
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“SÍNTESIS DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS PARA
LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS CON CARÁCTER
INHIBIDOR A LA DEPOSICIÓN DE ASFALTENOS”**

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Jaime Eduardo Sosa Sevilla

Director de tesis

Dr. Nancy Patricia Díaz Zavala

Co-director de tesis

Dr. Nohra Violeta Gallardo Rivas

“2014, Año de Octavio Paz”

Cd. Madero, Tamps; a **05 de Noviembre de 2014.**

OFICIO No.: U1.645/14
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. JAIME EDUARDO SOSA SEVILLA
NO. DE CONTROL G07070630
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado, designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO :	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

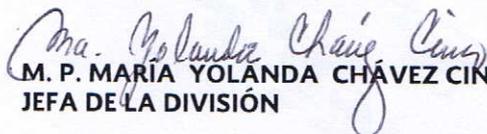
**“SÍNTESIS DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS
CON CARÁCTER INHIBIDOR A LA DEPOSICIÓN DE ASFALTENOS”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”®


M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC 'TLR'.jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx

www.itcm.edu.mx



Índice general

	Páginas
Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	ii
Resumen	iii
Abstract	vi
Introducción	v
Capítulo 1	
1. Antecedentes.	1
1.1. Generalidades de asfaltenos.	1
1.2. Polímeros conductores.	2
1.3. Deposición de asfaltenos.	4
1.3.1. Problemas de deposición de asfaltenos.	5
1.3.2. Factores que influyen a la deposición de asfaltenos.	7
1.3.2.1 Efecto de polidispersividad.	8
1.3.2.2 Efectos coloidales estéricos.	8
1.3.2.3 Efecto de agregación.	9
1.3.2.4 Efecto electrocinético.	9
1.3.3. Inhibidores de asfaltenos	10
1.4. Polímeros conductores.	13
1.4.1. Dopaje.	15
1.4.2. Conductividad.	15
1.4.3. Síntesis de polímeros conductores.	17
1.4.3. Síntesis electroquímica.	18
1.4.5. Aplicaciones de los polímeros conductores	20
1.5. Bibliografía.	23
Capítulo 2	
2. Antecedentes.	27

2.1. Síntesis de moléculas monoméricas.	27
2.2. Técnicas de caracterización química.	29
2.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).	29
2.2.2. Espectroscopía de Uv-vis.	30
2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear.	31
2.3. Potenciostato	32
2.3.1. Preparación de la celda, electrodos y electrolito.	34
2.3.2. Voltamperometría cíclica.	36
2.4. Modelado molecular	38
2.5. Bibliografía.	39
Capitulo 3	63
Antecedentes.	64
	65
	71
	72
	73
	76
	81
	83
	84

Índice de Figuras

Figura		Páginas
1.1	Estructuras de asfaltenos.	3
1.2	Fenómeno de deposición de asfaltenos.	5
1.3	Deposición electrocinética y taponamiento en una tubería.	9
1.4	Polímeros conductores.	14
1.5	Polarón.	16
1.6	Bipolarón.	17
2.1	Reacción de adición de pirrol.	27
2.2	Mecanismo de reacción propuesto.	28
2.3	Diagrama esquemático de un potenciostato de tres electrodos.	33
2.4	Celda electroquímica.	34
2.6	Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.	36
2.7	Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.	37
3.1	Espectro FT-IR de la molécula Py-C6.	41
3.2	Espectro FT-IR de la molécula Py-C8.	42
3.3	Espectro FT-IR de la molécula Py-C10.	42
3.4	Espectro FT-IR de la molécula Py-C12.	43
3.5	Espectro Uv-vis de la molécula Py-C6.	44
3.6	Espectro Uv-vis de la molécula Py-C8.	44
3.7	Espectro Uv-vis de la molécula Py-C10.	45
3.8	Espectro Uv-vis de la molécula Py-C12.	45
3.9	Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.	46
3.10	Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.	47
3.11	Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.	47
3.12	Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.	48
3.13	Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.	49
3.14	Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.	49
3.15	Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.	50
3.16	Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.	50

3.17	Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.	51
3.18	Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.	52
3.19	Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.	52
3.20	Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.	53

Índice de Tablas

Tabla		Páginas
1	Moléculas sintetizadas	40

Resumen

Este proyecto de investigación se enfocó a la síntesis de moléculas de Pirrol modificado con cadenas alquílicas de diferente longitud, y que estas moléculas al electro polimerizar presenten buena adherencia al acero al carbón y que sean capaces de inhibir o reducir los depósitos de asfaltenos.

En la primer etapa de este proyecto se llevaron a cabo las reacciones de sustitución electrofílica de las moléculas de pirrol con los bromo-alcanos de diferente longitud, la purificación de las moléculas y su caracterización química por espectrometría de IR, espectrometría Uv-vis y Resonancia magnética nuclear para determinar la estructura de las moléculas obtenidas.

La segunda etapa del proyecto consistió en realizar la electropolimerización en Carbono vítreo para observar la capacidad de la molécula para formar películas poliméricas, en medio acuoso y en medio orgánico. Los experimentos en medio acuoso consistieron en sales de K_2SO_4 y KNO_3 0.1 M. Para los experimentos en medio orgánico (acetonitrilo) se usó una sal cuaternaria de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHF) 0.1 M. Los electro depósitos se observaron por microscopia óptica. Debido a que no se observaron señales de una buena electropolimerización se decide analizar a fondo estas pruebas y descartar la formación de electrodepósitos sobre los sustratos de acero al carbón.

A partir de los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica, la tercer etapa consistió en realizar un análisis simulación molecular de las moléculas para justificar porque las moléculas no forman películas poliméricas, y observar hasta que numero de oligómeros se lograron formar.

Abstract

This research was focused on the synthesis of Pyrrole molecules modified with different length alkyl chains, and that these molecules after electro polymerization present good adhesion to carbon steel and the capacity of inhibiting or reducing asphaltene deposits on the metal surfaces.

In the first stage of this project electrophilic substitution reactions of the pyrrole molecules with bromo-alkanes of different length were performed, with the following purification of the synthesized molecules and the corresponding chemical characterization by IR spectroscopy, UV-VIS spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance to determine the structure of the obtained molecules.

The second stage of this project was the electropolymerization analysis on Carbon glass to observe the ability of the molecule to form polymer films in aqueous medium and in organic medium. The experiments consisted for the aqueous media using 2 salts, K_2SO_4 and KNO_3 both at a concentration of 0.1 M. As for the experiments in organic medium (acetonitrile) a quaternary salt of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHF) 0.1 M was used. The electrolytic deposits were observed by optical microscopy. Because no good electropolymerization signals were observed good it was decided to analyze the obtained results and figure out why the molecules did not electropolymerize properly and with this discard the electrodeposit formation on carbon steel substrates tests.

From the results obtained by cyclic voltammetry, the third step was to conduct a molecular simulation analysis to justify why the molecules did not form polymer films and to know which number of oligomers they were able to form.

Introducción

Los asfaltenos pueden precipitarse debido a cambios de la temperatura, presión ó composición durante la producción de crudo y a efectos electrocinéticos durante los procesos de transporte. La deposición de asfaltenos, es un fenómeno no deseable y tanto la prevención como los métodos de tratamiento pueden resultar muy costosos. Las resinas actúan como agentes peptizantes de los asfaltenos, son altamente polares, y por lo tanto, atraídas por los núcleos de asfaltenos cargados, ya que se sabe que los asfaltenos poseen una carga intrínseca y se cree que es responsable de su estabilidad dentro del crudo. Las resinas se concentran alrededor de la superficie de los asfaltenos formando una capa protectora, y a esta conjunción de resinas y asfaltenos, se le llama micelas. Estas micelas se encuentran en suspensión coloidal dentro del crudo y están sujetas a todos los cambios termodinámicos que el resto de los componentes sufren.

Existen diversos procedimientos para prevenir la formación de depósitos durante la producción, transporte y refinación, por ejemplo, la remoción mecánica, el uso de técnicas ultrasónicas, limpieza con solventes y la adición de inhibidores y dispersantes pero algunos de estos procedimientos pueden causar problemas durante la producción. El uso de sustancias que efectivamente estabilicen o solubilicen asfaltenos en crudos es una medida preventiva o una medida correctiva, que además tienen bajos costos y es de fácil aplicación. Los productos que actualmente están en el mercado contienen agentes anfífilos. Los inhibidores más comunes son ácido benzoico, nonilfenol, fenantreno, ácido ftálico y ácido salicílico, también se han encontrado estudios acerca del uso de aceites vegetales como inhibidores.

Estudios sobre la inhibición de depósitos de asfaltenos usando polímeros conductores aun no han sido desarrollados, sin embargo existen experimentaciones relacionadas con la estabilidad de los polímeros conductores sobre el acero y la inhibición de la corrosión. Con el objetivo de formar una película polimérica con buenas propiedades conductivas es decir que tengan un carácter inhibidor al fenómeno de la deposición de asfalto y que además presente una buena adherencia al acero al carbón se sintetizaron moléculas de Pirrol (Py) funcionalizadas con cadenas de hidrocarburos alifáticos.

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de asfaltenos

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que contienen parafinas, naftenos, aromáticos, hidrocarburos insaturados, compuestos de azufre y grandes variedades de otros compuestos, tales como tioles, sulfuros, sulfuros cíclicos, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofeno y naftobenzotiofenos. Entre los compuestos que contienen oxígeno pueden estar presentes alcoholes, fenoles, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, y furanos. El nitrógeno se puede encontrar en diferentes estructuras las principales son pirrol, indol, carbazona, benzocarbazona, piridina, quinolina, indolina y benzoquinolinas y sus componentes metálicos.^{1.1}

En términos más generales, el petróleo puede ser considerado como un conjunto de cuatro fracciones principales: los saturados; los aromáticos; las resinas; y los asfaltenos.^{1.2} Dependiendo del origen del crudo, la fracción de asfaltenos de petróleo puede ser más o menos importante.

Los asfaltenos son comúnmente descritos como la fracción del petróleo crudo que es insoluble en n-alcanos, como n-heptano, pero soluble en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno o tolueno y se considera que es la fracción más polar del petróleo. Los asfaltenos son una mezcla compleja de macromoléculas y su actividad interfacial se atribuye a la presencia de distintos grupos funcionales.^{1.3} En casi todos los yacimientos conocidos, el petróleo contiene asfaltenos en un estado tal que el crudo puede ser considerado como una sola fase. Sin embargo, los asfaltenos pueden someterse a separación de fases debido a cambios en la temperatura, presión, y composición durante los procesos de producción y de transporte. La precipitación de asfaltenos de la mezcla de petróleo puede ser seguida por su deposición sobre las superficies metálicas del equipo de transporte ó de producción.

Las resinas son definidas como la fracción del crudo constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano. La estructura de las resinas es similar a los asfaltenos, pero son más pequeñas en peso molecular con un rango de 250 a 1000 gr/grmol. Poseen una relación más alta de

cadenas alifáticas/anillos aromáticos que los asfaltenos, los cuales son recubiertos por las resinas.^{1.4} Éstas se constituyen en una interfase de transición entre el núcleo de asfalto y el resto de la matriz del crudo, la cual tiene usualmente una relación alta de parafinas/aromáticos.

Las resinas al igual que los asfaltenos son hetero compuestos y forman la fracción más polar del crudo. Las resinas tienen una fuerte tendencia a asociarse con los asfaltenos, esto reduce la agregación de los asfaltenos y determina en gran medida su solubilidad en el crudo.^{1.4} Las resinas son conocidas por tener una fuerte influencia en la estabilización de los asfaltenos dentro de un crudo. Su acción, normalmente descrita como peptización, puede representarse como su absorción en la periferia de la micela de asfalto y actúan como dispersante, estabilizando la interfase entre los asfaltenos y el resto del crudo.

1.2 Estructura de los asfaltenos

Los asfaltenos son sólidos de color marrón oscuro a negro, sin el punto de fusión definido. La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen, se ha reportado que diferentes muestras de asfaltenos precipitadas por el n-pentano y n-heptano de diferentes crudos del mundo poseen cantidades de carbono e hidrógeno que varían encima de un rango muy pequeño: $8.2 \pm 3\%$ en peso para el carbono; $8.1 \pm 0.7\%$ en peso para el hidrógeno. Esto indica que la relación de H/C también es bastante constante: 1.15 ± 0.05 . La relación constante de H/C sugiere que los asfaltenos tienen una composición definida.^{1.5}

Los asfaltenos tienen gran afinidad con los aromáticos en los que están disueltos y están formando soluciones micelares sumamente dispersas. Específicamente, son moléculas que presentan un efecto de repulsión con respecto a parafinas como el pentano y suelen formar macromoléculas complejas altamente polares.^{1.6} Se ha comprobado que estructuralmente los asfaltenos son una fracción de compuestos que existen naturalmente en el crudo como agregados de núcleos aromáticos condensados con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. En la figura 1 se muestran diferentes estructuras de algunos asfaltenos.

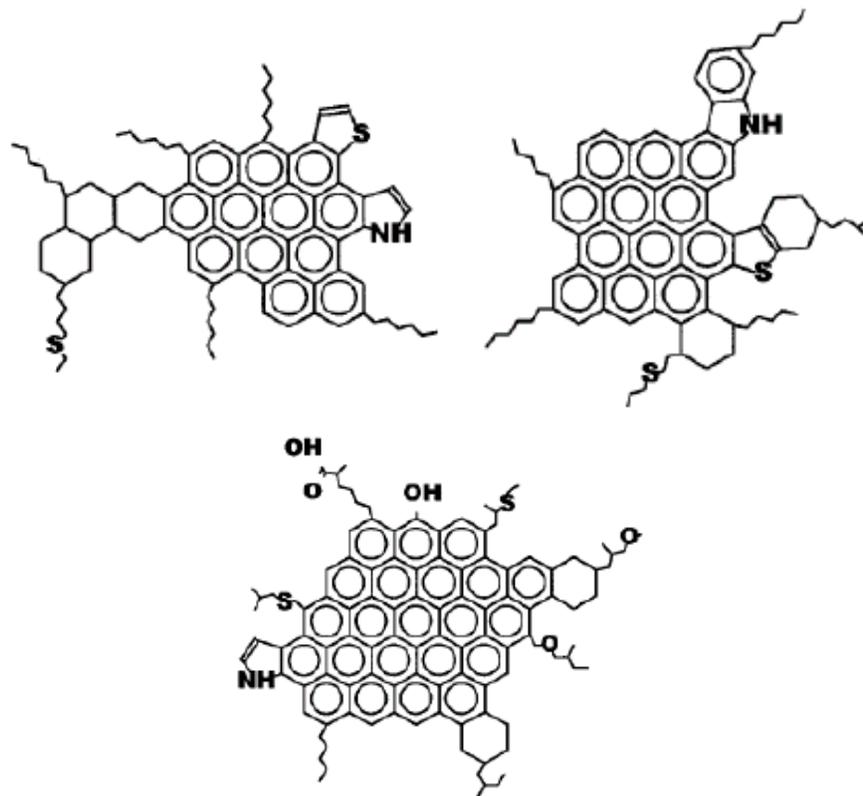


Figura 1.1. Estructuras de asfaltenos.

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en las porfirinas, pero aún se desconoce si estas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

Las moléculas de asfaltenos pueden tener un diámetro promedio molecular alrededor de 5 nm, las micelas de asfaltenos pueden tener un tamaño promedio alrededor de 25 nm, mientras que la molécula micelar puede tener tamaños mayores de 25 nm. Las partículas de asfaltenos pueden asumir varias formas cuando se unen a otras moléculas, dependiendo del tamaño relativo y polaridad de las partículas presentes en el crudo. Varias investigaciones experimentales han indicado que las micelas de asfaltenos podrían ser de forma esférica, cilíndrica o de disco.^{1,7}

1.3 Deposición de asfaltenos

Las resinas se concentran alrededor de la superficie de los asfaltenos formando una capa protectora en forma micelar y están sujetas a todos los cambios termodinámicos que el resto de los componentes dentro del crudo sufren. Ha sido demostrado que los asfaltenos tienen una carga intrínseca que puede ser positiva o negativa dependiendo de la fuente de crudo, si los asfaltenos se colocan bajo la influencia de un campo eléctrico externo migran hacia el electrodo de carga opuesta. Las resinas actúan como agentes peptizantes de los asfaltenos, son altamente polares y, por lo tanto, atraídas por los núcleos de asfaltenos cargados, es decir, los centros de las micelas. Se supone que las resinas peptizan los asfaltenos mediante la unión de hidrógeno intermolecular entre los dos. Si esta situación se altera, por ejemplo, por la incorporación de grupos polares en el medio, es razonable suponer que se genere un enlace entre estos grupos y los asfaltenos y reemplazar el enlace entre las resinas y los asfaltenos, lo cual resulta en desestabilización de los asfaltenos y las resinas y la deposición de los asfaltenos.^{1,8}

Los asfaltenos, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, ver figura 2 (a). Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano, cuando existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero se provoca que la concentración de moléculas de resinas cambie, ya que la estabilidad de estas ha sido alterada, algunas resinas abandonan la micela provocando una interacción mutua entre asfaltenos.

Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas como se observa en la figura 2 (b), formando un cúmulo asfálténico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálténicos de tamaño variable que se encuentren en el crudo. A este fenómeno se le conoce como agregación, ver figura 2 (c). En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálténicos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse

a las paredes de las tuberías, figura 2 (d). A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica.^{1.8,1.9,1.10.}

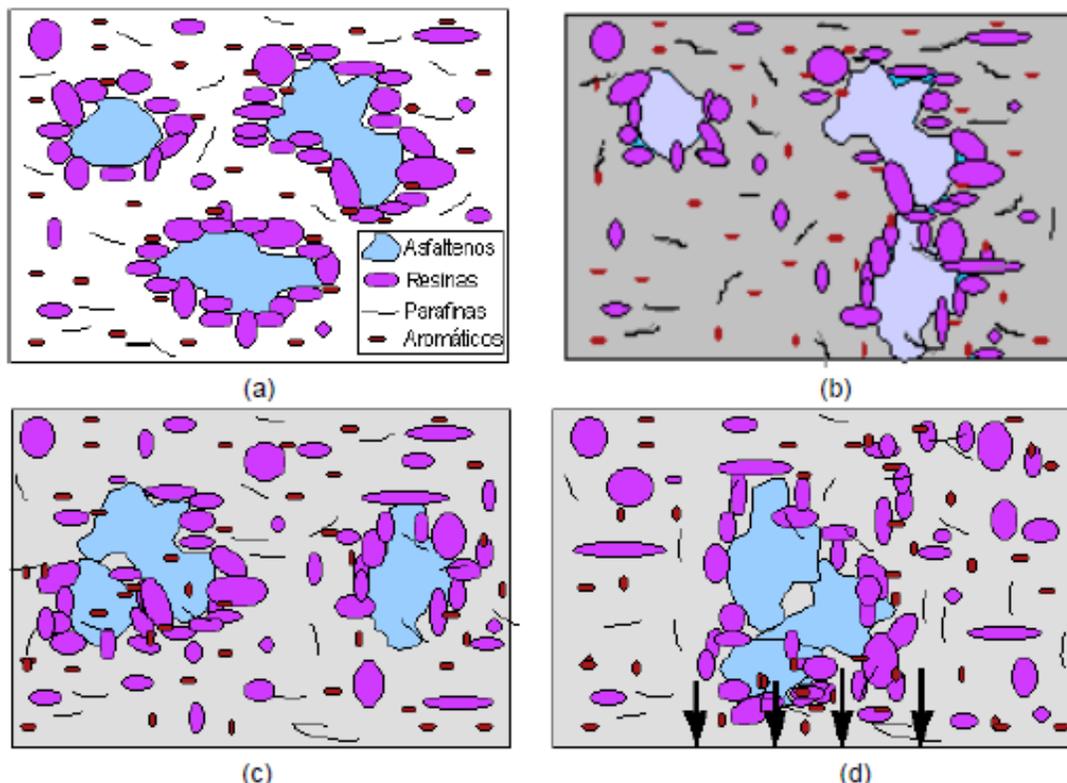


Figura 1.2. Fenómeno de deposición de asfaltenos.

1.3.1 Problemas de deposición de asfaltenos.

La deposición de asfaltenos es un problema de gran importancia ya que se presenta en diferentes áreas o procesos, por ejemplo, en el yacimiento puede significar daños a la formación y taponamiento in-situ; durante el proceso de producción, daños a la formación cerca del pozo y del subsuelo y taponamiento de los equipos de superficie y mal funcionamiento de los mismos, durante la etapa de refinación, taponamiento de columnas de destilación y pérdida de la capacidad de tanques, así como desactivación del catalizador, y finalmente durante el transporte, taponamiento, pérdida de la capacidad y corrosión de tuberías.^{1.11}

La deposición de asfaltenos puede manifestarse de muchas maneras, pero la más obvia se presenta en la etapa de extracción, las incrustaciones y depósitos de asfaltenos crean taponamientos de las tuberías y líneas de extracción en las instalaciones dentro y fuera del pozo. Se requieren ajustes más altos y mayores cuellos de botella para mantener el mismo nivel de producción hasta que las válvulas estranguladoras están completamente abiertas y las pérdidas de producción no pueden ser compensadas mediante mayor apertura de las mismas. Con el tiempo, el pozo puede taparse y dejar de fluir por completo o continuar con un flujo muy pequeño a manera "eructos" donde comienza el flujo y se detiene en diferentes intervalos de tiempo.

