.8, donde se puede ver que los ajustes son tan buenos como aquellos logrados con el sistema 0-1-2 completo (figuras 4.3 y 4.4), apoyan esta afirmación. El mayor problema se presenta de nuevo en los valores obtenidos para el coeficiente de rapidez de entrada ( $\rho$ ) puesto que mantiene una tendencia decreciente al aumentar la concentración de iniciador.

De manera análoga al procedimiento utilizado con el sistema seudomásico, se supuso terminación bimolecular instantánea ( $c = 0$ ) para realizar un ajuste final con el sistema 0-1-2 (tabla 4.6), éste también muestra resultados

cinéticamente contradictorios puesto que ahora es el coeficiente  $k$  el que juega un papel importante para las regresiones, mismas que, como puede verse en las figuras 4.11 y 4.12 y en las desviaciones estándar presentadas en la tabla 4.6, son tan buenas como aquellas obtenidas el sistema 0-1-2 sin salida (tabla 4.4 y figuras 4.7 y 4.8), además de que tampoco se logró obtener el comportamiento deseado para el parámetro  $\rho$  puesto que presenta el valor mayor cuando la alimentación de iniciador es la menor ( $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) por lo que tampoco puede decirse que la suposición sea correcta.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Trabajo futuro

---

Finalmente se presenta un resumen de las observaciones hechas a partir de los resultados presentados en la sección anterior y las implicaciones que éstos tienen sobre la validez de los modelos.

---

### 5.1. Conclusiones

Tanto el sistema seudomásico como el sistema 0-1-2 describen de forma semejante los datos experimentales aun cuando, en algunos casos, el valor de los parámetros cinéticos no puede explicarse con el análisis estadístico. Al utilizar los sistemas completos (tablas 4.1 y 4.2 y figuras 4.1-4.4) se puede observar que éstos coinciden en que cuando un radical ha entrado a una partícula éste no sale de ella ( $k \approx 0$ ) pero no fue posible realizar el análisis estadístico en algunos casos (por ejemplo las reacciones con rapidez de alimentación de iniciador de  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  para ambos sistemas) por lo que es posible concluir que, al usar el método integral, no es posible obtener los tres parámetros cinéticos necesarios ( $\rho$ ,  $k$  y  $c$ ) de manera individual, es decir, faltan grados de libertad. Al simplificar

los sistemas suprimiendo el parámetro de rapidez de salida ( $k = 0$ ) se comprueba la posibilidad de suponer que no hay salida sin afectar de manera contundente a los parámetros  $\rho$  y  $c$  (tablas 4.3 y 4.4) o a los ajustes (figuras 4.5-4.8), dando un resultado opuesto a lo argumentado por los autores del artículo fuente (Lamb et al., 2005, 7874-7895). Finalmente, se supuso terminación bimolecular instantánea ( $c = 0$ ) en ambos sistemas (tablas 4.5 y 4.6) y aún así fue posible obtener una buena descripción de los datos (figuras 4.9-4.12), esto resulta contradictorio cinéticamente con los resultados de los sistemas completos (tablas 4.1 y 4.2) y sin salida (tablas 4.3 y 4.4).

Es importante señalar que las tendencias obtenidas para  $\rho$  en ambos sistemas no concuerdan con lo observado anteriormente puesto que dicho coeficiente siempre presentó valores mayores cuando la alimentación de iniciador era la menor ( $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) y la literatura muestra que al aumentar la concentración de iniciador ( $[I]$ ) el coeficiente de rapidez de entrada ( $\rho$ ) debe aumentar (Hawkett et al., 1980, 1323-1343; Thickett y Gilbert, 2007, 6965-6991).

A partir de estos resultados puede decirse que, al utilizar el método integral de regresión, no solo no es posible discriminar que sistema representa mejor el comportamiento cinético de estas reacciones sino que tampoco es posible discernir que suposiciones pueden utilizarse para cada sistema, por lo que estos resultados no pueden ser catalogados como correctos sin más información.

## 5.2. Trabajo futuro

En el presente estudio se usó el método integral como medio principal para el cálculo de los parámetros cinéticos, el análisis estadístico hizo evidente que, con este método, no es posible obtener los tres parámetros necesarios individualmente por lo que la implementación del método integrodiferencial (López-Serrano et al., 2007, 2455-2465) podría ayudar a acotar de manera más adecuada el valor de cada parámetro además de la posibilidad de obtener el comportamiento en el tiempo de los mismos.

Otro punto que resulta interesante en el análisis estadístico es que da la posibilidad de modificar los modelos con base en sus resultados para obtener mejores descripciones de los datos experimentales y, si existiera coherencia física, podría presentarse una nueva propuesta en el comportamiento cinético.

# Apéndice A

## Solución de los Sistemas 0-1, Seudomásico y 0-1-2

### A.1. Sistema 0-1

$$\frac{dN_0}{dt} = \rho(N_1 - N_0) + kN_1; \quad N_0(0) = N_P \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_0 - N_1) - kN_1; \quad N_1(0) = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\bar{n} = \frac{N_1}{N_P} \quad (\text{A.3})$$

De la ecuación (A.2) se despeja  $N_0$  y se deriva con respecto del tiempo

$$N_0 = \frac{1}{\rho} \frac{dN_1}{dt} + \frac{\rho + k}{\rho} N_1 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d^2 N_1}{dt^2} + \frac{\rho + k}{\rho} \frac{dN_1}{dt} \quad (\text{A.5})$$



APÉNDICE A. SOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS 0-1, SEUDOMÁSICO Y 0-1-246

Ahora se sustituyen (A.4) y (A.5) en la ecuación (A.1) y se agrupan los términos para obtener

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} + (2\rho + k)\frac{dN_1}{dt} = 0 \quad (\text{A.6})$$

Integrando con respecto al tiempo

$$\frac{dN_1}{dt} + (2\rho + k)N_1 = C_1 \quad (\text{A.7})$$

Para valuar  $C_1$  se sustituyen las condiciones iniciales de las ecuaciones (A.1) y (A.2) en la ecuación (A.7) para obtener

$$\frac{dN_1}{dt}(0) = \rho N_P \quad (\text{A.8})$$

Con (A.8) y la condición inicial de (A.2) sustituidas en (A.7) se obtiene

$$C_1 = \rho N_P \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{dN_1}{dt} + (2\rho + k)N_1 = \rho N_P \quad (\text{A.10})$$

Dividiendo entre  $N_P$  y usando (A.3)

$$\frac{d\bar{n}}{dt} + (2\rho + k)\bar{n} = \rho; \quad \bar{n}(0) = 0 \quad (\text{A.11})$$

Esta es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden que puede ser resuelta usando factor de integración.

## A.2. Sistema Seudomásico

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho - k\bar{n} - 2c\bar{n}^2; \quad \bar{n}(0) = 0 \quad (\text{A.12})$$

Resulta útil escribir la ecuación de la manera siguiente

$$-\frac{1}{2c} \frac{d\bar{n}}{dt} = -\frac{\rho}{2c} + \frac{k}{2c} \bar{n} + \bar{n}^2 \quad (\text{A.13})$$

Entonces el lado derecho de la ecuación puede factorizarse de la siguiente manera

$$-\frac{1}{2c} \frac{d\bar{n}}{dt} = (\bar{n} + \alpha)(\bar{n} + \beta) \quad (\text{A.14})$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las soluciones del polinomio

$$-\frac{\rho}{2c} + \frac{k}{2c} \bar{n} + \bar{n}^2 = 0 \quad (\text{A.15})$$

Es necesario que  $\alpha$  y  $\beta$  sean reales, cumpliéndose esto la ecuación resultante es

$$\frac{1}{(\bar{n} + \alpha)(\bar{n} + \beta)} \frac{d\bar{n}}{dt} = -2c; \quad \bar{n}(0) = 0 \quad (\text{A.16})$$

Que puede ser resuelta usando fracciones parciales.