Un pozo completamente tapado es muy indeseable debido a que el costo de la limpieza de los asfaltenos para restablecer la producción es muy grande. Un método habitual de limpieza en este caso está extracción por cable, este método de limpieza es lento y costoso, especialmente si el tapón de asfaltenos en la tubería del pozo es muy duro y largo. Sin embargo, otras técnicas, tales como la perforación del tapón de asfaltenos en el interior del tubo o hidrolavado se han usado con un costo de limpieza mucho más elevado, debido al alto costo de movilización de estas unidades. Este tipo de operaciones de limpieza crea también otro tipo de problemas logísticos. Por ejemplo, dependiendo de qué tan duro sea el tapón de asfaltenos es posible que se necesiten una gran cantidad de lavados para eliminar el tapón. En el caso de las operaciones en mar esto puede ser un problema muy grande, sobre todo cerca de playas o zonas turísticas.^{1.12}

En todas las instalaciones en superficie la floculación y sedimentación de asfaltenos causa tremendos problemas, ya que los asfaltenos floculados se depositan en prácticamente todas las superficies que entran en contacto con el crudo. El mayor impacto de este problema es el control de seguridad y del proceso y equipos de indicación. Por ejemplo, en equipos de control de nivel y de indicación, así como mirillas en separadores de producción y otros contenedores se producen taponamientos y como resultado el desbordamiento de equipos. Dispositivos de seguridad de alta presión pueden no accionar y si las válvulas de seguridad también están tapadas con depósitos de asfaltenos y no se abren, cuando sea necesario, los resultados pueden ser catastróficos.^{1.13}

1.3.2 Factores que influyen a la deposición de asfaltenos

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará inestabilidad en el sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos. Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos. Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre las moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. El efecto de energía libre de Gibbs es tal que algunas micelas de resina-asfalteno, que inicialmente se difunden en el espacio de manera independiente, debido a las altas densidades y presiones, se agregan formando grandes cúmulos al disminuir la presión y la densidad.^{1.13}

La floculación de asfaltenos puede tener lugar ya sea por la temperatura del fluido, la presión y los cambios de composición o efectos electrocinéticos debido a la generación de potencial durante el flujo de fluido en el yacimiento. Durante la producción normal del yacimiento, se generan cambios significativos en la temperatura, además, a pesar de que se produce una caída de presión gradual durante la vida de la producción del yacimiento, en la mayoría de los casos, es generalmente aceptado que esta caída de presión puede actuar de manera que inhiba la floculación de asfaltenos.

Se conocen cuatro efectos diferentes o mecanismos para la deposición. Uno o más de estos mecanismos puede describir la deposición de compuestos orgánicos que puede ocurrir durante la producción, transporte o procesamiento de petróleo.^{1.14}

1.3.2.1 Efecto de Polidispersividad

El grado de dispersión de compuestos orgánicos pesados en el petróleo depende de la composición química del petróleo^{1.15}. La relación de moléculas polares/no polares y de partículas livianas/pesadas en el petróleo son los factores principalmente responsables de mantener la estabilidad de la mezcla de petróleo polidispersa. La deposición de compuestos orgánicos pesados puede explicarse por una perturbación en el balance polidisperso de la composición del petróleo^{1.16}.

Cualquier cambio en la temperatura, presión y composición así como la adición de un solvente miscible en el petróleo, puede desestabilizar al petróleo. Por ejemplo, un incremento del contenido de hidrocarburos aromáticos de un crudo, es decir la adición de un solvente polar miscible, originaría que las partículas de asfaltenos formen agregados del tipo micela, las cuales no crecen de tamaño cuando se incrementa la concentración.

Por otra parte, debido al incremento del contenido de hidrocarburos parafínicos de un crudo, las partículas de asfaltenos pueden separarse en una fase de agregados sólidos. Los segmentos de las fracciones separadas las cuales contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y/o hidrógeno pueden comenzar a flocular y como resultado produce los depósitos de compuestos orgánicos pesados las cuales pueden ser insolubles en solventes.^{1.16}

1.3.2.2 Efectos Coloidales Estéricos

Se ha demostrado que algunos de los componentes del petróleo, especialmente los asfaltenos tienen una fuerte tendencia para la auto asociación. Por un incremento prolongado del contenido de hidrocarburos parafínicos de un crudo, alguno de los compuestos orgánicos pesados, especialmente los asfaltenos, formarán coloides, se separarán de la fase de petróleo en un agregado (partículas grandes) y luego permanecerán suspendidas en el petróleo por algún agente de peptización como las resinas, las cuales serán adsorbidas en su superficie y las mantendrán en suspensión^{1.17}.

La estabilidad de dichos coloides, se considera que es una función de la concentración del agente de peptización en la solución, la fracción de la superficie de las partículas de asfaltenos ocupados por el agente de peptización y las condiciones de

equilibrio entre el agente peptizante en la solución y la superficie de las partículas asfaltenos. La cantidad del agente peptizante adsorbida es principalmente una función de su concentración en el petróleo^{1.17}.

1.3.2.3 Efecto de Agregación

Una variación en la concentración del agente peptizante, las resinas, en el petróleo causará que la cantidad adsorbida sobre la superficie de las partículas de asfaltenos cambien. La concentración de agentes de peptización en un petróleo caerá hasta un punto en el cual su cantidad adsorbida no será lo suficientemente alta para cubrir toda la superficie de las partículas de asfaltenos. Esto permitirá que las partículas de asfaltenos se unan (agregación), aumenten de tamaño y floculen^{1.16}.

1.3.2.4 Efecto Electrocinético

Cuando el petróleo fluye en un conducto, medio poroso, pozo, tubería, etc., existe un efecto adicional, efecto electrocinético, que debe ser considerado en la deposición de sus constituyentes orgánicos pesados^{1.17}. Esto es debido al desarrollo de una diferencia de potencial eléctrico a lo largo de la longitud del conducto, generado por el movimiento de partículas coloidales cargadas. Esta diferencia de potencial eléctrico podría entonces causar un cambio en las cargas de las partículas coloidales conducto abajo, produciendo como resultado final la deposición y taponamiento del conducto. Lo anteriormente expuesto se ilustra en la figura 3.



Figura 1.3. Deposición electrocinética y taponamiento en una tubería.

Se ha demostrado que los asfaltenos llevan una carga intrínseca. Esta carga se ha considerado en parte responsable de la estabilidad de las micelas de asfalteno-resina. Por lo tanto, las cargas similares en los núcleos de las micelas les impiden comenzar a agregar y flocular. En este punto, pueden pasar dos cosas para causar la floculación de las micelas; primero, un cambio de composición adicional, es decir, adición de un floculante que haría a las micelas menos solubles en el crudo y, como resultado, causar que las cargas eléctricas opuestas puedan ser superadas mediante fuerzas de atracción de Van der Waals-London (tipo de dispersión) y/o, en segundo lugar, la generación de un potencial de flujo debido a un flujo, o la aplicación de un potencial externo, lo suficientemente grande como para neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el equilibrio de fuerzas entre las micelas lo que provoca que la floculación de las mismas.^{1.18} Dos factores muy importantes en este caso son la velocidad del fluido que fluye del depósito y su composición, que dicta la solubilidad de las micelas de asfalteno en ella, los potenciales de flujo sustancialmente altos han sido medidos en la entrada y la salida de las tuberías y se determinó que el potencial de flujo generado como responsable de la floculación de los asfaltenos en suspensión. Otros factores que influyen en el proceso son el potencial zeta de los asfaltenos, su tamaño, la temperatura, las propiedades de transporte del petróleo, es decir, viscosidad, y otros.

En un yacimiento de producción las velocidades más altas se producen cerca de la perforación del pozo, donde todos los fluidos producidos convergen, en consecuencia, se espera que los problemas de depósito de asfaltenos causados por efectos electrocinéticos se concentren cerca de la perforación de pozo, donde la solubilidad de las micelas en el crudo es favorable la floculación. En estos casos trabajos acidificación adecuadamente diseñados pueden restaurar completamente la tasa de producción del yacimiento mediante la limpieza de los asfaltenos depositados y, por lo tanto, eliminando el daño a la formación, teniendo en cuenta que este es un procedimiento costoso^{1.19}.

1.3.3 Inhibidores de asfaltenos.

Existen diversos procedimientos para prevenir la formación de depósitos durante la producción, transporte y operaciones de refinación, por ejemplo, la remoción mecánica, el uso de técnicas ultrasónicas, limpieza con solventes, remoción con fluidos calientes o vapor

de agua y la adición de inhibidores y dispersantes. El tratamiento con solventes puede ser una buena alternativa, sin embargo los solventes mas aplicados como el tolueno, xileno, benceno y solventes clorados son inflamables, cancerígenos, peligrosos para manejar y dañinos al ambiente. Por otra parte algunos de los procedimientos antes mencionados pueden causar pausas durante la producción.^{1.20}

El uso de sustancias que efectivamente estabilicen o solubilizan asfaltenos en crudos puede ser una medida preventiva o una medida correctiva, que además de ser de bajo costo es de fácil aplicación.^{1.20} Los productos que actualmente están en el mercado contienen agentes anfifilos, el uso de este tipo de agentes y su efecto de estabilización de asfaltenos está basado en el comportamiento coloidal del crudo. Se ha demostrado, que la actividad de los inhibidores no depende sólo de la cabeza ácida, sino también de la cola alifática o aromática del agente anfifilo.^{1.21}

Un hecho importante acerca de los asfaltenos es que solo se depositan después de haberse floculado, la aplicación de un inhibidor sintético para prevenir la floculación de asfaltenos ha sido extensamente estudiada.^{1.22} Las moléculas utilizadas en estos agentes inhibidores tienen características similares con las resinas y se cree que interactúan con los asfaltenos de forma similar, ya que peptizan a los asfaltenos y los mantienen en solución. La eficacia de los inhibidores depende principalmente por sus características químicas y estructurales. Sin embargo, la capacidad del inhibidor para estabilizar de asfaltenos depende también del disolvente o del medio de dispersión.

Sin embargo, debido a la compleja naturaleza de los crudos, es necesario para estimar estas sustancias con tantos tipos de crudos como sea posible con el fin de obtener resultados más sostenibles. Por lo general, los estudios han abordado el uso de anfifilos no iónicos, tales como los nonilfenoles etoxilados para procesos de estabilización de asfaltenos^{1.23, 1.24, 1.25, 1.26}, y la importancia de las interacciones ácido-base para el proceso de disolución en disolventes alifáticos asfaltenos.^{1.27} El uso de distintos compuestos como inhibidores a la deposición de asfaltenos han sido reportados, ácido benzoico, nonilfenol, 4-nonilfenol, fenantreno, ácido ftálico, ácido salicílico, oxazolininas derivadas de polialquilos o polialqueno N-hidroxialquilo.^{1.21, 1.22, 1.26, 1.27, 1.28.}

Los aditivos comerciales son mezclas difíciles de caracterizar y, en general, sólo son eficaces con los crudos con los que fueron probados, el análisis de los cambios en la

composición de crudo por titulación con n-alcenos de bajo peso molecular es una técnica común para identificar la efectividad del aditivo sobre asfaltenos, algunos estudios han presentado alternativas para identificar y desarrollar sustancias más eficaces^{1,23}. Sin embargo, debido a la compleja naturaleza de los crudos es necesario, probar estas sustancias con tantos diferentes crudos como sea posible con el fin de obtener resultados más sostenibles. Por lo general, los estudios han abordado el uso de anfífilos no iónicos, tales como los nonilfenoles etoxilados para el proceso de estabilización de los asfaltenos y la importancia de las interacciones ácido-base para el proceso de disolución de asfaltenos en disolventes alifáticos.

En la búsqueda de nuevos inhibidores,^{1,26} la baja solubilidad de determinadas sustancias en los crudos se ha convertido en una barrera para el desarrollo de mezclas más eficaces, seleccionando diversos polímeros con grupos funcionales similares a los que normalmente se encuentran en la investigaciones relacionadas a la estabilización de los asfaltenos en los petróleos crudos y disolventes alifáticos, siendo la mayoría de ellos, total o parcialmente insolubles en los crudos estimados.

En la literatura, hay algunos estudios que han evaluado el uso de aceites vegetales para la prevención de la precipitación de asfaltenos. Los aceites vegetales son mezclas que, debido a su naturaleza química, son más solubles en aceites en bruto que, además, contienen algunas sustancias con características similares a los anfífilos ya estimados.^{1,20} Por ejemplo, el uso de líquido obtenido a partir de la cáscara del anacardo o castaña de cajú, formado casi totalmente por compuestos fenólicos con cadenas lineales alquílicas insaturadas (quince átomos de carbono) meta-sustituido en los anillos aromáticos, mostró un buen desempeño en el peptización y la inhibición de la precipitación de asfaltenos, otros aceites que se han investigado y que mostraron buenos efectos de inhibición a la deposición de asfaltenos son aceites obtenidos de almendras dulces, andiroba, aceite de coco y aceite de sándalo, así como ácidos orgánicos tales como palmítico, linoleico y caprílico.^{1,20}

A la fecha estudios en los que se utilicen polímeros conductores como agentes inhibidores a la deposición de asfaltenos no han sido reportados, por esta razón y basándose en las propiedades eléctricas intrínsecas de los asfaltenos, que se supone estabilizan las micelas asfaleno-resina y en los agentes inhibidores anfífilos que actualmente se utilizan, en este trabajo se estudia la posibilidad de utilizar distintas moléculas de pirrol modificado

que serán electropolimerizadas, con el fin de estabilizar las micelas en el crudo y detener la deposición de asfaltenos.

1.4 Polímeros Conductores

Los polímeros en general son materiales aislantes, sin embargo hace varias décadas se descubrieron los polímeros que conducen electricidad, son tan buenos conductores de electricidad que se les llamó metales sintéticos, fueron descubiertos en 1974 y desde entonces han despertado gran interés y rápido crecimiento en la electrónica de termoplásticos. El éxito de estos polímeros se basa en la unión de las propiedades eléctricas de los metales y la gran flexibilidad y baja densidad de los plásticos.^{1.29}

La conductividad de estos polímeros se debe a la adición de sustancias (dopaje) y también a la existencia de dobles enlaces alternados con enlaces simples. Esta estructura hace que a lo largo de ella los electrones deslocalizados tengan gran movilidad y libertad de a través de toda la estructura. Sin embargo, para que un electrón pase del orbital a un estado en el que se pueda mover se necesita una gran cantidad de energía, por ello se realiza el dopaje de átomos con electronegatividades muy distintas a las del carbono.

Existen dos tipos de polímeros conductores los extrínsecos y los intrínsecos. Los conductores extrínsecos son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga que favorece o mejora la conductividad del mismo, por ejemplo, negro de humo, polvo metálico, sales, etc.

Los conductores intrínsecos son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material, Los polímeros conductores más comunes, como ya fue mencionado, poseen una distribución de dobles enlaces $C = C$ alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena, en la figura 3 se observan polímeros conductores comunes, (a) Poliacetileno, (b) Polianilina, (c) Polipirrol y (d) Politiofeno.^{1.29, 1.30.}

Los polímeros que no presentan una cadena extensamente conjugada pero mantienen propiedades de transferencia electrónica activa electroquímicamente son a menudo denominados polímeros redox.

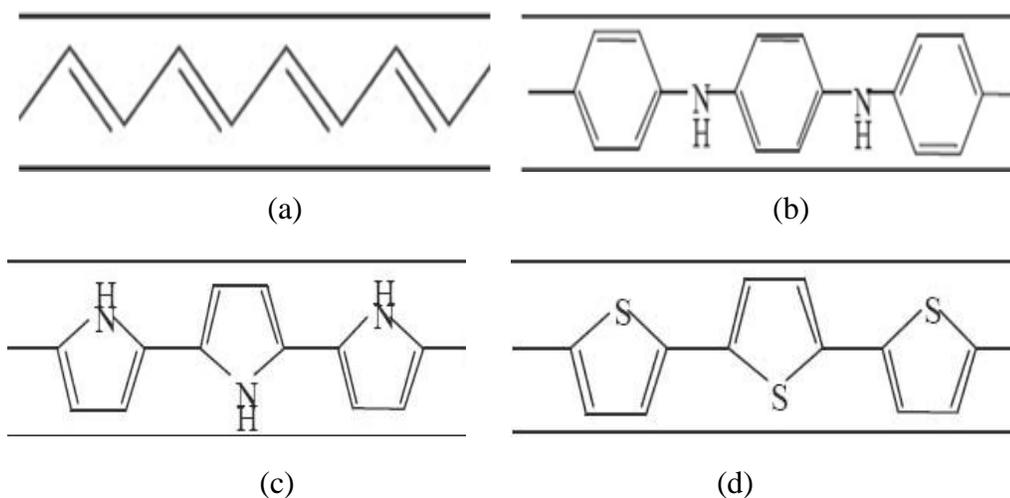


Figura 1.4. Polímeros conductores.

Los polímeros redox tienen grupos electroactivos localizados espacialmente que pueden ser oxidados o reducidos mientras que la transformación electrónica en los polímeros conductores normalmente conduce a la reorganización de enlaces en la molécula.

En las transiciones redox, la conductividad de estos polímeros puede variar entre varios órdenes de magnitud, pasando de valores típicos de aislantes hasta valores de conductores.^{1.31, 1.32} Estos polímeros muestran una conducción electrónica inducida por dopaje reversible en intervalos angostos de potencial. En los sistemas electrónicamente conductores la transferencia electrónica depende en mayor grado del campo eléctrico y la relación potencial vs corriente. Uno de los comportamientos más interesantes de estos polímeros es su capacidad de cambiar entre estados conductores y aislantes (o semiconductores). Todos los otros materiales, se encuentran normalmente como conductores o semiconductores o aislantes sin la factibilidad de cambiar entre estos estados.

El polipirrol es un ejemplo del cambio en presencia de un dopante^{1.33}; generalmente, los polímeros similares son parcialmente oxidados para producir materiales p-dopados. Los primeros trabajos en el área de los polímeros conductores fueron realizados por físicos, por lo cual se utilizó su terminología. Así, el polipirrol conduce cuando está en el estado oxidado, sugiriendo que la conducción es vía transportadores de cargas positiva (es decir, huecos) y el polímero se denomina p-dopado.

1.4.1 Dopaje

En este proceso se insertan átomos distintos a la estructura básica del polímero alterando el perfil energético de las bandas captando (conductividad tipo n) o cediendo electrones (conductividad tipo p). Una vez dopado el polímero se produce una relajación de la estructura polimérica debido a la introducción de cargas, este cambio favorece la formación de islas de carga tanto positivas como negativas, llamadas solitones, que son ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio, exhiben propiedades de partícula porque en cada instante su energía se encuentra confinada en una región del espacio definida y delimitada, así como la formación de polarones y bipolarones que resultan cuando un electrón de banda de conducción deforma la red cristalina de un aislante. Estas islas crean nuevas bandas de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, que son en último término responsables de la conducción en los polímeros^{1.34}. Las moléculas dopantes no reemplazan átomos del polímero si no que actúan como compensadores de carga, garantizando en todo momento la electronegatividad del polímero.

1.4.2 Conductividad

La conducción en los sólidos generalmente se basa en la teoría de banda, la cual postula que cuando los átomos o moléculas son agregados en el estado sólido, los orbitales atómicos externos que contienen los electrones de valencia son desdoblados a orbitales enlazantes y antienlazantes y forman dos series de niveles de energía separados por una barrera. Estos son denominados bandas de valencia y bandas de conducción, respectivamente, las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerá de cómo las bandas son ocupadas.^{1.35}

Si la banda de valencia esta solo parcialmente llena por los electrones permisibles, o si las dos bandas se superponen tal que no existe barrera energética entre ambas, la aplicación de un potencial permitirá el paso de algunos de los electrones hacia niveles vacantes donde estarán libres para desplazarse a través del sólido produciendo corriente eléctrica^{1.35}, esta es la descripción de un conductor.

Cuando la banda de valencia está completa y separada de la banda de conducción vacante por una barrera energética, no se presenta el flujo de electrones bajo la influencia de un campo externo y para hacerlo se requiere una considerable cantidad energética. Tales materiales serán semiconductores o aisladores, dependiendo de la barrera energética. El modelo de banda asume que los electrones están deslocalizados y pueden extenderse sobre toda la estructura.

La conductividad en los polímeros conductores no puede ser explicada por la teoría de bandas debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. La conducción macroscópica requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra por lo tanto, esta teoría tampoco explica el hecho de que los transportadores de cargas, generalmente electrones o huecos, en poliacetileno y polipirrol, no tienen espín.^{1,36}

Para explicar los fenómenos electrónicos en estos polímeros orgánicos se aplican conceptos utilizados por los físicos como son los solitones, polarones, bipolarones. El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conjugado, como el poliacetileno o polipirrol, origina una vacante (hueco o radical catión) que no se deslocaliza completamente como se esperaría de la teoría de banda clásica. Se produce una deslocalización parcial, extendiéndose sobre varias unidades monoméricas y causando una deformación estructural.

El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital no estable y tiene una mayor energía que las energías en la banda de valencia, es decir su nivel energético está en la barrera entre las bandas. Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero y es definido por la Física como polarón, el cual se muestra en la figura 5.^{1,36}

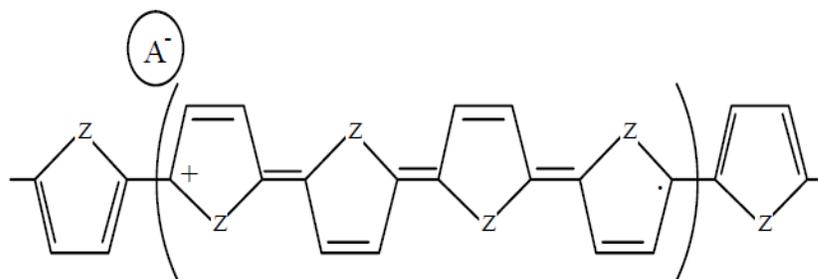


Figura 1.5. Polarón.

Si otro electrón se desplaza desde el polímero con el polarón, pueden presentarse dos posibilidades, puede originarse otro polarón independiente en otro segmento del polímero o la salida desde el nivel del primer polarón (salida del electrón desapareado) dando lugar a un dicatión llamado por los físicos bipolarón, como se observa en la figura 6.^{1.36}

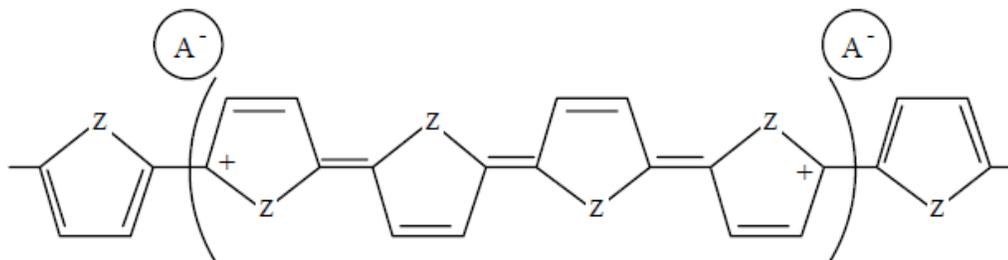


Figura 1.6. Bipolarón.

1.4.3 Síntesis de polímeros conductores.

Hoy en día los polímeros conductores se sintetizan y dopan tanto por medio químico así como electroquímico, se han reportado diversos métodos para sintetizar polímeros conductores, a continuación se mencionan los métodos más comunes:^{1.38}

1. Por síntesis directa (el método fue desarrollado por Sirakawa en 1971). La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.

2. Por oxidación química del monómero. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales de Fe³⁺ en disoluciones de pirrol. Se forma un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

3. Por oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero.

4. Por oxidación en plasma: La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

5. A partir de precursores: Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

6. Otros métodos: Pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc.

En la síntesis por vía química los polímeros son dopados después de haber sido sintetizados, esto se puede hacer uniendo el polímero a un electrodo sumergido en una disolución que contenga el ion dopante y realizando ciclos de oxidación-reducción, a diferencia de los medios electroquímicos donde la síntesis y el dopaje suceden de manera simultánea.

1.4.4 Síntesis electroquímica

La síntesis por vía química a pesar de ser muy usada implica la obtención de subproductos y la generación de desechos químico y se necesitan procesos de purificación del polímero formado para separarlo de la mezcla de reacción. Afortunadamente la síntesis por la vía electroquímica ha resultado muy eficiente ya que es posible controlar la cantidad y la forma del polímero formado y se puede separar fácilmente del medio al retirar el electrodo de la disolución.^{1.35}

En las reacciones de polimerización electro iniciada la celda contiene una disolución formada por un disolvente, una sal soluble(dopante) y un monómero, se introducen los electrodos en la disolución, para el dopado p se extraen electrones de los monómeros adyacentes al electrodo positivo por lo tanto la polimerización sucede sobre el electrodo, al crecer el estado oxidado el polímero incorpora electrones negativos para mantener la electro neutralidad en la solución.^{1.36} Las propiedades eléctricas de los polímeros conductores sintetizados electroquímicamente dependen fuertemente de variables como el potencial aplicado y el pH del medio externo.

La polimerización electroquímica consiste en la oxidación anódica de los polímeros en un electrodo inerte para formar películas. Además este método tiene la ventaja de poder combinarse con otras técnicas como espectroscopia Uv-vis, espectroscopia infrarroja,

espectroscopia raman, conductimetría, entre otras, para caracterizar las películas poliméricas depositadas en el sustrato in-situ.^{1.38}

Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga, una disolución que sólo contiene un disolvente, o que puede ser diferente del empleado en la síntesis y una sal, que también puede variar. La celda electrolítica contiene un electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Al pasar una corriente constante usando como ánodo el electrodo de trabajo, éste se recubre de polímero. Para realizar polimerizaciones a potencial de trabajo constante necesitamos un electrodo de referencia, este tercer electrodo sirve para fijar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia; la corriente sigue pasando entre el electrodo y el contraelectrodo.^{1.39}

La experimentación normalmente se inicia con una evaluación voltamétrica en el medio electrolítico seleccionado, que permitirá definir los parámetros electroquímicos para la electrólisis posterior. Tanto en esta etapa, como en la síntesis misma, se requiere un estricto control de variables electroquímicas, potencial del electrodo, la naturaleza del electrodo, densidad de corriente, conductividad de la solución, campo eléctrico, adsorción, concentración de solvente/electrolito soporte, también es importante considerar el diseño de la celda, en compartimientos, con separador poroso o membrana, estática o con flujo, al igual que el control de variables como la temperatura, la presión, el pH y el tiempo y otros aspectos tales como pureza del medio, presencia o no de agentes protonantes, oxígeno, atmósfera inerte, etc.^{1.40} A nivel de laboratorio, se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

1. La celda incorpora un electrodo de referencia para un estricto control del potencial del electrodo.
2. Una selección adecuada de electrodos de trabajo y referencia.
3. El medio de reacción (solvente y electrolito soporte, debe ser de alta pureza, conductividad apropiada y compatible químicamente con el resto del sistema).
4. La experimentación debe ser realizada bajo atmósfera inerte.
5. Encontrar una adecuada relación entre el electrodo/volumen de solución.
6. Polaridad y propiedades del solvente.
7. Presencia o no de otros agentes químicos.

Desde un punto de vista científico el flujo de una corriente anódica a través de un sistema electroquímico formado por: un monómero, un disolvente y un electrolito puede iniciar las siguientes reacciones:

1. Formación de una capa de óxidos sobre el metal
2. Oxidación del monómero sobre el metal
3. Oxidación del disolvente
4. Oxidación del electrolito

Pero como este proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización de un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones ahora ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo. Aparece una nueva interfase metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución y entonces se producirán nuevas reacciones: ^{1.40}

1. Oxidación del polímero.
2. Degradación del polímero.

1.4.5 Aplicaciones de los polímeros conductores

Las aplicaciones de los polímeros conductores son tan numerosas y variadas que resulta prácticamente imposible resumirlas. Entre ellas podemos citar: baterías orgánicas (baterías recargables de bajo peso), visores electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz (LED), antiestáticos, emisores de interferencias electromagnéticas, bloqueadores de radares, aditivos anticorrosivos y membranas para la depuración de agua. ^{1.41}

Sin embargo, sus aplicaciones más espectaculares se encuentran en el campo de la biomedicina y de la biotecnología. En este contexto destaca el diseño de dispositivos analíticos con interacciones específicas y selectivas: músculos y nervios artificiales

(biomecánica), sensores para el reconocimiento de moléculas (biosensores) y sistemas liberadores de fármacos (farmacología).^{1.42}

1.4.5.1 Músculos artificiales

Un músculo puede ser considerado como un dispositivo electroquimiomecánico: un pulso eléctrico que llega desde el cerebro a través del sistema nervioso desencadena reacciones químicas y provoca un cambio en el volumen con el consiguiente movimiento macroscópico. Procesos similares son descritos con los polímeros conductores.^{1.42} Han sido reportados sistemas de dos capas (polímero conductor/polímero no conductor, adherente y flexible) para transformar los movimientos moleculares microscópicos en movimientos macroscópicos. En los músculos artificiales la energía mecánica se produce a partir de la transformación de energía eléctrica, es decir, la corriente eléctrica induce la oxidación/reducción de las cadenas de polímero conductor, produciendo las variaciones conformacionales que producen el movimiento. Los músculos artificiales trabajan tanto en expansión como en contracción, mientras que los naturales únicamente lo hacen en contracción.

1.4.5.2 Biosensores

Un biosensor es un sistema analítico formado por un elemento biológico inmovilizado (enzima, anticuerpo, célula entera, etc.) que actúa como fase sensorial, y un sistema transductor fisicoquímico. El objetivo del biosensor es producir una señal eléctrica que es proporcional a la concentración de un analito en particular o de un grupo de analitos. La posibilidad de utilizar transductores electroquímicos, térmicos u ópticos hace que el número de configuraciones y alternativas para resolver los problemas analíticos sea muy amplio ^{1.42}. Los biosensores constituyen un amplio campo de investigación debido a sus múltiples aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, los biosensores de glucosa son de gran importancia en el tratamiento de la diabetes mellitus.

1.4.5.3 Farmacología

La liberación electro controlada de sustancias activas mediante polímeros conductores es de gran interés en el campo de la farmacología, ya que permite administrar el fármaco a una velocidad constante en el momento adecuado.^{1.42} Las propiedades redox de estos compuestos facilitan el transporte controlado de iones a través de la membrana polimérica. Así, el cambio electroquímico del polímero viene acompañado por el movimiento de iones dopantes dentro y fuera de la membrana, las cuales actúan como contra iones manteniendo el balance de cargas. Mediante este mecanismo una infinidad de aniones (ferrocianidas, glutamato, adenosín trifosfato) pueden quedar atrapados electrostáticamente en membranas de polímero conductor y posteriormente ser liberados durante el proceso de reducción.

1.4.5.4 Baterías

Los procesos de oxidación/reducción de un electrodo polimérico pueden ser considerados como procesos de carga/descarga.^{1.41} El electrodo está cargado durante la oxidación y descargado durante la reducción. La densidad de energía almacenada viene dada por la capacidad de almacenamiento de carga. Esta propiedad, como fue mostrado anteriormente, cambia con las condiciones de síntesis. La potencia liberada depende de la cinética de reducción. Como ánodo de la batería se puede utilizar un electrodo de litio en un disolvente orgánico o un segundo polímero capaz de reducirse electroquímicamente. Se puede construir una batería todo sólido utilizando un electrolito en estado sólido con una conductividad lo suficientemente alta.

1.4.5.5 Dispositivos electrocrómicos

Durante la oxidación polimérica se forman nuevos niveles electrónicos vacíos en el polímero (polarónicos y bipolarónicos) entre la banda de valencia y la de conducción. Como la película reducida original era coloreada durante la oxidación aparecen nuevas absorbancias y el color cambia. El cambio de color entre un material semiconductor u otro

conductor provoca, al mismo tiempo, un cambio en la reflectividad. Estos cambios de color y reflectividad son reversibles como la oxidación reducción que los origina y están siendo utilizados para producir diferentes dispositivos: ventanas inteligentes, dispositivos de visualización, pantallas planas, etc.

1.4.5.6 Pantallas planas y dispositivos de visualización

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

1.4.5.7 Espejos inteligentes

Este dispositivo está basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. la reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

1.5 Bibliografía

1.1.-Freitas J.G., Perini N., Prado A.R., Sad M.S., Castro V.R., Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization, Fuel 91, 2012, p.p. 224–228.

1.2.-Thyrion F.C., Asphalt Oxidation, Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science, 40 B, 2000, p.p. 445-473.

1.3.-Karan K., Rudrake A., Hortonb J.H., A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces, Journal of Colloid and Interface Science 332, 2009, p.p. 22–31.

1.4.-Almehaideb R.A., Asphaltene precipitation and deposition in the near wellbore region: a modeling approach, Journal of Petroleum Science and Engineering 42, 2004, p.p. 157–170.

- 1.5.-Kokal S., y Sayegh S., Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum, paper SPE 29787, Middle East Oil Show, 1995.
- 1.6.-Pacheco J., y Mansoori G., In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents, paper SPE 38966, 1997.
- 1.7.- Mansoori G., Priyanto S., y Suwono A., Structure & Properties of Micelles and Micelle Coacervates of Asphaltene Macromolecule, AIChE Annual Meeting, 2001.
- 1.8.-Delgado J.G., Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación, Cuaderno FIRP 369A, 2006.
- 1.9.-Pfeiffer J.P. and Said N.J., Asphaltic Bitumen as a Colloid System, J.Phys. Chem. 44, 1940.
- 1.10.-Ray B.R., Witherspoon P.A. and Grim A Study of the Colloidal Characteristics of Petroleum Using the Ultracentrifuge, J. Phys. Chem. 61, 1957.
- 1.11.-Sabbaghi S., Shariaty-Niassar M., Ayatollah Sh. and Jahanmiri A., Characterization of asphaltene structure using atomic force microscopy, Journal of Microscopy, Vol. 231 Pt 3, 2008, p.p. 364–373.
- 1.12.-Leontaritis K.J., Asphaltene Deposition, A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches, Society of Petroleum Engineers 18892, 1989.
- 1.13.-Branco V., Mansoori G., De Almeida X.L., Park S., Manafi H., Journal of Petroleum Science and Engineering, 32, 2001, 217.
- 1.14.-Yarranton H.W., Asphaltene Self-Association, Journal of Dispersion Science and Technology. 26, 2005.
- 1.15.-Kawanaka S., Park, S., Mansoori G., The role of Asphaltene Deposition in EOR Gas Flooding: A Predictive Technique, paper SPE 17376, 1988.
- 1.16.- Mansoori, G., Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, Jornadas SPE, 1996.
- 1.17.-Mansoori G., Modeling and Prevention of Asphaltene and other Heavy Organic Depositions in Oil Wells, paper SPE 27070, 1994.
- 1.18.-Nellensteyn F.J., The Colloidal Structure of Bitumens, The Science of Petroleum, Oxford University Press, vol. 4, 1938.
- 1.19.-Binger J.W., Chemistry of Asphaltenes, American Chemical Society, 1984, p.p. 17-27.

- 1.20.-Da Silva A.C., Rocha L.C., Ferreira M.S., Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 51, 2006, p.p. 26– 36.
- 1.21.- Mena V.J., Zamudio L.S., Lozada M., Beltrán H. I., Buenrostro E., López S., Douda Y., Morales A., Hernández R., Barcenas M., Composición de aditivo inhibidor dispersante de asfaltenos a base de oxazolidinas derivadas de polialquil o polialqueniil N-hidroxialquil succinimidas, Patente Mexicana 2007.
- 1.22.-Licón S., Omar J., Selección de un Agente Inhibidor de la Precipitación de los Asfaltenos en los Crudos Provenientes de los Campos Quiriquire y Jusepín del Estado Monagas, Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo, 2003.
- 1.23.-Gonzalez G., Middea A., Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles, *Colloids Surf., A* 52, 1991, p.p. 207– 217.
- 1.24.-Loh W., Mohamed R.S., Ramos C.S., 1999. Aggregation of asphaltene obtained from a Brazilian crude oils in aromatic solvents, *Pet. Sci. Technol.* 17, 1999, p.p. 147– 163.
- 1.25.-Mohamed, R.S., Loh, W., Ramos, A.C., Delgado, C.C., Almeida, V.R., Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils. *Pet. Sci. Technol.* 17, 1999, p.p. 877– 896.
- 1.26.- Ibrahim H.H., Idem R.O., Correlations of characteristics of Saskatchewan crude oils asphaltenes with their asphaltene precipitation behavior and inhibition mechanisms: differences between CO₂- and n-heptane-induced asphaltene precipitation. *Energy Fuels* 18, 2004, p.p. 1354–1369.
- 1.27.-Chang C.L., Fogler, H.S., Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles: Study of the asphaltene–amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques, *Langmuir* 10, 1999, p.p.1758– 1766.
- 1.28.-Chang C.L. y Fogler H.S., Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oilsoluble amphiphiles, SPE Paper 25185 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 1993.
- 1.29.-Fernández T., "Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas", *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 4(4)*, 2003.

- 1.30.-Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R., Eds. Handbook of Conducting polymers, 2nd ed.; Marcel Dekker, 1998.
- 1.31.-Wallace G.G., Spinks G.M., Teasdale P.R., Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems; Technomic: Lancaster, 1997.
- 1.32.-Sezai Sarac A., Electropolymerization, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- 1.33.-Curran D., Grimshaw J. y Perera S.D., Poly(pyrrole) as a Support for Electrocatalytic Materials, *Chenz. SOC. Rev.*, 20, 1991.
- 1.34.-Owen J.R., Electrochemical Science and Technology of Polymers, R. F. Linford(Ed.), Elsevier Applied Science, 1987, p.p. 427-433.
- 1.35.- Benyoucef A., Electropolimerización de los isómeros del ácido aminobenzoico en medio acuoso, Tesis, Universidad De Alicante, Facultad De Ciencias, Departamento De Química Física, 2006.
- 1.36.-Street G.B., Clarke T.C., Geiss R.H., Lee V.Y., Nazzal A., Pfluger P. and Scott J.C, Characterization Of Polypyrrole, *Journal De Physique Colloque*, supplement No.06, Tomo 44, 1983 p.p. C3-599
- 1.37.-Doblhofer K., Rajeshwar K., Electrochemistry of Conducting Polymers, Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Inc, 1998.
- 1.38.- Otero T.F. y Rodríguez J., Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology, Kluwer Academic Pub., 179, 1993.
- 1.39.-Wattman R.J., Bargon J., y Diaz A.F., Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films, *J. Phys. Chem.* 87, 1983, p.p. 1459-1463.
- 1.40.-Vazquez O.E., Diseño de Inhibidores del Depósito de Asfaltenos en Acero al Carbón Utilizando Ppy y Pth, Tesis, Instituto Tecnológico de Ciudad Madreo, División de Estudios de Posgrado e Investigación, 2013.
- 1.41.- MacDiarmid A.G. y Espstein A.J., Science and Applications of Conducting Polymers, European Pyhsical Society industrial, 1990, p.p. 29-31.
- 1.42.-Salaneck W.R., Science and Applications of Conducting Polymers, Adam Hilger Ed., Norway, 1991.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de moléculas monoméricas.

Las moléculas monoméricas fueron sintetizadas a partir de pirrol y 4 diferentes bromo alcanos, bromo-hexano, bromo-octano, bromo-decano y bromo-dodecano utilizando polvo de zinc como catalizador y tetrahidrofurano como medio de reacción, a temperatura ambiente y con agitación constante.^{2.1} El término de la reacción se determinó por cromatografía en capa fina y tuvo una duración aproximada de 18 horas. La reacción se pasiva con una solución saturada de cloruro de amonio y éste se extrae con lavados de acetato de etilo. Después se evapora el solvente y se purifica el producto por recrystalización. En la figura 2.1 se muestra la reacción Barbier de adición nucleofílica, que presenta un mecanismo similar a las reacciones por reactivos de Grignard, para pirrol con bromo alcanos donde R representa las cadenas de diferente longitud, hexano, octano, decano y dodecano.

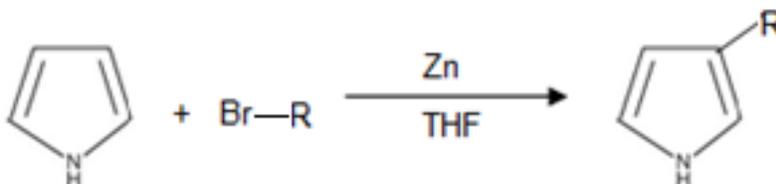


Figura 2.1. Reacción de adición de pirrol.

En la figura 2.2 se muestra el mecanismo de reacción propuesto en el cual se observa que en la primera etapa se forma el reactivo organometálico de Barbier (Zn-Br-R), el cual sufre una ruptura heterolítica, y el complejo metálico se adhiere al nitrógeno del anillo de pirrol gracias a la liberación de un protón, formándose una molécula inestable (Pirrol-ZnBr), la cual también libera un protón de uno de los carbonos localizados en la posición 2, en menor porcentaje, o en la posición 3, en mayor porcentaje, creando un carbanión, el cual reacciona con un carbocatión generado a partir de la ruptura heterolítica en una molécula de bromo-alcano, se libera el complejo metálico dejando un par de electrones libres en el nitrógeno del anillo del pirrol al cual se adhiere uno de los dos

protones antes liberados y el segundo protón reacciona con el carbanión generado durante la ruptura heterolítica del reactivo organometálico para completar la cadena alquílica.^{2.2}

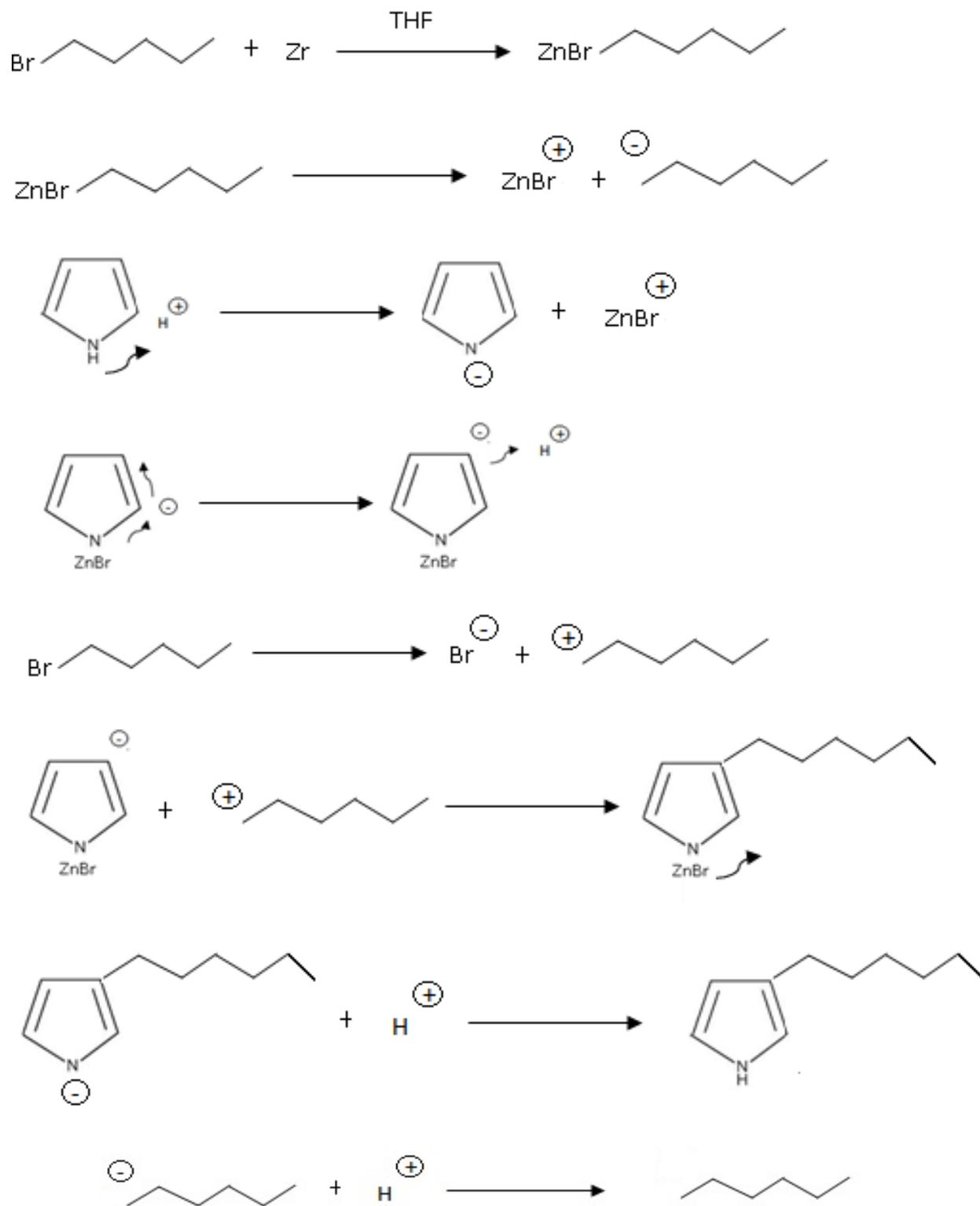


Figura 2.2. Mecanismo de reacción propuesto.