## A.3. Sistema 0-1-2

$$\frac{dN_0}{dt} = -\rho N_0 + kN_1 + 2cN_2; \quad N_0(0) = N_P \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_0 - (\rho + k)N_1 + (\rho + 2k)N_2; \quad N_1(0) = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho N_1 - (\rho + 2k + 2c)N_2; \quad N_2(0) = 0 \quad (\text{A.19})$$

$$\bar{n} = \frac{N_1 + 2N_2}{N_P} \quad (\text{A.20})$$

Primero la ecuación (A.20) se deriva con respecto al tiempo

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{\frac{dN_1}{dt} + 2\frac{dN_2}{dt}}{N_P} \quad (\text{A.21})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.18) y (A.19) en (A.21) y agrupando términos se obtiene

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{\rho(N_0 + N_1 - N_2) - k(N_1 + 2N_2) - 4cN_2}{N_P} \quad (\text{A.22})$$

Se sabe que  $N_P = N_1 + N_2 + N_3$ , definiendo  $N_2^* = \frac{N_2}{N_P}$  y usando la ecuación (A.20) se obtiene

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \rho(1 - 2N_2^*) - k\bar{n} - 4cN_2^* \quad (\text{A.23})$$

Completando los términos y dividiendo (A.19) entre  $N_P$

$$\frac{dN_2^*}{dt} = \rho(\bar{n} - 3N_2^*) - 2(k + c)N_2^* \quad (\text{A.24})$$

Ahora se despeja  $N_2^*$  de (A.23) y se deriva con respecto del tiempo para obtener las ecuaciones

APÉNDICE A. SOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS 0-1, SEUDOMÁSICO Y 0-1-249

$$N_2^* = \frac{\frac{d\bar{n}}{dt} + k\bar{n} - \rho}{-4c - 2\rho} \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{dN_2^*}{dt} = \frac{\frac{d^2\bar{n}}{dt^2} + k\frac{d\bar{n}}{dt}}{-4c - 2\rho} \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo (A.25) y (A.26) en (A.24) y agrupando los términos se obtiene

$$\frac{d^2\bar{n}}{dt^2} + \alpha\frac{d\bar{n}}{dt} + \beta\bar{n} = \gamma \quad (\text{A.27})$$

Donde

$$\alpha = 3\rho + 3k + 2c$$

$$\beta = 4\rho c + 2\rho^2 + 3\rho k + 2k^2 + 2kc$$

$$\gamma = 3\rho^2 + 2\rho k + 2\rho c$$

Esta es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden que puede ser resuelta por conjetura sensata.

## Apéndice B

# Regresión Multivariada

En una regresión se busca explicar una variable  $y$  a partir de  $k$  variables explicativas  $x_i$ ,  $i \in \{1, 2, \dots, k\}$ , llamadas "regresores". Se asume que las variables explicativas son las que generan los cambios en  $y$ , y no al revés. Se cuenta con  $n$  observaciones para cada una de las variables explicativas y de la variable  $y$ . El modelo lineal de regresión multivariada es:

$$y_t = \beta_0 + \beta_1 x_{1,t} + \beta_2 x_{2,t} + \dots + \beta_k x_{k,t} + \epsilon_t$$

$$t \in \{1, 2, \dots, n\}$$

Las variables  $\epsilon_t$  explican todo lo que no pudo ser explicado por los regresores. Se observa que se desea que  $\epsilon_t$  sea pequeño, pues de no ser así se estaría explicando poco de la variable  $y$  con los regresores.

## B.1. Supuestos en un Regresión Multivariada

La expresión para una regresión multivariada mediante el uso de matrices es:

$$\vec{y} = \mathbf{X}\vec{\beta} + \vec{\epsilon}$$

Se observa que en la expresión arriba descrita la matriz  $\mathbf{X}$  tiene la siguiente forma cuando existe ordenada al origen en la regresión:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & \cdots & x_{k,1} \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & \cdots & x_{k,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1,n} & x_{2,n} & \cdots & x_{k,n} \end{pmatrix}$$

Si se desea correr una regresión sin ordenada al origen, entonces debe omitirse la columna de 1s en la matriz anterior, y el vector  $\vec{\beta}$  tendría omitido el término  $\beta_0$ .