2.2. Técnicas de caracterización química.

2.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).

Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión (scattering). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales, los estados energéticos de las moléculas están cuantizados, consecuentemente, los procesos de absorción y emisión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Para cada molécula dada, su espectro de adsorción/emisión constituye una "huella" de la misma. Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas comparadas con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible).

Sin embargo no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento bipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la molécula, son activos al infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar, mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo.

Basado sobre el principio del interferómetro de Michelson. La radiación de la fuente, pasa a través de un "beamsplitter", que dirige la mitad de la radiación a un espejo fijo y la otra mitad a un espejo móvil. Los dos rayos se recombinan en el beamsplitter de una manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo. El resultado es un interferograma (intensidad en función del tiempo) la cual se convierte vía un

algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de Intensidad en función de la frecuencia (espectro).^{2,3}

Como resultado del análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier se obtuvieron los espectros de las cuatro moléculas sintetizadas. Con el resultado de este análisis se comprobó la obtención de moléculas de pirrol sustituidas. Este análisis se llevo a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (ITCM Campus 3), con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One

2.2.2. Espectroscopía de Uv-vis.

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula. En contraste la absorción de energía en la región Infrarroja estimulan la molécula completa y causa cambios vibracionales y rotacionales en esta lo cual caracteriza la entidad estructural de dicha molécula. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano o UV de cuarzo, se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares de electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano.

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces σ y enlaces π .

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante p. La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones σ ó π resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación Ultravioleta o Visible es capaz de efectuar dichas transiciones.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones de ancho de banda.^{2,4}

Al igual que el análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier se obtuvieron los espectros Uv-vis de las cuatro moléculas sintetizadas las cuales corroboran la obtención de moléculas de pirrol sustituidas. Este análisis se llevo a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria (ITCM Campus 3), con un espectrofotómetro UV-Vis Cintra 303 modelo GBC V4094.

2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un fenómeno físico por el que núcleos atómicos situados bajo la influencia de un campo magnético exterior de intensidad determinada absorben selectivamente energía del rango de radiofrecuencias pasando a un estado excitado, proceso que se conoce como interacción Zeeman.

Al cesar el aporte energético externo, estos mismos núcleos devuelven la energía absorbida para regresar a su situación de equilibrio termodinámico, en un proceso de relajación que puede ser captado, medido y cuantificado permitiendo la identificación de la molécula donde se ubica pues la liberación ocurre de forma característica según el tipo de átomos que los rodean y los enlaces establecidos con esos átomos.

Además, en la señal de relajación pueden identificarse sus coordenadas espaciales de origen, que junto a la información anterior y procesada con medios adecuados permite establecer un 'mapa' o información morfológica de la estructura donde se ha originado.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es, por lo tanto, una técnica instrumental no destructiva que permite el análisis de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos. Por medio de ella se puede deducir la identidad de la gran mayoría de compuestos orgánicos conocidos y desconocidos. Tan sólo se necesitan unos cuantos miligramos de sustancia para realizar un análisis. Por su versatilidad y la riqueza de la información que produce, es la técnica más usada en la identificación de nuevos compuestos orgánicos.

No todos los elementos periódicos son igual de susceptibles al fenómeno de magnetización y, por tanto, de resonancia. En relación con las características nucleares señaladas son susceptibles, y por lo tanto útiles para investigación por esta técnica, los núcleos cuyo número atómico o másico o ambos es impar y no poseen igual cantidad de protones que de neutrones. En este sentido los más empleados en la actualidad para la investigación por resonancia magnética, tanto es técnicas de imagen como espectroscópicas son el Hidrógeno⁻¹, al que se le atribuye un sensibilidad magnética de valor relativo 1 (100%) y, en menor medida, los núcleos de fósforo⁻³¹, carbono⁻¹³, sodio⁻²³ y otros.^{2.5}

2.3. Potenciostato.

Un potenciostato es un dispositivo electrónico que funciona como fuente de potencia de corriente continua de potencial conocido, y que suministra corrientes eléctricas que pueden variar desde nano a miliamperios, sin que el potencial altere su valor. Los potenciostatos emplean diferentes técnicas electroanalíticas, tales como Culombimetría y Voltamperometría, y en procesos de electrodeposición química enfocada hacia la síntesis de materiales. El potenciostato se emplea para controlar una celda y sus respectivos electrodos, donde se realiza la síntesis de los materiales.^{2.6}

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar, como lo muestra la Figura 2.3.

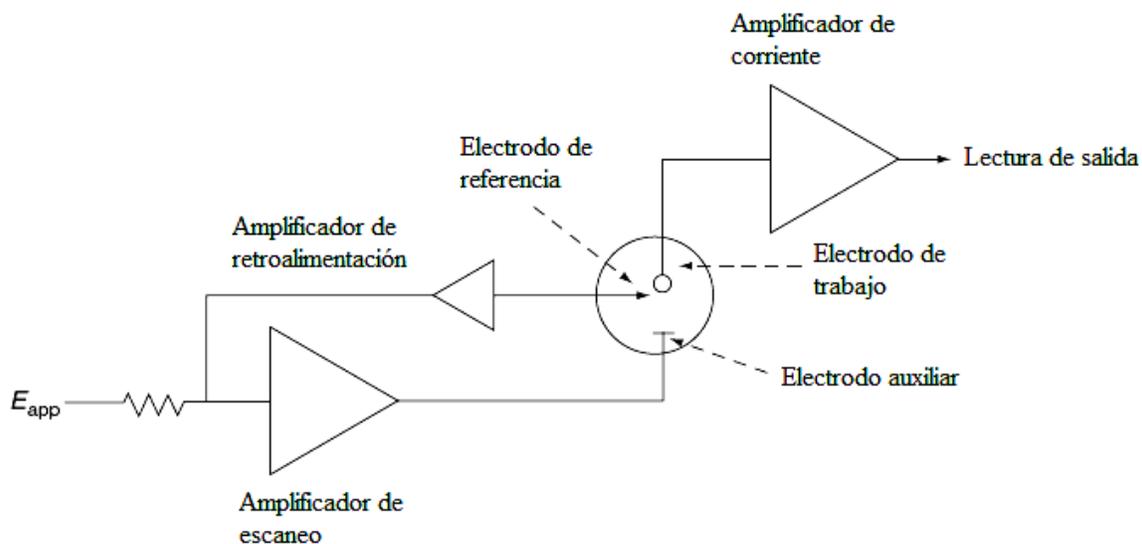


Figura 2.3. Diagrama esquemático de un potenciostato de tres electrodos.

El fenómeno de la electrólisis consiste en una reacción química, la cual es desencadenada por la aplicación de un potencial eléctrico. En ella ocurren los procesos de reducción y oxidación. Cuando se aplica esa diferencia de potencial a una carga resistiva, se obtiene un flujo de electrones o corriente, pudiendo así modelar el sistema químico como una serie de impedancias y conectarlas a un circuito eléctrico (potenciostato), el cual suministra una diferencia de potencial controlada y a su vez mide la corriente que circula por la celda electroquímica, ayudándose de un computador para registrar y visualizar los valores en forma automática a lo largo del proceso electroquímico. El proceso de electrodeposición química es ampliamente utilizado para realizar recubrimientos metálicos sobre productos semielaborados.

2.3.1. Preparación de la celda, electrodos y electrolito.

La celda electroquímica contiene un líquido conductor, llamado electrolito, y de tres electrodos, de trabajo, auxiliar y referencia, como se muestra en la Figura 2.4. Este tipo de celda, necesita una fuente externa de energía eléctrica, a diferencia de una celda galvánica. Cuando la corriente fluye, se producen reacciones electroquímicas a través de los procesos de electrólisis y el polímero se deposita en la superficie del cátodo. La electrólisis se usa en

los procesos electroquímicos en donde la reacción redox es forzada para que ocurra el transporte de una corriente directa mediante el electrolito.



Figura 2.4. Celda electroquímica.

Electrodo de Referencia.

Este electrodo se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido, permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de reducción o oxidación estudiado. El electrodo de referencia usado en este proyecto, fue un electrodo de Ag/AgCl.

Electrodo de Trabajo.

El electrodo de trabajo es un electrodo plano que posee un disco de naturaleza inerte y de diámetro perfectamente conocido. El electrodo que se utilizó en los estudios realizados fue un electrodo de Carbono vítreo.

Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo.

Generalmente se utiliza un electrodo de platino de 1 mm de diámetro o uno de C de 3mm de diámetro, por este electrodo pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el auxiliar a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el electrolito. El electrodo usado en el presente trabajo fue un alambre de Platino.

Electrolito soporte.

La elección del solvente es hecha principalmente por la solubilidad del analito y su actividad redox, y por las propiedades del solvente, como la conductividad eléctrica, actividad electroquímica y reactividad química, la naturaleza del solvente y el electrolito causan efectos en las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero, por lo que el solvente no debe reaccionar con el analito o con los productos, ni someterse a reacciones electroquímicas en un amplio rango de potencial. Los electrolitos soportes se requieren en experimentos de potencial controlado para disminuir la resistencia de la solución, eliminar los efectos de electromigración y mantener una fuerza iónica constante. El electrolito soporte inerte puede ser una sal inorgánica, un ácido mineral o un buffer, el cloruro de potasio o nitrato, cloruro de amonio, hidróxido de sodio o ácido clorhídrico son ampliamente usados cuando el agua es manejada como solvente y sales de tetraalquilamonio frecuentemente se ocupan en medios orgánicos.^{2,7}

Para la electrosíntesis de Pirrol modificado se utilizaron 3 electrolitos en medio acuoso, los cuales fueron KI, K₂SO₄, y KNO₃ 0.1 M y en un medio orgánico de Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHF) 0.1 M en acetonitrilo

2.3.2. Voltamperometría cíclica.

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. En

estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y el mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, es decir, a un número n de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar), tal como se muestra en la figura 2.5, y aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos.^{2,8}

El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies.

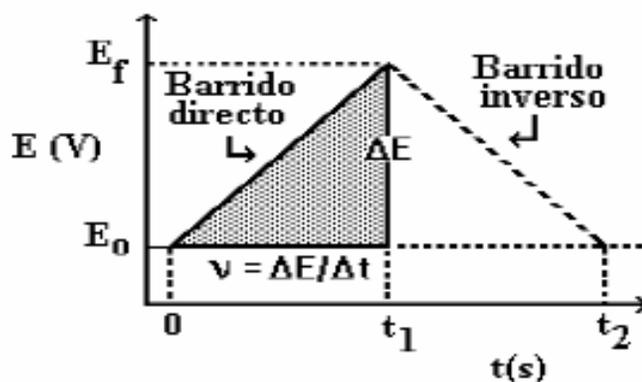


Figura 2.5. Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltametría cíclica.

Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. La figura 2.6 muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible $O + ne^- \leftrightarrow R$, en la cual se indican los distintos parámetros que nos pueden dar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_p^c), potencial del pico anódico (E_p^a), intensidad del pico catódico (I_p^c) e intensidad del pico anódico (I_p^a).

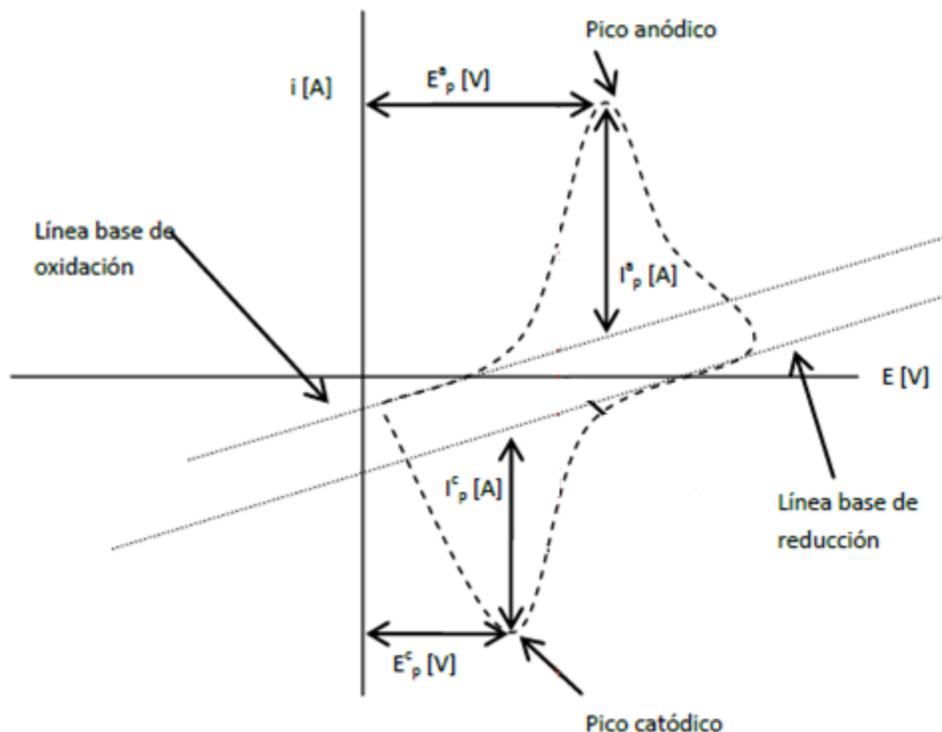


Figura 2.6.- Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.

Considerando la concentración de O como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente ya que no hay especies reducibles u oxidables. Al acercarse a la zona de reducción de O se desarrolla una intensidad catódica, donde luego se puede observar un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de O cerca de la superficie del electrodo disminuye. La intensidad del pico es debida a dos componentes: una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la segunda es la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo.

La intensidad anódica resulta de la reoxidación de R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume R en la reacción anódica.^{2,9}

2.4. Modelado Molecular.

El modelado molecular o simulación molecular engloba métodos teóricos y técnicas computacionales para modelar, imitar y predecir el comportamiento de moléculas. Las técnicas y métodos utilizados se encuentran en un amplio rango de campos de la física (termodinámica, mecánica clásica, mecánica estadística, mecánica cuántica, física matemática y ciencia de materiales), la química computacional y la bioquímica para el estudio de sistemas moleculares que abarcan desde pequeños sistemas químicos a grandes moléculas biológicas y materiales cristalinos.

Esencialmente, la simulación molecular consiste en reproducir, en un ordenador, procesos químicos y físicos. Esto se puede hacer escribiendo un programa computacional en que estén definidas las características del sistema a simular. Por ejemplo, para simular el comportamiento de dos cargas de distinto signo debemos definir su tamaño, su carga y, con una función matemática, la atracción electrostática entre ellas.

2.5. Bibliografía.

^{2,1}Yadav J. S., Reddy B. V. S., Muralikrishna P., Srinivas Ch., Zinc-mediated Barbier reactions of pyrrole and indoles: a new method for the alkylation of pyrrole and indoles, *Tetrahedron Letters*, Vol. 43, p.p. 5185-5187, 2002.

^{2,2}Abel, E.W.; Stone, F.G.A.; Wilkinson, G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (14 vols.) Pergamon, 1995.

^{2,3}Pretsch E., Clerk T., Seibl J. y Simon W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Ed. Alhambra Madrid 1980.

^{2,4}Hernández-Hernández, L.; González-Pérez, C., *Introducción al análisis instrumental*. Capítulo 3. Ed. Ariel Ciencia, 2002.

^{2,5}Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood Ltd., 1993

^{2.6}Bard A. y Faulkner L., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Wiley, 2000.

^{2.7}Brett C.M., Brett A.M., Electrochemistry, principles, methods, and applications, Oxford University Press, pp. 20, 1994.

^{2.8}Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications John Wiley & Sons, New York, 1980.

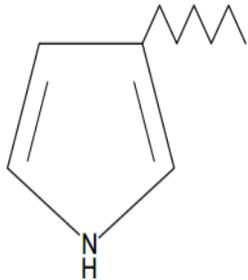
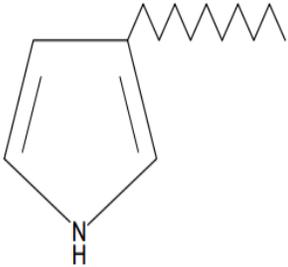
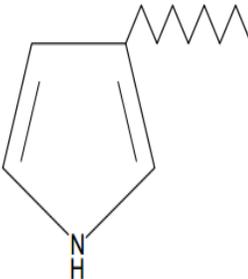
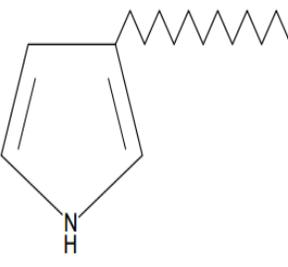
^{2.9} Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic Voltammetry, Journal of Chemical Education, Vol. 60, p.p. 702-706, 1983.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Moléculas sintetizadas.

Se presentan los resultados correspondientes de las técnicas de caracterización química mencionadas en el capítulo anterior, para las cuatro moléculas sintetizadas a partir de Pirrol (Py) con los 4 diferentes bromo-alcanos, Bromo-hexano, Bromo-octano, Bromo-decano y Bromo-dodecano, con las técnicas de caracterización fue posible comprobar la estructura de las mismas, también se presentan los resultados de las electroquímicas y la información obtenida a partir de la simulación molecular. En la tabla 3.1 se muestran los productos esperados de las reacciones realizadas.

Tabla 1. Moléculas sintetizadas

Clave	Nombre	Estructura	Clave	Nombre	Estructura
Py-C6	3-hexil-pirrol		Py-C10	3-decil-pirrol	
Py-C8	3-octil-pirrol		Py-C12	3-dodecil-pirrol	

3.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

En la figura 3.1 se muestra el espectro IR de la molécula de pirrol con una cadena alquímica de 6 carbonos como sustituyente (Py-C6), en este se puede observar la banda alrededor de 3373 cm^{-1} correspondiente a un enlace N-H, las bandas entre 2931 y 2877 cm^{-1} son características de los estiramientos y flexiones de CH_2 y CH_3 , la banda cerca de 1458 cm^{-1} está relacionado con los estiramientos de un enlace C-C en un anillo aromático, la banda alrededor de 951 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del enlace $=\text{C-H}$ y finalmente la banda alrededor de 730 que indica la longitud de las cadenas en la molécula, en relación al número de CH_2 presentes, con la cual se confirma la presencia de la cadena alquímica de 6 carbonos.

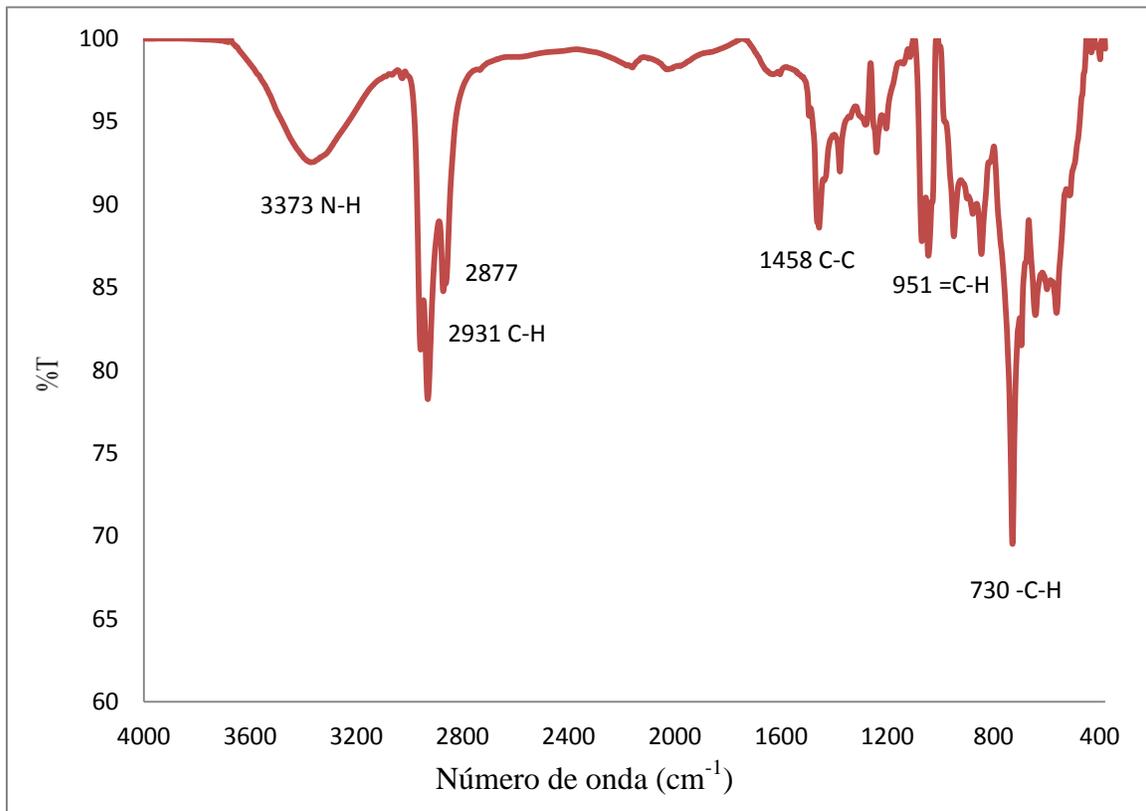


Figura 3.1 Espectro FT-IR de la molécula Py-C6.

En la figura 3.2 se muestra el espectro IR de la molécula de pirrol con una cadena alquímica de 8 carbonos como sustituyente (Py-C8), se pueden observar bandas similares

que en el espectro anterior, la banda de 3338 cm^{-1} correspondiente a un enlace NH, las bandas entre 2931 y 2873 cm^{-1} características de los estiramientos y flexiones de CH_2 y CH_3 , a diferencia del espectro anterior en este se puede observar la banda cerca de 1695 cm^{-1} característica de vibraciones del enlace N-H en grupos amina y que se puede relacionar con el N presente en el anillo del Pirrol, la banda de 1450 cm^{-1} característico de estiramientos C-C en un anillo, la banda alrededor de 895 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del enlace $=\text{C-H}$ y finalmente la banda alrededor de 729 cm^{-1} que indica confirma la presencia de cadenas alquílicas largas.

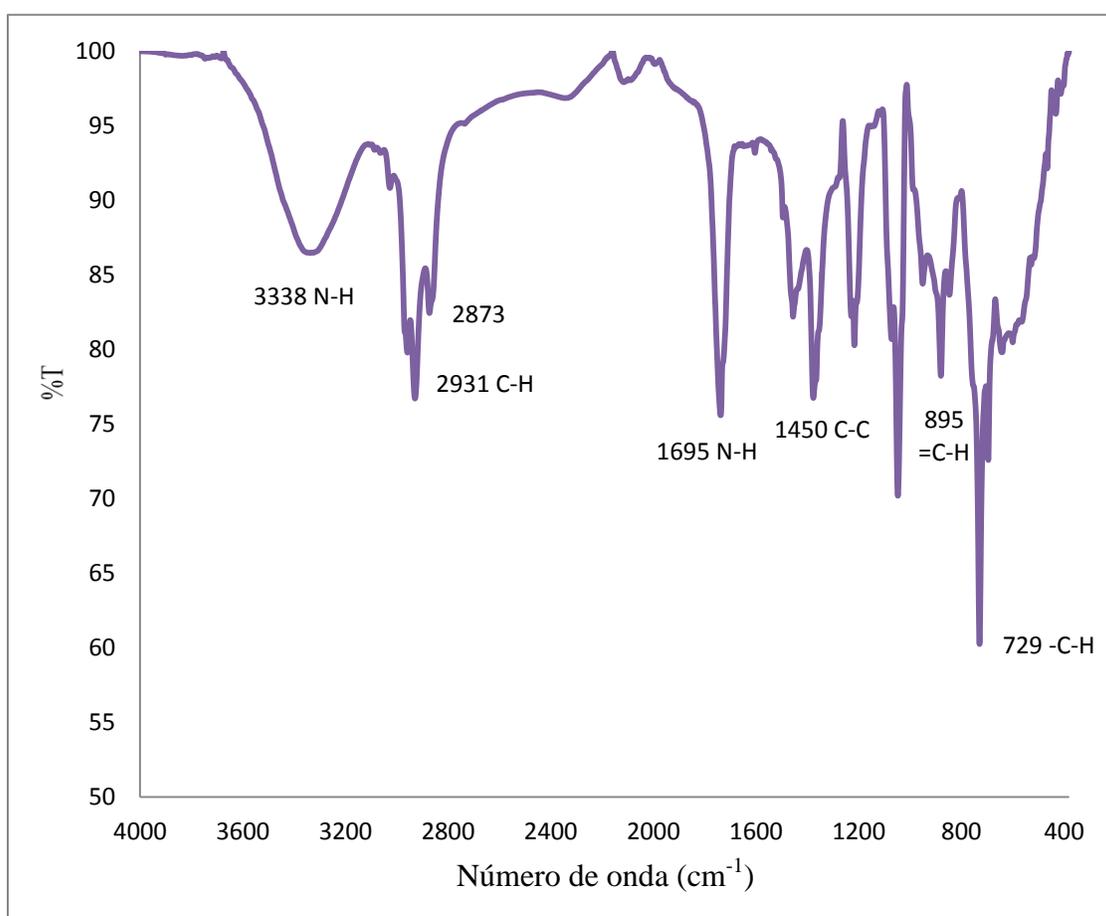


Figura 3.2 Espectro FT-IR de la molécula Py-C8.

En la figura 3.3 se muestra el espectro IR de la molécula de pirrol con una cadena alquílica de 10 carbonos como sustituyente (Py-C10), se observan, la banda de 3375 cm^{-1}

correspondiente a un enlace NH, las bandas entre 2926 y 2858 cm^{-1} características de los estiramientos y flexiones de CH_2 y CH_3 , la banda cerca de 1700 cm^{-1} característica de vibraciones del enlace N-H en grupos amina, la banda de 1396 cm^{-1} característico de estiramientos C-C en un anillo, la banda alrededor de 907 cm^{-1} que corresponde a vibraciones del enlace =C-H y finalmente la banda alrededor de 730 cm^{-1} que indica confirma la presencia de cadenas alquílicas largas.

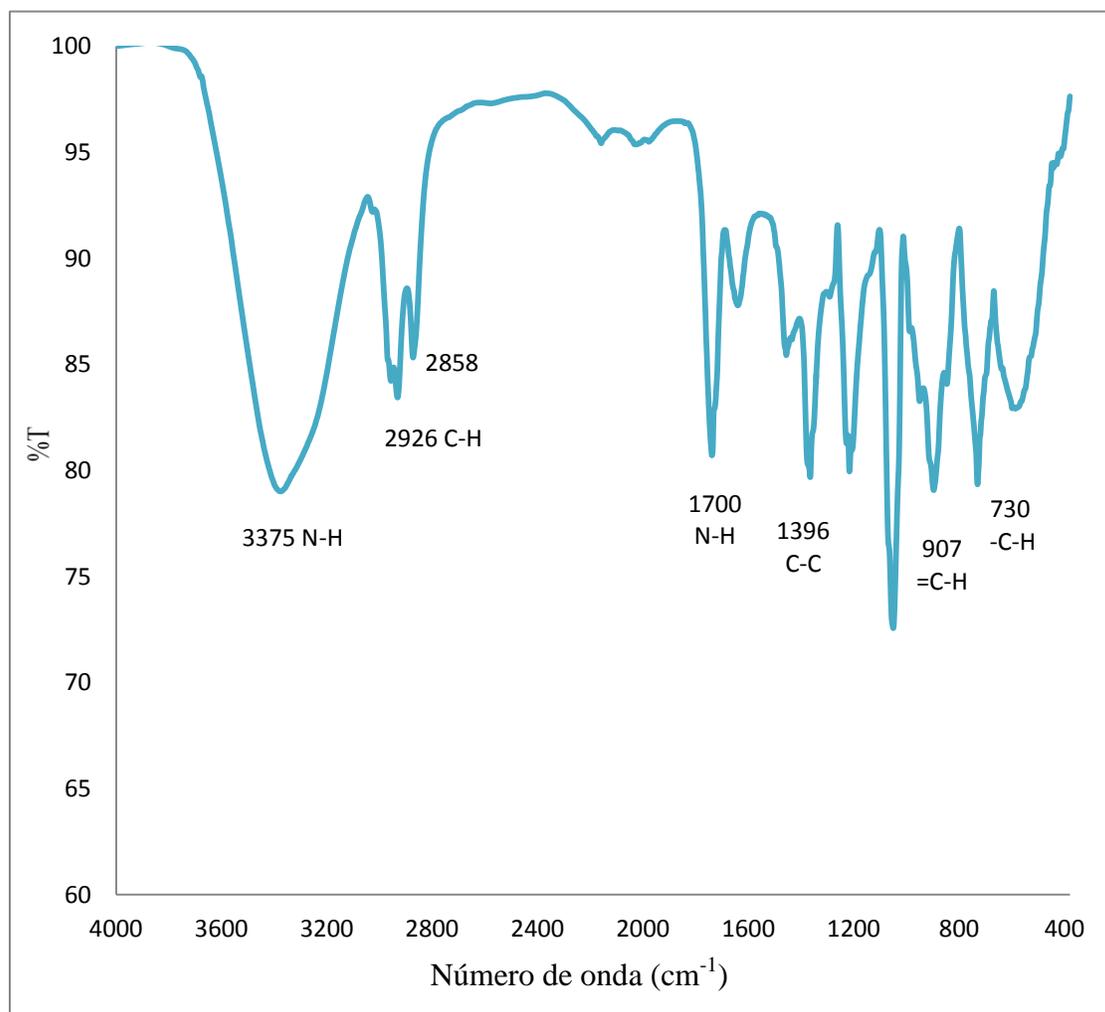


Figura 3.3 Espectro FT-IR de la molécula Py-C10.

En la figura 3.4 se muestra el espectro IR de la molécula de pirrol con una cadena alquílica de 12 carbonos como sustituyente (Py-C12), se observan, la banda de 3357 cm^{-1} del enlace NH, las bandas 2939 y 2852 cm^{-1} de los estiramientos y flexiones de CH_2 y CH_3 ,

la banda 1656 cm^{-1} del enlace N-H en grupos amina, la banda de 1414 cm^{-1} de estiramientos C-C en un anillo, y finalmente la banda alrededor de 727 cm^{-1} que indica confirma la presencia de cadenas alquílicas largas. en este espectro no se observa la banda que corresponde a vibraciones del enlace =C-H a diferencia de los anteriores.

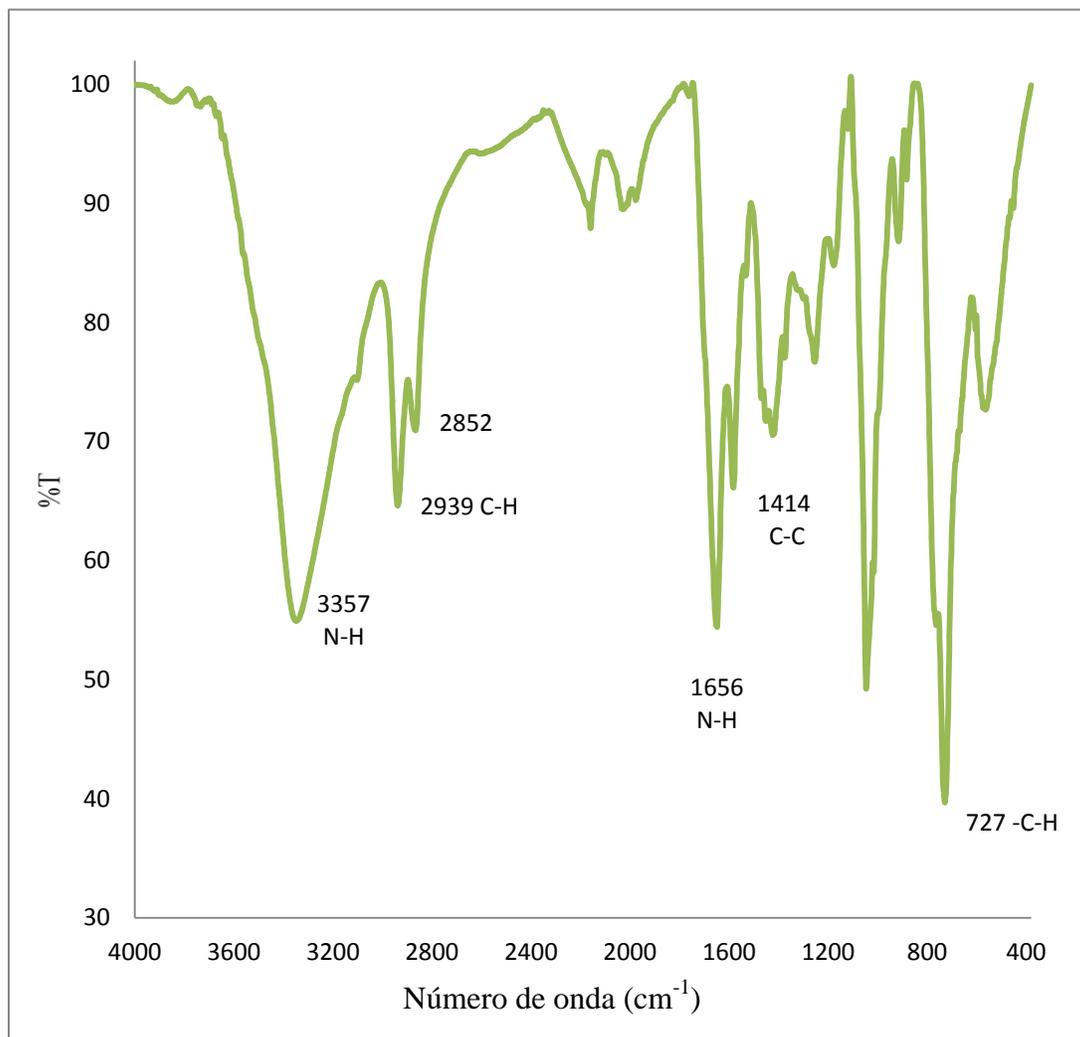


Figura 3.4 Espectro FT-IR de la molécula Py-C10.

3.3. Espectroscopia de Ultravioleta-visible.

La figura 3.5 muestra los espectros Ultravioleta-visible de las moléculas sintetizadas, la señal de absorción del pirrol generalmente se observa entre 200 y 210 nm,

en la figura se observa que las señales sufren un desplazamiento batocrómico hacia longitudes de onda de 260 nm esto debido a la sustitución que sufre el anillo del pirrol con las cadenas alquílicas.

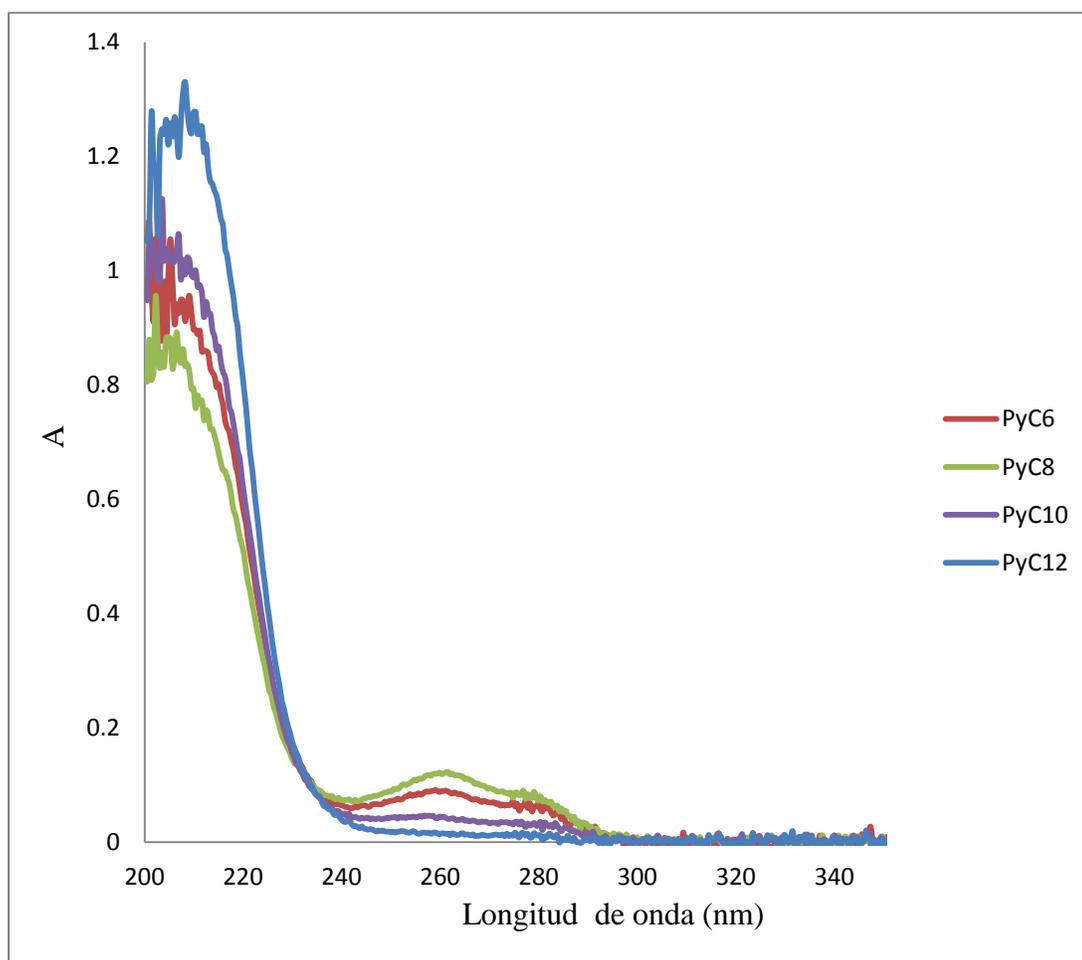


Figura 3.5 Espectro Uv-vis de la molécula Py-C6.

3.4. Electrosíntesis por voltamperometría cíclica.

Los electrodepósitos de PPy modificado se llevaron a cabo utilizando 3 electrolitos diferentes K_2SO_4 , y KNO_3 0.1 M en un medio acuoso y en hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M en acetonitrilo en un medio orgánico. Se varia el electrolito debido a que éste influye en las características morfológicas, electroquímicas y de adherencia del polímero formado. Basándose en estudios previos efectuados en el grupo de trabajo para la

electrosíntesis de PPy, se utilizó una ventana de potencial en voltamperometría cíclica de -0.8 a 1 V vs Ag/AgCl, 10 ciclos, 100 mV/seg. Los electrodepósitos fueron realizados en un electrodo de Carbono Vítreo para observar si las moléculas sintetizadas eran capaces de formar una película polimérica.

3.4.1. Depósitos en K_2SO_4 0.1M

La Figura 3.9 muestra el voltamperograma cíclico de la molécula Py-C6 en solución K_2SO_4 0.1M, en donde se observa una señal de oxidación a 0.45 V vs Ag/AgCl pero no se logra distinguir el electrodepósito en el sustrato, la señal es más alta en el primer ciclo que y en los ciclos subsecuentes disminuye lo que indica que en el primer ciclo la capa alcanzó un máximo de corriente y conforme transcurre el número de ciclos, este máximo de corriente anódico disminuye, este comportamiento es característico cuando el material sufre una pasivación o inactivación.

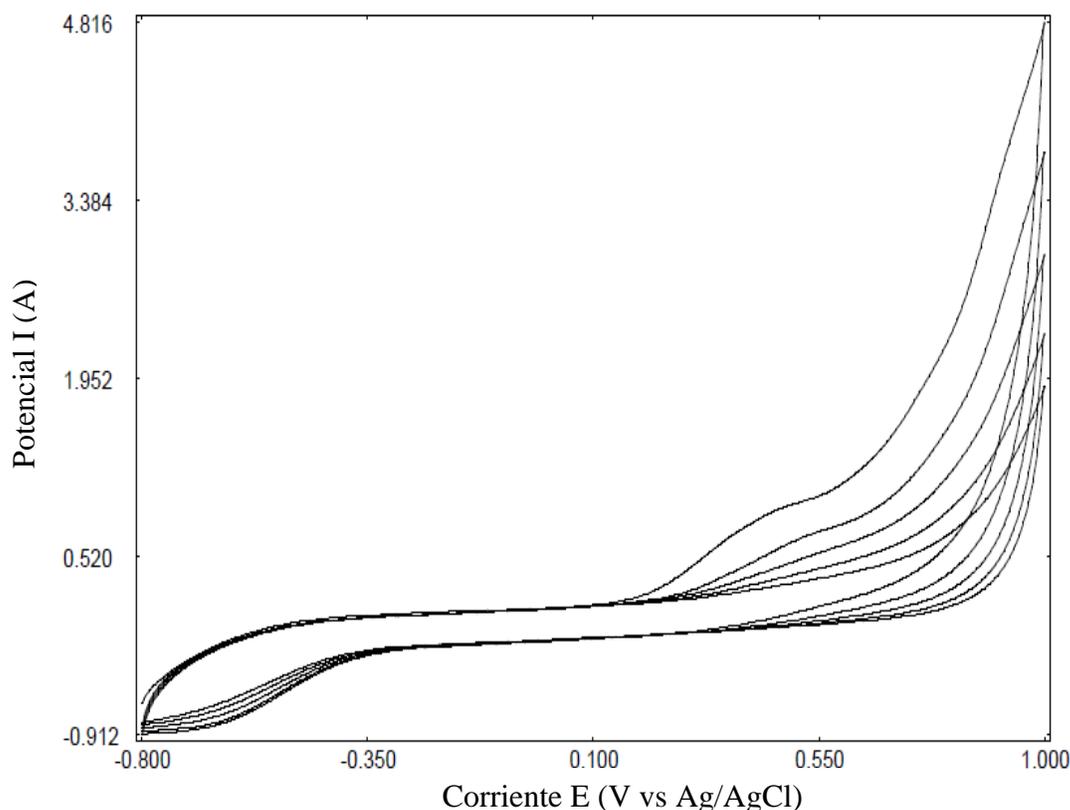


Figura 3.9. Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.

En la Figura 3.10 se muestra el voltamperograma cíclico de la molécula Py-C8 en solución K_2SO_4 0.1M, en donde, al igual que en el voltamperograma anterior, se observa una señal de oxidación desde 0.45 V vs Ag/AgCl pero no se logra distinguir el aumento de las señales con el paso de los ciclos de la técnica, se presenta el mismo fenómeno de pasivación que se observa en la figura anterior ni el electrodepósito en el sustrato.