Cuando se hace una regresión se asume que:

1.  $E[\vec{\epsilon}] = \vec{0}$
2.  $E[\vec{\epsilon}\vec{\epsilon}^T] = \sigma_\epsilon^2\mathbf{I}$ , donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad de tamaño  $n$ . Esto implica que la varianza de todos los errores se asume igual.
3.  $COV[\vec{\epsilon}, \mathbf{X}] = 0$ , es decir, el error no está correlacionado con los regresores.
4.  $COV[\vec{\epsilon}_i, \vec{\epsilon}_j] = 0 \forall i \neq j$ , es decir, ningún error puede ser explicado a partir de algún otro error.

5. Adicionalmente suele asumirse que la distribución de probabilidad del error es normal multivariada en  $\mathbb{R}^n$ , que el vector  $\hat{\vec{\beta}}$  es normal multivariado en  $\mathbb{R}^k$  y que, por lo tanto,  $y$  es normal univariada.

Se busca entonces estimar las propiedades del vector aleatorio  $\hat{\vec{\beta}}$  (el estimador del vector beta) a partir de  $n$  observaciones de los regresores y de la variable  $y$ . Es de interés también la varianza del error, y se busca que sea pequeña.

## B.2. Regresión por mínimos cuadrados

Con esta técnica se busca minimizar la suma de cuadrados de los errores moviendo el vector  $\vec{\beta}$ . La suma de cuadrados es, en términos vectoriales:

$$SEC = \vec{\epsilon}^T \vec{\epsilon}$$

Al tomar en cuenta que  $\vec{\epsilon} = \vec{y} - \mathbf{X}\vec{\beta}$ , la función a minimizar es entonces:

$$SEC = [(\vec{y} - \mathbf{X}\vec{\beta})^T (\vec{y} - \mathbf{X}\vec{\beta})]$$

Se sabe que  $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T \mathbf{A}^T$ . Por lo tanto, la función a minimizar es:

$$SEC = [\vec{y}^T \vec{y} - 2\vec{\beta}^T \mathbf{X}^T \vec{y} + \vec{\beta}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \vec{\beta}]$$

El mínimo se obtiene cuando la derivada respecto a todos los componentes de  $\vec{\beta}$  es cero:

$$\frac{\partial SEC}{\partial \vec{\beta}} = -2\mathbf{X}^T \vec{y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{X} \vec{\beta} = 0$$

El estimador por mínimos cuadrados del vector beta es entonces:

$$\hat{\vec{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{y}$$

Para obtener la matriz de varianza-covarianza del estimador del vector beta se comienza sustituyendo el valor de  $\vec{y}$  en la ecuación anterior:

$$\hat{\vec{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T (\mathbf{X} \vec{\beta} + \vec{\epsilon}) = \vec{\beta} + (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{\epsilon}$$

Al sacar la esperanza de la expresión anterior se obtiene:

$$E[\hat{\vec{\beta}}] = \vec{\beta} + (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T E[\vec{\epsilon}] = \vec{\beta}$$

Esto último implica que el estimador obtenido no está sesgado. También se obtiene que:

$$\hat{\vec{\beta}} - E[\hat{\vec{\beta}}] = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{\epsilon}$$

Por lo tanto, la matriz de varianza-covarianza del estimador del vector beta es:

$$Var[\hat{\vec{\beta}}] = E[(\hat{\vec{\beta}} - E[\hat{\vec{\beta}}])(\hat{\vec{\beta}} - E[\hat{\vec{\beta}}])^T]$$

$$Var[\hat{\vec{\beta}}] = E[((\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{\epsilon})((\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{\epsilon})^T]$$



Dado que  $\mathbf{X}$  y  $\vec{\epsilon}$  se asumieron independientes (ver supuesto 3 de las regresiones), entonces:

$$Var[\hat{\vec{\beta}}] = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T E[\vec{\epsilon} \vec{\epsilon}^T] \mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$$

$$Var[\hat{\vec{\beta}}] = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T (\hat{\sigma}_e^2 \mathbf{I}) \mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$$

$$Var[\hat{\vec{\beta}}] = \hat{\sigma}_e^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$$

El estimador de la varianza de los errores (o residuales de la regresión),  $\hat{\sigma}_e^2$ , se obtiene a partir de la suma minimizada de cuadrados de los errores:

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{\text{mín}(SEC)}{n - k - 1}$$

donde  $n$  es el número de observaciones de  $y$ ,  $x_1, x_2, \dots, x_k$ ,  $k$  es el número de regresores y el 1 corresponde a la ordenada al origen (si se incluye en la regresión).