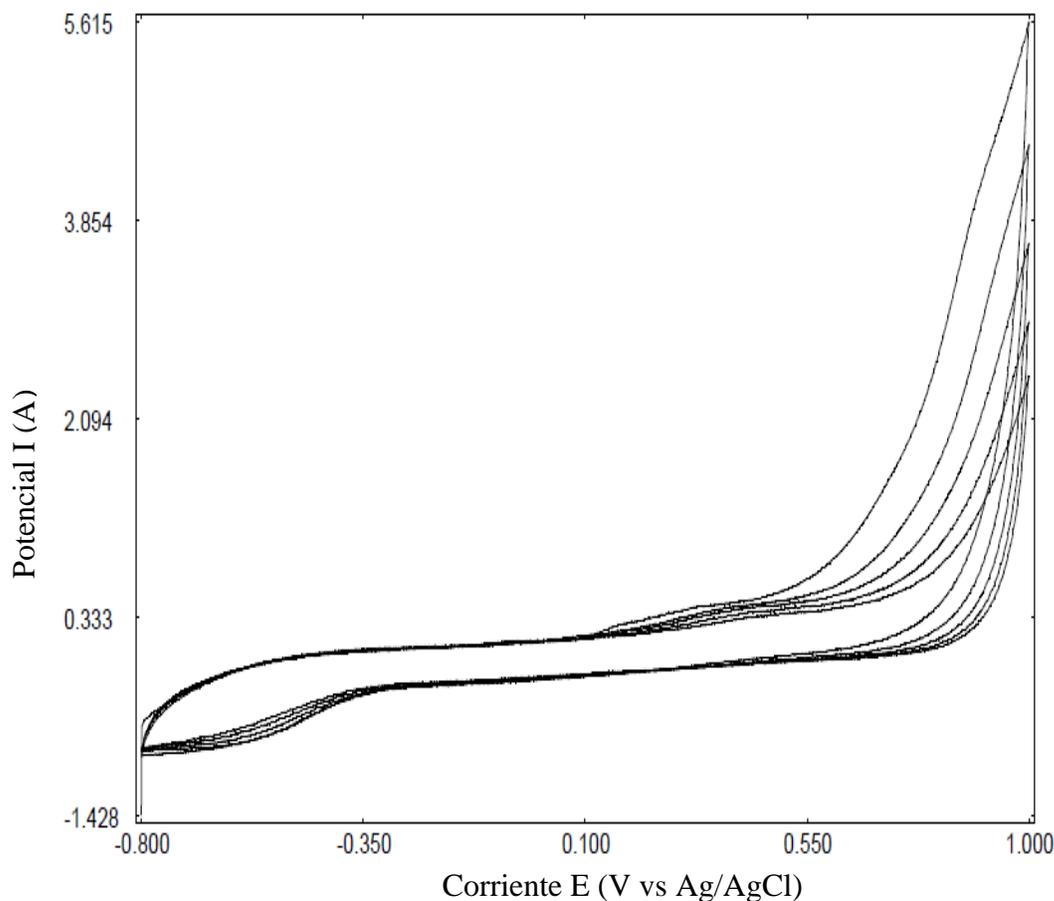


Figura 3.10. Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.

La Figura 3.11 muestra el voltamperograma cíclico de la molécula Py-C10 en solución K_2SO_4 0.1M, en donde, se observa la misma señal de oxidación en 0.45 V vs Ag/AgCl, con la misma tendencia a la pasivación observada en las figuras anteriores, ni tampoco se observa una formación de un depósito uniforme en el electrodo.

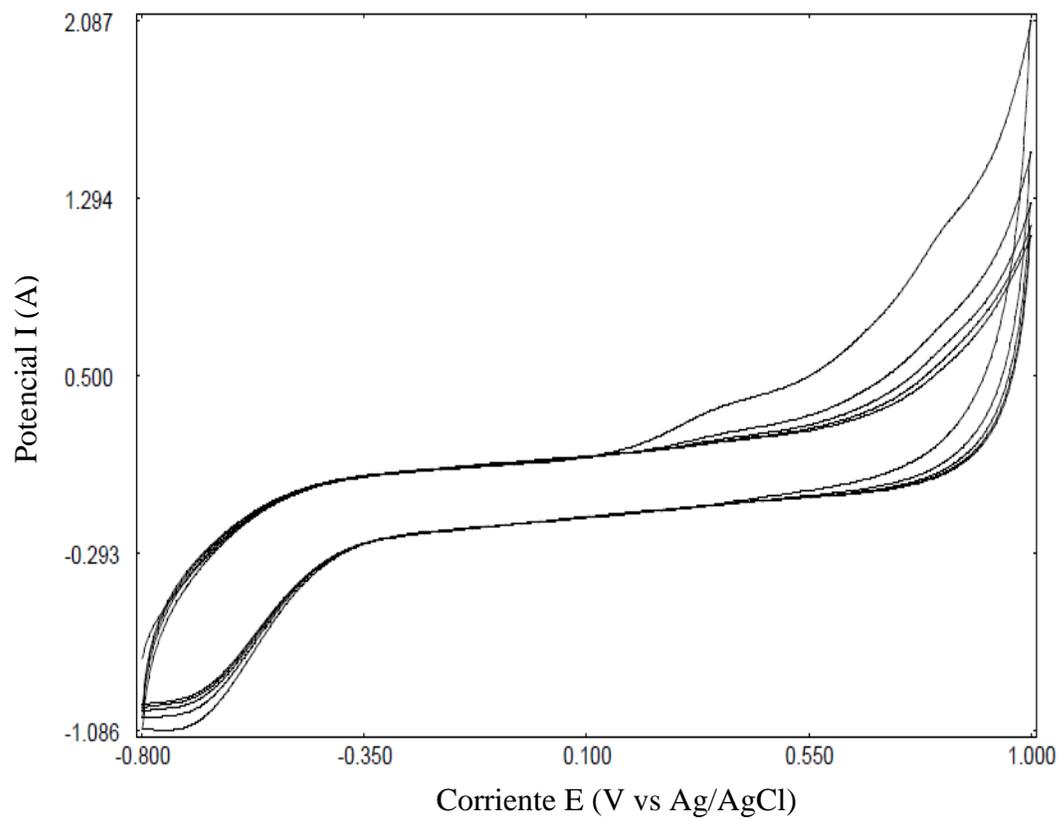


Figura 3.11. Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.

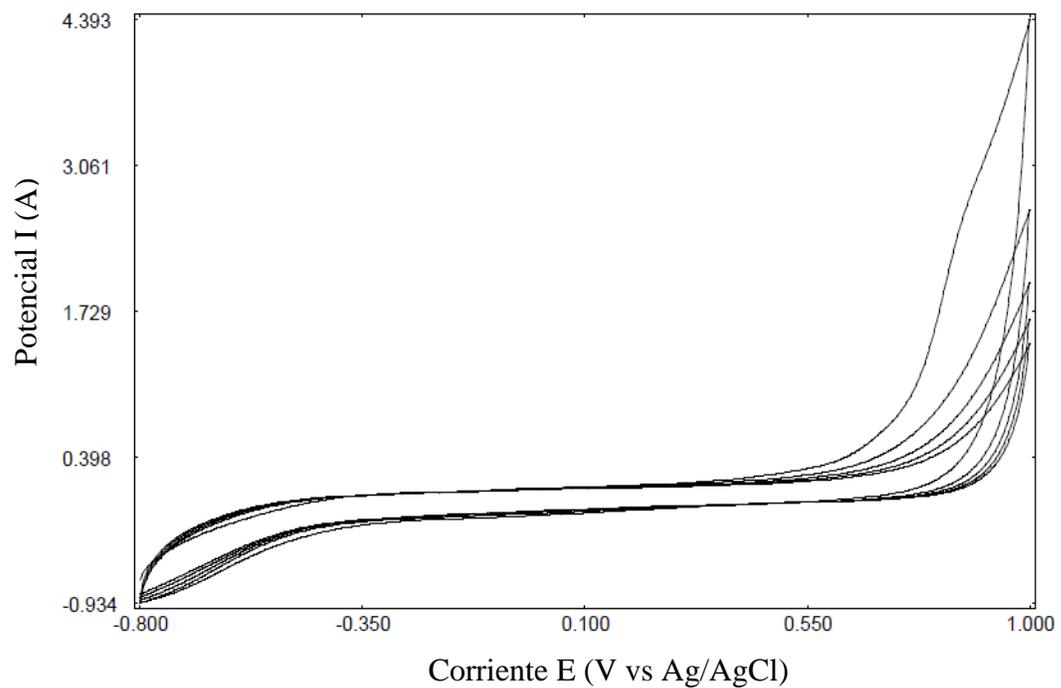


Figura 3.12. Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución K_2SO_4 0.1 M a 100 mV/s.

En la Figura 3.12 se muestra el voltamperograma cíclico de la molécula Py-C12 en solución K_2SO_4 0.1M, a diferencia de los voltamperogramas anteriores en este no se logra observar la señal de oxidación de pirrol.

En los voltamperogramas anteriores se puede observar que después del primer ciclo del análisis las señales van en decremento, contrario a lo que se esperaba, un incremento en las señales de oxidación con cada ciclo, lo que se traduce en la pasivación de las moléculas monoméricas. Uno de los motivos del porque no se logró la electropolimerización puede ser por la migración de los iones en la solución y por el bajo control del proceso de difusión de la misma.

Se modificaron diferentes variables como el electrolito soporte, la ventana de potencial eléctrico, concentración de las moléculas en solución, temperatura y agitación para mejorar la electropolimerización de las moléculas.

3.4.2. Depósitos en KNO_3 0.1M

Con el objetivo de mejorar la polimerización de las moléculas sintetizadas se varia el electrolito a KNO_3 0.1M, la ventana de potencial se cambia de -0.8 a 1.5 V vs Ag/AgCl y la velocidad del análisis se cambio a 200 mV/s, manteniendo el numero de ciclos en cada prueba en 10.

En la Figuras 3.13 se muestra el voltamperograma cíclico de la polimerización de el monómero Py-C6 en solución de KNO_3 0.1M, en este se puede observar una señal una señal grande y muy ancha en el primer ciclo del análisis y en los ciclos posteriores se observa que la señal de oxidación en 0.125 V vs Ag/AgCl disminuye demasiado en comparación al primer ciclo.

En la Figuras 3.14 se muestra el voltamperograma cíclico de la polimerización del monómero Py-C8 en solución de KNO_3 0.1M, en este se puede observar una señal a un potencial de oxidación de 1.2 V vs Ag/AgCl, en el primer ciclo del análisis se observa una señal grande y ancha que los ciclos posteriores no se logra observar claramente.

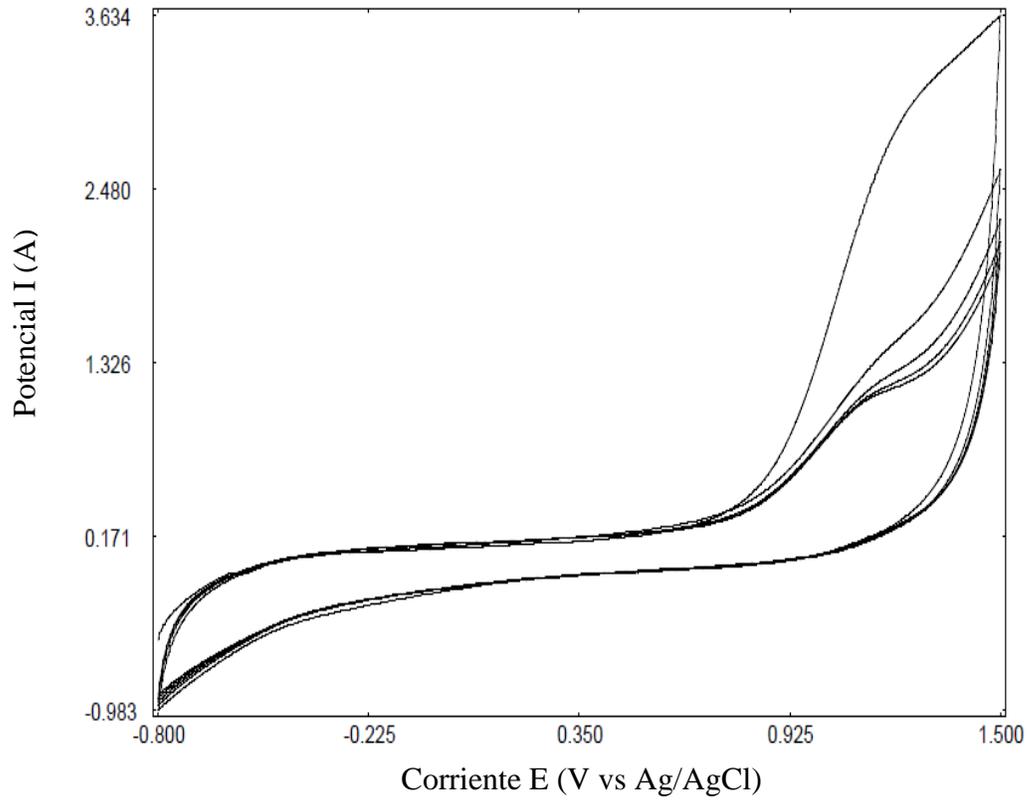


Figura 3.13. Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.

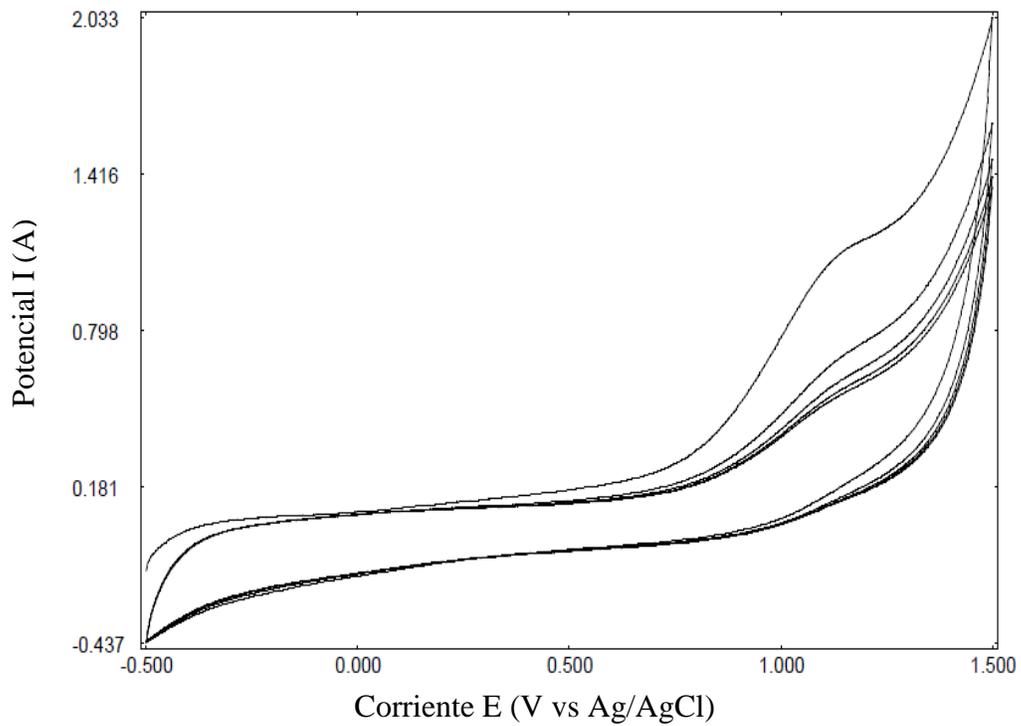


Figura 3.14. Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.

En la Figuras 3.15 se muestra el voltamperograma cíclico de del monómero Py-C10 en solución de KNO_3 0.1M, en este se puede observar una señal a un potencial de oxidación de 1.2 V vs Ag/AgCl, en el primer ciclo del análisis se observa una señal grande y ancha que los ciclos posteriores no se logra observar claramente.

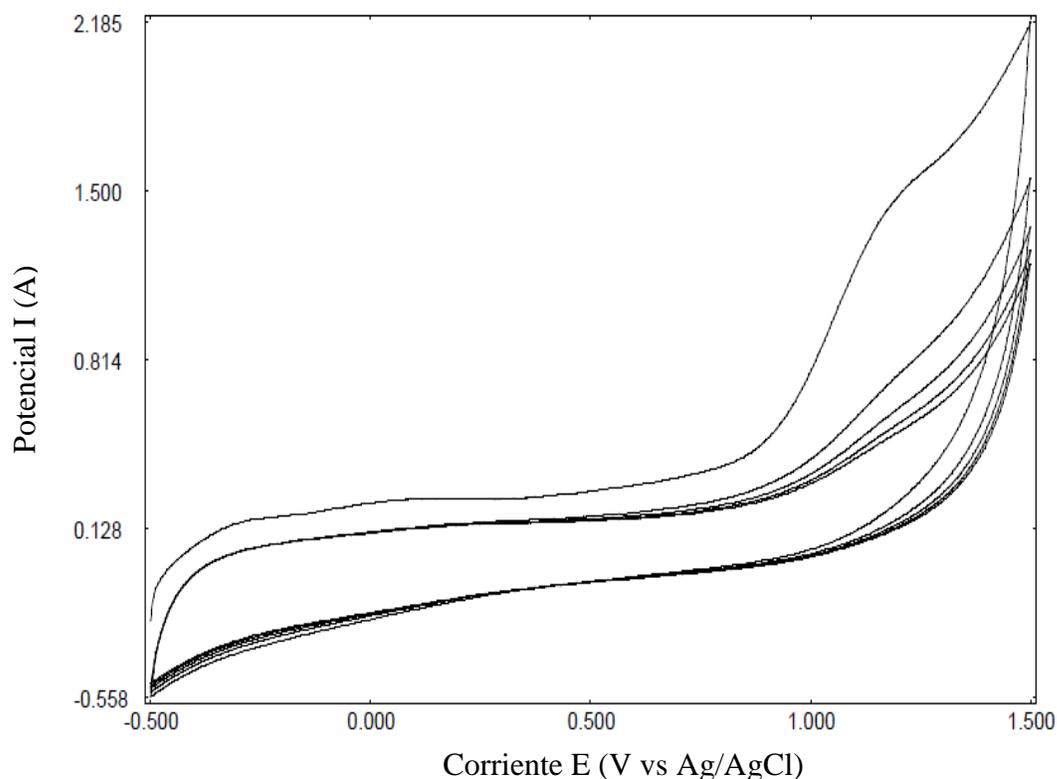


Figura 3.15. Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.

En la Figura 3.16 se muestra el voltamperograma del monómero Py-C12 en solución de KNO_3 0.1M, se observa una señal a un potencial de oxidación de 1.2 V vs Ag/AgCl, similar al caso anterior donde solo se observa la señal en el primer ciclo.

En estas figuras se aprecia que las moléculas siguen la misma tendencia que en el electrolito anterior (K_2SO_4), la pasivación de las moléculas, también se observó que la velocidad de corriente no tiene un efecto significativo en la electropolimerización de las moléculas.

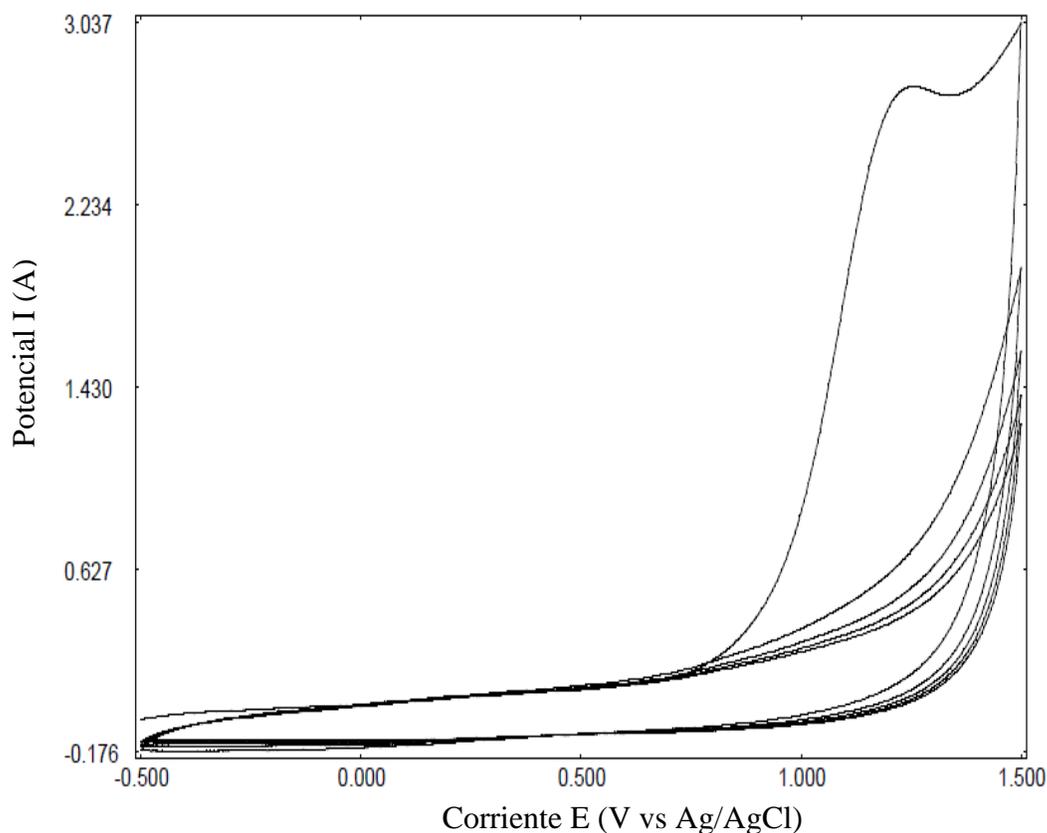


Figura 3.15. Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución KNO_3 0.1 M a 200 mV/s.

3.4.3. Depósitos en TBAHF 0.1M

Tomando en cuenta los resultados de las pruebas anteriores se decide cambiar la ventana de potencial 0.1 a 2 V vs Ag/AgCl, para la solución electrolito de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHF) 0.1 M en acetonitrilo manteniendo el numero de ciclos de las pruebas en 10 y a 100 mV/s ya que de las pruebas anteriores se determino que el proceso de electropolimerización de las moléculas es independiente de la velocidad.

La Figura 3.16 muestra el voltamperograma cíclico de la molécula Py-C6 en solución TBAHF en acetonitrilo 0.1M, en donde se observa una señal de oxidación muy fuerte alrededor de 1.4 V vs Ag/AgCl, estas señales son más grandes y pronunciadas que en los electrolitos soporte anteriores pero presentan la misma tendencia en este caso después del segundo ciclo la señal deja de crecer.

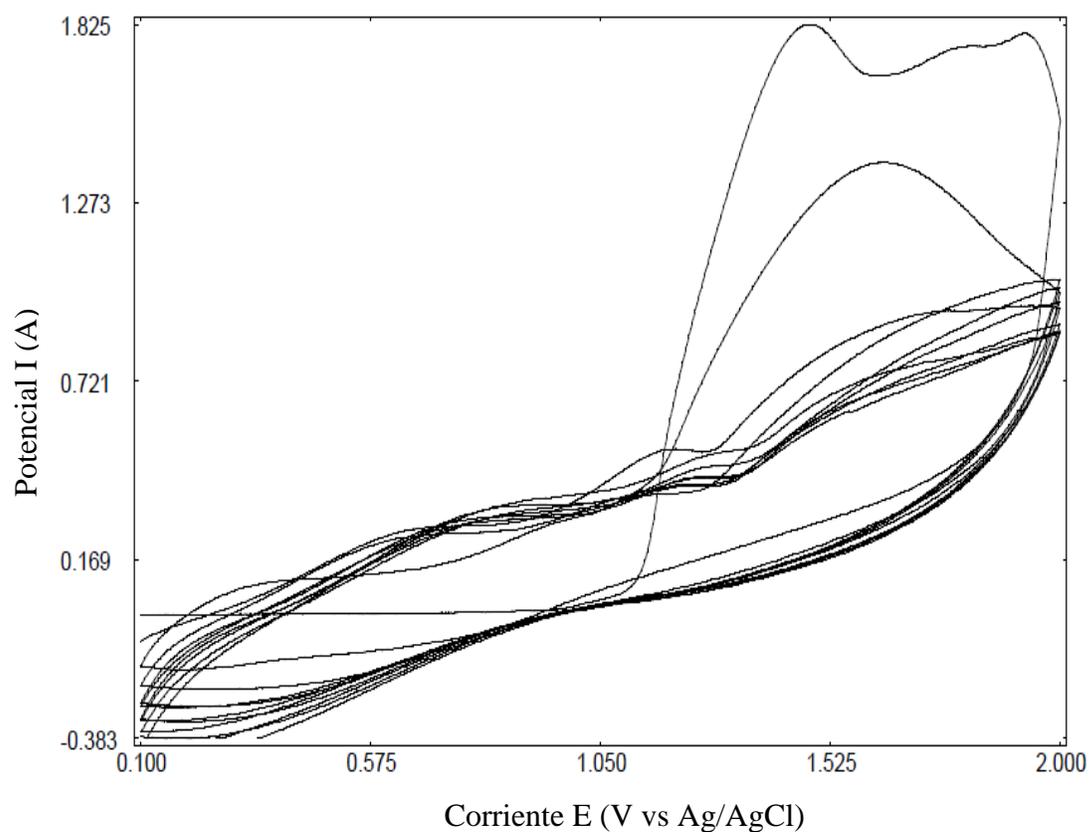


Figura 3.16. Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.

La Figura 3.17 muestra el voltamperograma de la molécula Py-C8 en solución TBAHF 0.1M, en donde se observa una señal de oxidación muy fuerte 1.2 V vs Ag/AgCl en el primer ciclo en el segundo se logra observar una señal mucho mas débil pero a partir del tercer ciclo no se observa ninguna señal.

En la Figura 3.18 se muestra el voltamperograma de la molécula Py-C10 en TBAHF 0.1M, en donde se observa la señal fuerte de oxidación 1.2 V vs Ag/AgCl en el primer ciclo pero en este caso es a partir del segundo ciclo que no se observa ninguna señal.

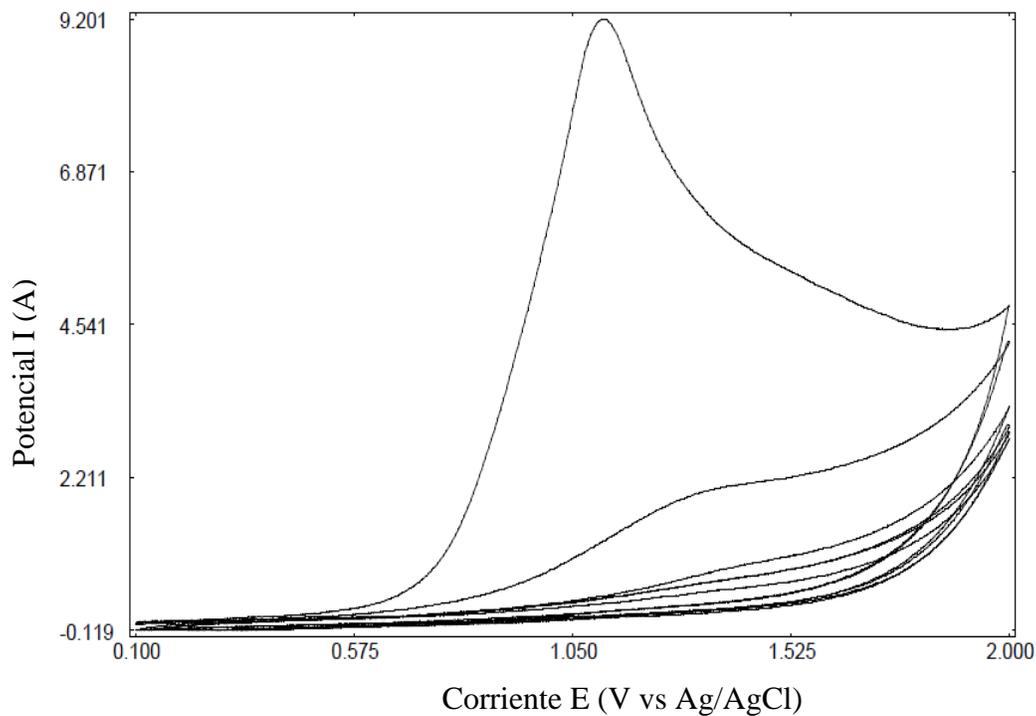


Figura 3.17. Voltamperograma cíclico de Py-C8 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.

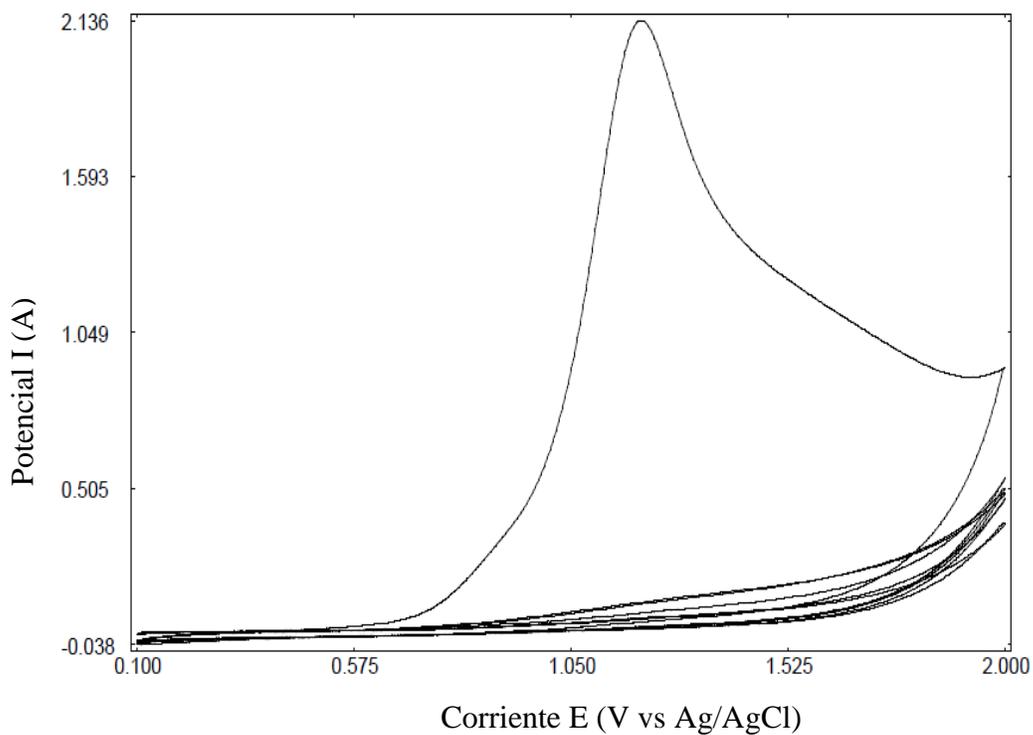


Figura 3.18. Voltamperograma cíclico de Py-C10 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.

En la Figura 3.19 se muestra el voltamperograma de la molécula Py-C12 en TBAHF 0.1M, igual que en el caso anterior la señal de oxidación a 1.2 V vs Ag/AgCl solo de observa en el primer ciclo.

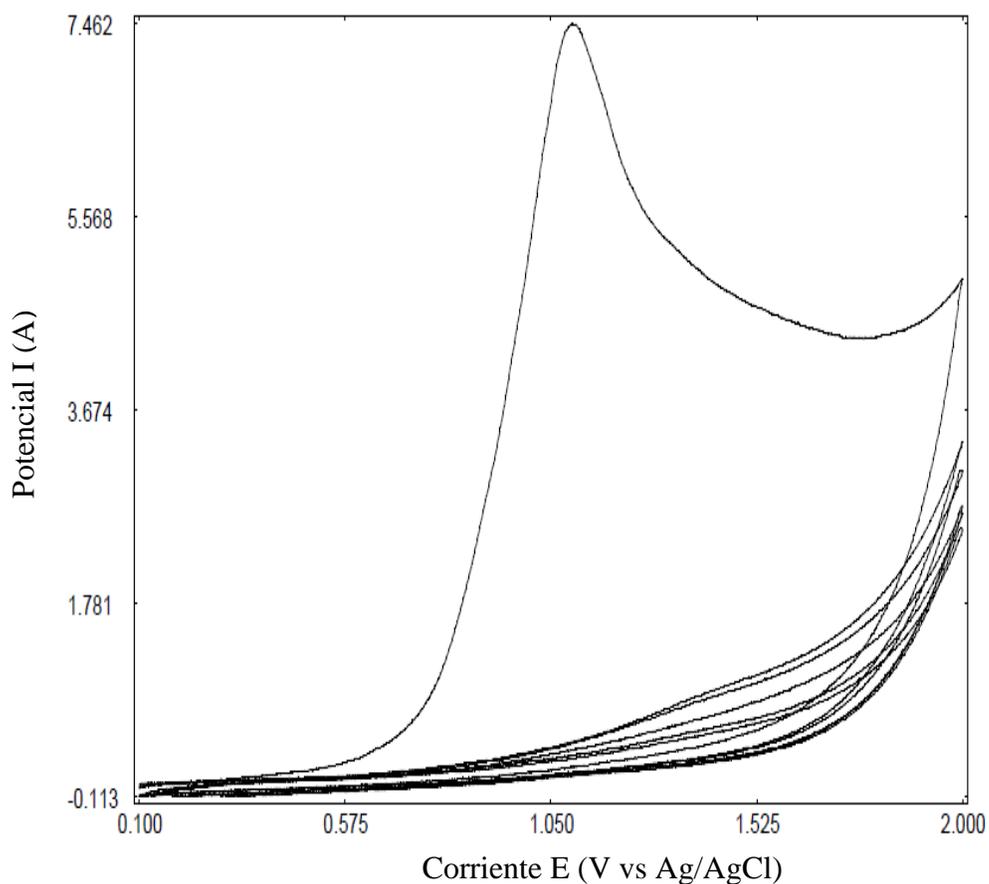


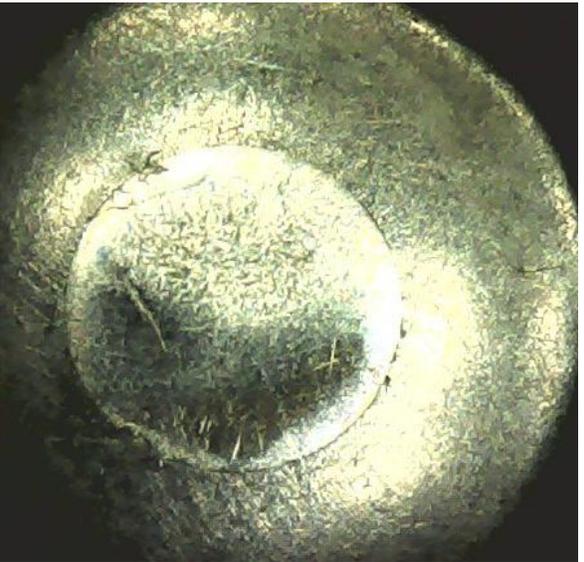
Figura 3.19. Voltamperograma cíclico de Py-C12 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s.

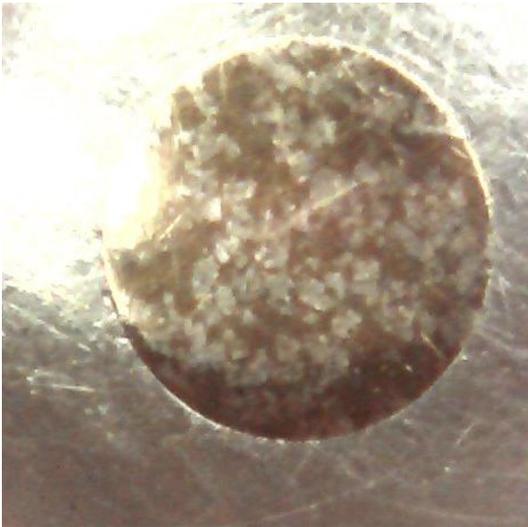
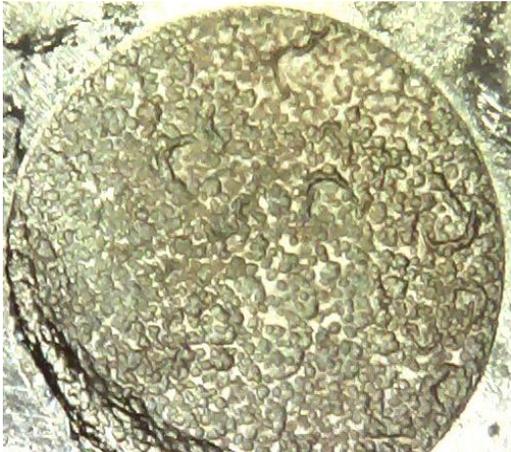
En las figuras anteriores se puede apreciar que con el cambio de electrolito soporte se mejoro el proceso de electropolimerización de las moléculas, en particular para la molécula Py-C6, sin embargo las señales observadas tienen la misma tendencia que en los electrolitos anteriores, en el primer ciclo se llega a un máximo pico de corriente y en los ciclos subsiguientes se aprecia la pasivación de las moléculas. Al finalizar esta etapa se observo que la velocidad de corriente, la temperatura, agitación, cambios de concentración

y agita de las moléculas en el electrolito soporte no favorecen el proceso de electropolimerización.

En la tabla 2 se presentan los depósitos formados en los tres electrolitos soporte, para la molécula Py-C6 observados con un microscopio electrónico, en el electrolito K_2SO_4 no se logra formar un depósito, sin embargo en el electrolito KNO_3 el material se adhiere a la superficie del electrodo pero aun no es capaz de recubrirlo completamente.

Tabla 2. Electrodepósitos de Py-C6 en un electrodo de C vítreo.

Electrodo limpio sin deposito	 A scanning electron micrograph (SEM) showing a smooth, circular glassy carbon electrode surface. The surface has a fine, uniform texture and appears clean, with no visible deposits.
Depósito formado en K_2SO_4	 A scanning electron micrograph (SEM) showing a glassy carbon electrode surface with a central circular area covered by a dark, granular deposit. The deposit has a rough, porous appearance, while the surrounding electrode surface is smoother.

<p>Depósito formado en KNO_3</p>	
<p>Depósito formado en TBAHF</p>	

Con el electrolito TBAHF se aprecia claramente la formación del depósito sobre toda la superficie activa del electrodo a diferencia de los electrolitos anteriores aun que este depósito no tiene las características comunes de los electrodepuestos de polipirrol.

Las señales que se observan en los voltamperogramas mostrados se corroboran con la formación de los electrodepuestos en los electrodos, solo se muestran microscopias de la molécula Py-C6 ya que en estos se aprecian mejor los depósitos formados pero es importante mencionar que las demás moléculas presentan la misma tendencia siendo el electrolito hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHF) el medio en el que se forma el mejor depósito.

Durante las pruebas realizadas en el electrolito TBAHF se observó un fenómeno que no se presentó en los otros dos electrolitos, cuando la superficie activa del electrodo quedaba recubierta completamente por una capa de material y la corriente aun está siendo aplicada en la celda, el material en solución que ya no se puede depositar en el electrodo se puede observar debajo del electrodo de trabajo que el material que se queda disuelto en el medio se coloca por debajo del electrodo de trabajo al aplicar un potencial.



Figura 3.20. Material en solución

Al terminar la prueba el material que se había acumulado dejado del electrodo se dispersa en el medio, al observar este fenómeno se realizó una prueba de voltamperometría para analizar este fenómeno este análisis se llevó a la misma ventana de potencial y se llevó hasta 30 ciclos de carga y descarga, como se puede observar en la figura 3.21 no se observan las señales de oxidación antes presentadas, solo se observa una señal en 1.05 V vs Ag/AgCl la cual puede ser atribuida al proceso de adsorción del material sobre la superficie activa del electrodo de trabajo, y se vuelve a observar el fenómeno presentado en la figura 3.20 la acumulación del material en solución debajo del electrodo cuando el potencial está siendo aplicado.

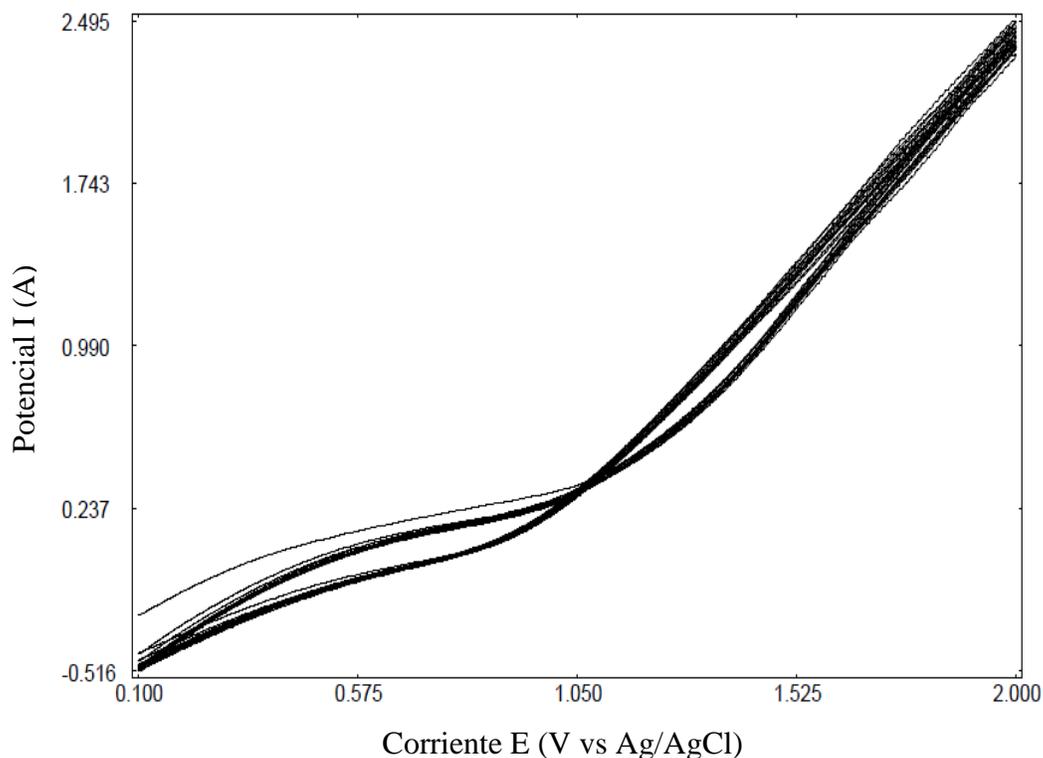


Figura 3.21. Voltamperograma cíclico de Py-C6 en solución TBAHF 0.1 M a 100 mV/s a 30 ciclos.

3.6 Modelado molecular.

3.6.1. Mecanismo de polimerización.

Existen diversos mecanismos de electropolimerización y son muy controversiales, el más aceptado es el que involucra σ -dímeros, que son productos dicatiónicos de un acoplamiento rápido de un radical-catión como intermediarios del proceso. A pesar de la doble carga de las especies involucradas investigaciones experimentales y teóricas soportan esta teoría. La estabilidad del radical-catión es un factor importante durante la electropolimerización. Los radicales-catión extremadamente reactivos se combinan con el solvente o con otros nucleófilos cercanos a la superficie del electrodo, inhibiendo la polimerización. Los radicales-catión más estables se difunden lejos de la superficie del electrodo resultando en la formación de oligómeros solubles. Solo los que tienen

estabilidad moderada mejoran el acoplamiento radical-radical favoreciendo la formación de la película polimérica.

La estabilidad radical-cación se mejora por una alta resonancia del electrón acoplarse y del impedimento estérico donde el radical está localizado, ambos efectos pueden ser cooperativos y favorecer el tiempo de vida del radical-cación.