# Bibliografía

- [1] De Bruyn H.; Gilbert R.G.; White J.W.; Schulz J.C. Characterization of electrosterically stabilized latex; implications for radical entry kinetics. *Polymer* **2003**, 44, 4411-4420.
- [2] Lamb D.J.; Fellows C.M.; Gilbert R.G. Radical entry mechanism in redox-initiated emulsion polymerizations. *Polymer* **2005**, 46, 7874-7895.
- [3] Lamb D.J.; Fellows C.M.; Morrison B.R.; Gilbert R.G. A critical evaluation of reaction calorimetry for the study of emulsion polymerization systems: thermodynamic and kinetic aspects. *Polymer* **2005**, 46, 285-294.
- [4] Chern C.S. Emulsion polymerization mechanism and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 443-486.
- [5] Nomura M.; Tobita H.; Suzuki K. Emulsion polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 175, 1-128.
- [6] Dong Y. A molecular theory for particle nucleation: Primary particle formation in emulsion polymerization. *J of Coll. and Int. Sci.* **2008**, 326, 354-359.

- [7] Hawckett B.S.; Napper D.H.; Gilbert R.G. Seeded emulsion polymerization of styrene. *J.C.S. Faraday* **1980**, 76, 1323-1343.
- [8] Chern C.S.; Yu T.C. Effect of 1-pentanol on the styrene emulsion polymerization. *Polymer* **2005**, 46, 1899-1904.
- [9] Fang S.J.; Wang K.; Pan Z.R. Behavior of free radical transfer between aqueous phase and latex particle in emulsion polymerization. *Polymer* **2003**, 44, 1385-1390.
- [10] Capek I. Sterically and electrostatically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation. *Adv. In Coll. and Int. Sci.* **2002**, 99, 77-162.
- [11] Thickett S.C.; Gilbert R.G. Emulsion polymerization: State of art an kinetics and mechanism. *Polymer* **2007**, 48, 6965-6991.
- [12] Gilbert R.G. Emulsion polymerization: a mechanistic approach. *San Diego: Academy Press* **1995**.
- [13] Vale H.M.; McKenna T.F. Solution of population balance equation for emulsion polymerization: Zero-One and Zero-One-Two systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 643-654.
- [14] Zirkzee H.F.; van den Eden M.J.W.A.; van Kilsdonk W.T.; van Herk A.M.; German A.L. Seeded emulsion polymerization of butylacrylate: "Zero-one or pseudo-bulk?". *Acta Polymer.* **1996**, 47, 441-449.

- [15] López-Serrano F.; Puig J.E.; Álvarez J. Assessment of copolymerization models via stochastic integrodifferential estimation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2455-2465.
- [16] López-Serrano F. Puig J.E.; Álvarez J. On the modeling assessment of thermal styrene polymerization. *AIChE Journal* **2004**, 50, 2246-2256.
- [17] Trabajo de Tesis de Licenciatura de José Esteban López Aguilar. "Modelado matemático de la polimerización en microemulsión utilizando medidas experimentales y sus derivadas". *Universidad Nacional Autónoma de México.* **2007**.
- [18] Fekri M.; Ruiz-Gazen A. Robust estimation in the simple errors-in-variables model. *Statistics & Probability Letters* **2006**, 76, 1741-4747.
- [19] Phathak A.; Reilly P.M.; Pendilis A. The asymptotic variance of the univariate PLS estimator. *Linear Algebra and its Applications* **2002**, 354, 245-253.
- [20] Trabajo de Tesis de Licenciatura de Julio Cesar Velasco Martínez. "Estimación de cociente de reactividad en sistemas de copolimerización por radicales libres utilizando el método Integro-Diferencial". *Universidad Nacional Autónoma de México.* **2008**
- [21] Trabajo de Tesis de Licenciatura de Carlos Horta Ángeles. "Copolimerización de Microemulsión: Una propuesta de modelo Matemático". *Universidad Nacional Autónoma de México.* **2009**