En la figura 3.22 se presenta el mecanismo de la electropolimerización propuesto, basado en estudios previos en el grupo de trabajo para moléculas similares de pirrol sustituido

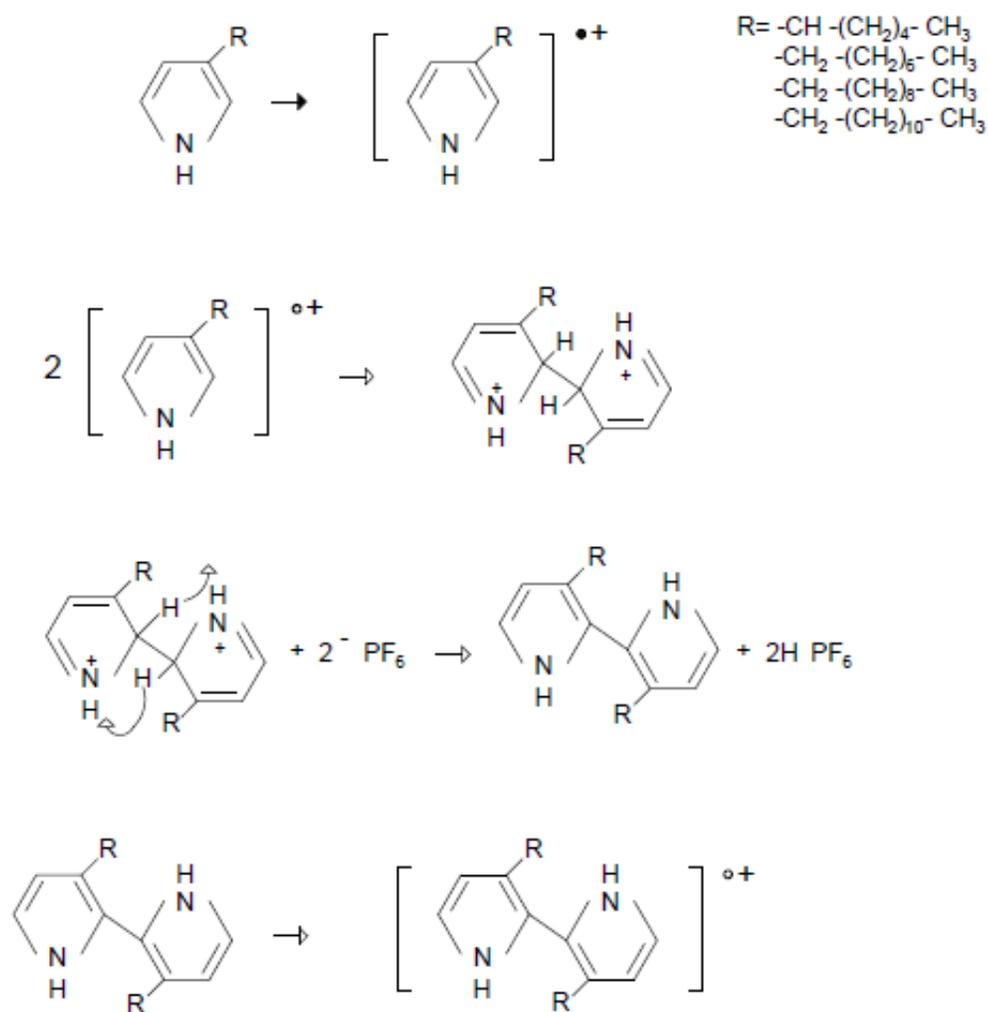


Figura 3.22. Mecanismo propuesto de la electropolimerización de las moléculas sintetizadas.

3.6.1 Modelado de la molécula Py-C6

Se presenta la información obtenida de la simulación molecular para la molécula Py-C6 y los oligómeros propuestos, dímero, trímero, de acuerdo a lo obtenido por voltamperometría cíclica por esta simulación se busca determinar que número de oligómeros la molécula es capaz de formar durante la electrolisis.

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

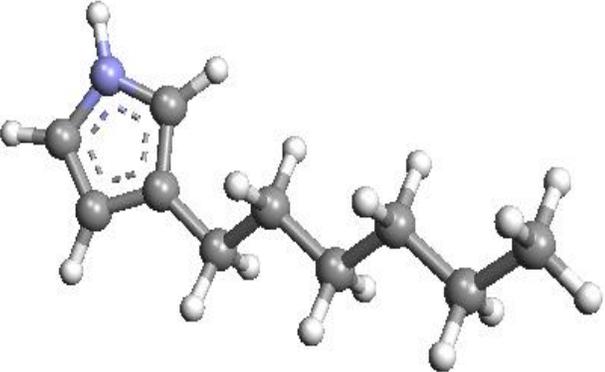
Py-C6		
Heat of Formation	9.9294 kcal/mol	
	83197.2620 kcal/mol	

Tabla 4. Información del dímero de Py-C6 obtenida en ArgusLab.

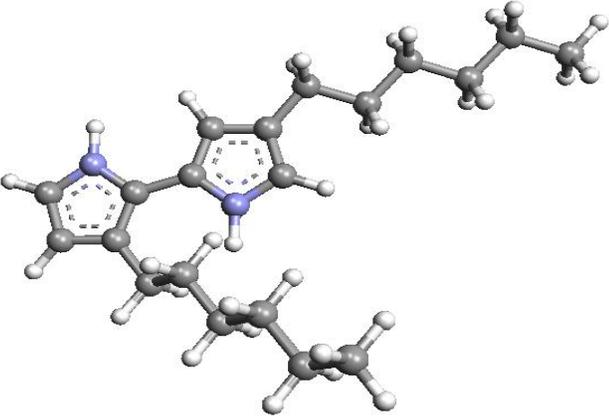
Py-C6 Dímero		
Heat of Formation	120.8291 Kcal/mol	
	196278.5138 kcal/mol	

Tabla 4. Información del dímero de Py-C6 obtenida en ArgusLab.

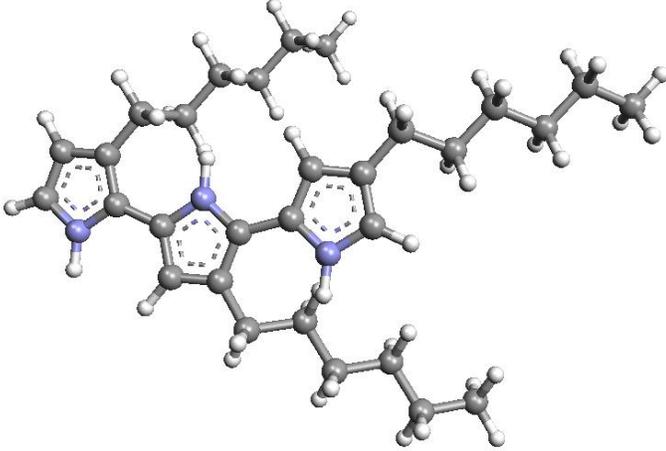
Py-C6 Dímero		
Heat of Formation	399.3807 kcal/mol	
	373089.4611 kcal/mol	

Tabla 4. Información del dímero de Py-C6 obtenida en ArgusLab.

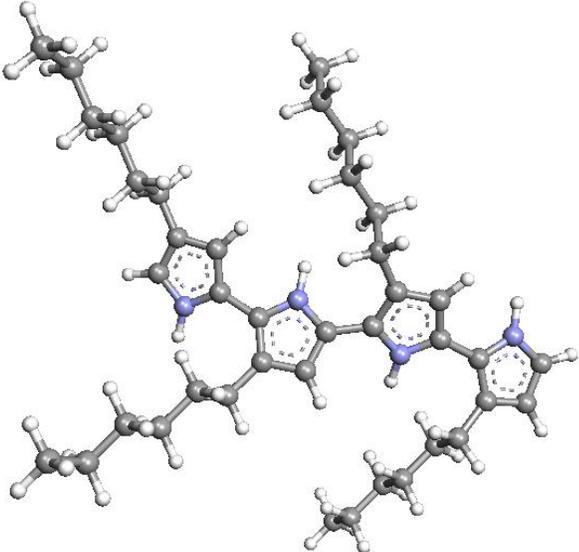
Py-C6 Dímero		
Heat of Formation	69298.8551 kcal/mol	
	580612.2112 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

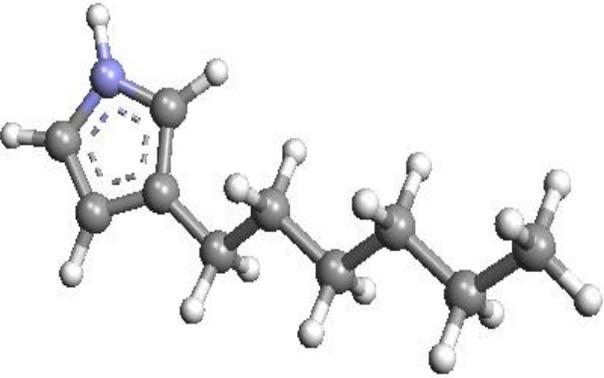
Py-C8		
Heat of Formation	-3.1751 kcal/mol	
	112534.5601 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

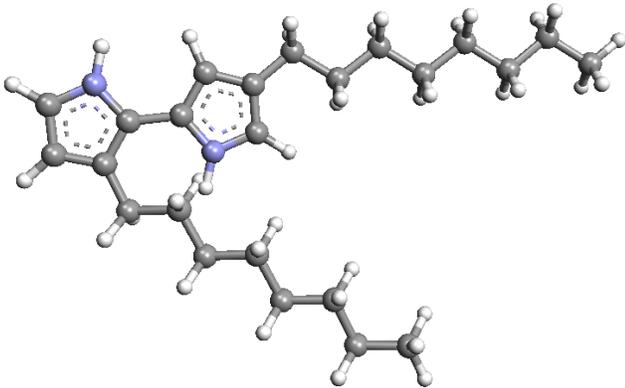
Py-C8 dimero		
Heat of Formation	23661.2734 kcal/mol	
	283505.6381 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

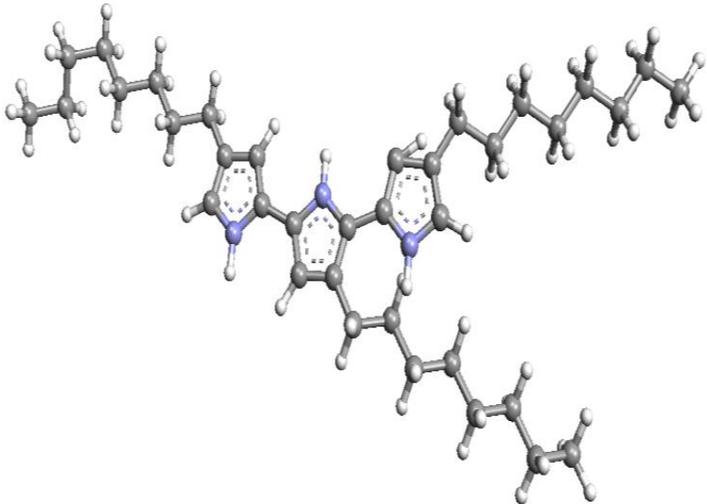
Py-C8 dimero		
Heat of Formation	37479.6575 kcal/mol	
	444400.6747 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

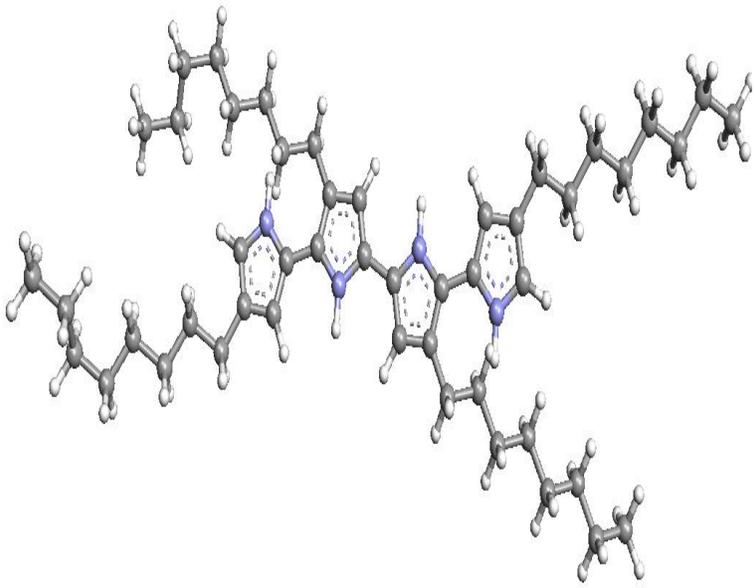
Py-C8 dimero		
Heat of Formation	108665.9526 kcal/mol	
	626154.9943 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

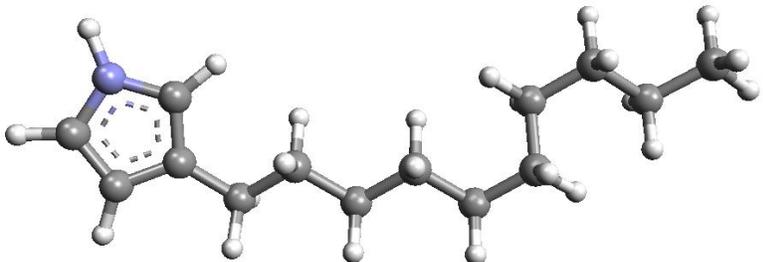
Py-C10 dimero		
Heat of Formation	-11.6881 kcal/mol	
	149309.1573 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

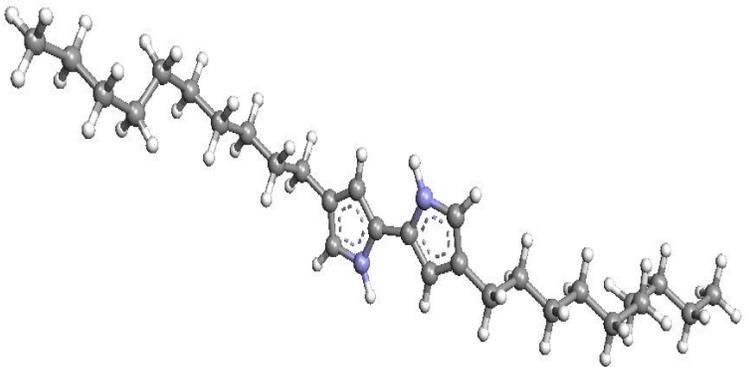
Py-C10 dimero		
Heat of Formation	-29.5500 kcal/mol	
	331974.2974 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

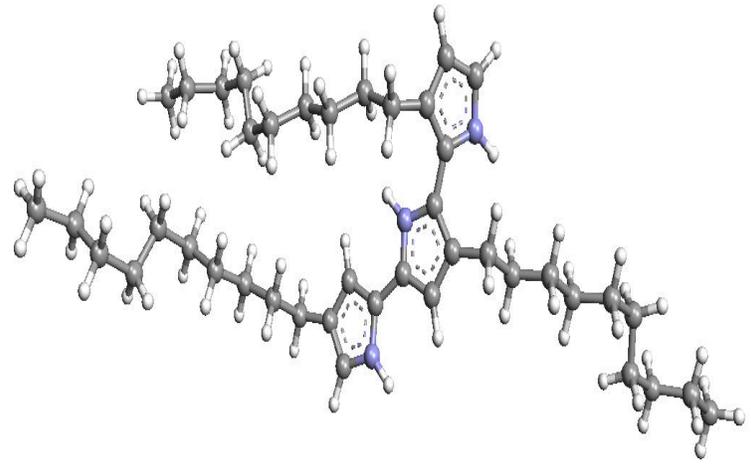
Py-C10 dimero		
Heat of Formation	-41.9405 kcal/mol	
	700283.2643 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

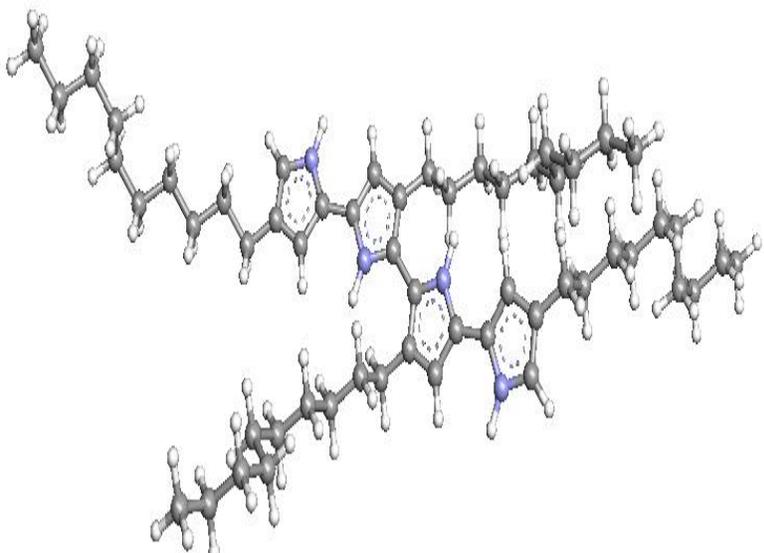
Py-C10 dimero		
Heat of Formation	72224.6046 kcal/mol	
	1121875.1859 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

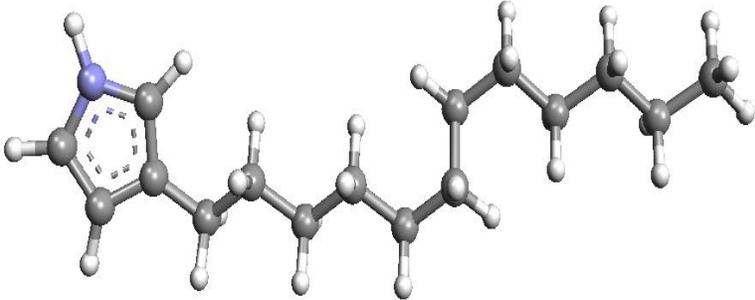
Py-C12 dimero		
Heat of Formation	-25.3639 kcal/mol	
	111752.8899 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

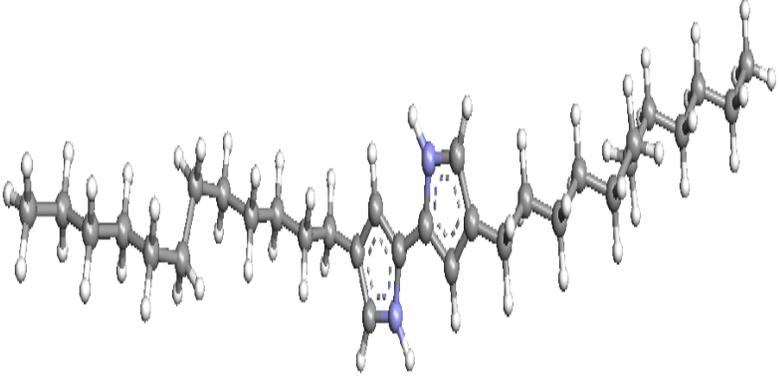
Py-C12 dimero		
Heat of Formation	30146.1455 kcal/mol	
	408081.6630 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

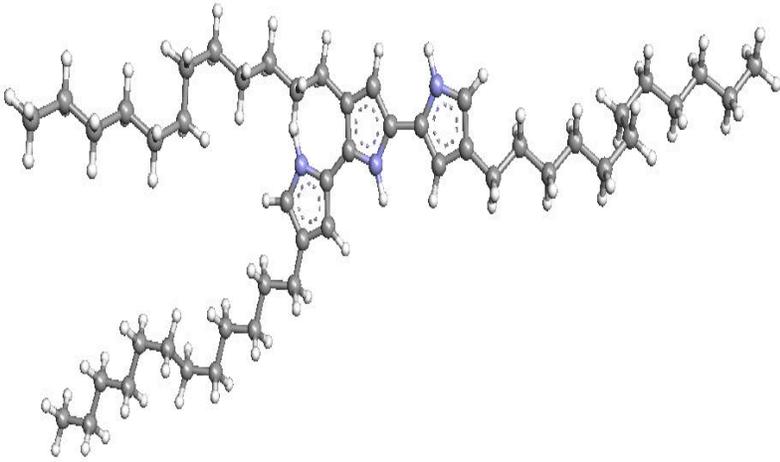
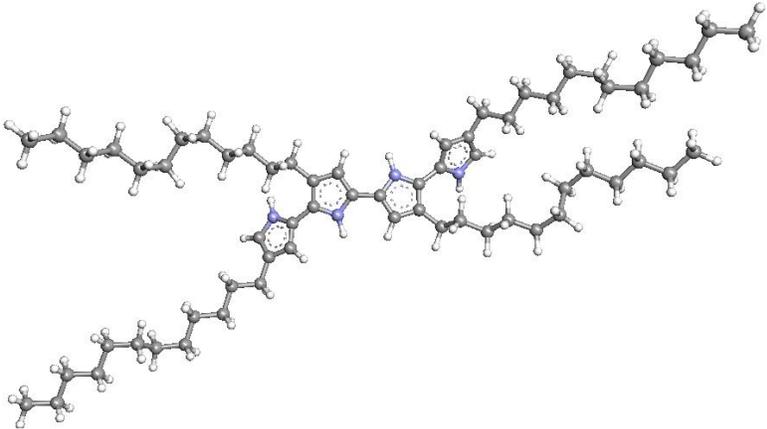
Py-C12 dimero		
Heat of Formation	46502.6782 kcal/mol	
	731206.3946 kcal/mol	

Tabla 3. Información de la molécula Py-C6 obtenida en ArgusLab.

Py-C12 dimero		
Heat of Formation	132670.9291 kcal/mol	
	1017946.7744 kcal/mol	

3.6 Bibliografía.

Yadav J. S., Reddy B. V. S., Muralikrishna P., Srinivas Ch., Zinc-mediated Barbier reactions of pyrrole and indoles: a new method for the alkylation of pyrrole and indoles, *Tetrahedron Letters*, Vol. 43, p.p. 5185-5187, 2002.

O.E. Vázquez, J. Guzmán, U. Páramo, “Caracterización de películas de PPy en acero al carbón (1018)”, *XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ*, pp. 4156-4161, 2012.

U. Páramo, N. Batina, M. Ángeles, “Preparación de películas de polipirrol depositadas en electrodos de acero para su aplicación como películas inhibidoras de la corrosión”, *XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, 2011.

Abel, E.W.; Stone, F.G.A.; Wilkinson, G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (14 vols.) Pergamon, 1995.

Pretsch E., Clerk T., Seibl J. y Simon W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Ed. Alhambra Madrid 1980.

Hernández-Hernández, L.; González-Pérez, C., *Introducción al análisis instrumental*. Capítulo 3. Ed. Ariel Ciencia, 2002.

Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Horwood Ltd., 1993

Bard A. y Faulkner L., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* Wiley, 2000.

Brett C.M., Brett A.M., *Electrochemistry, principles, methods, and applications*, Oxford University Press, pp. 20, 1994.

Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons, New York, 1980.

Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, p.p. 702-706, 1983.

B.B. Damaskín, O.A. Petri, *Fundamentos de la electroquímica teórica I*, MIR, 1981.

W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, L. Duc, “The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers”, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 11, pp. 2366-2372, 2006.

ANEXO 1

A1.1. Introducción a ArgusLab (Simulación molecular)

ArgusLab proporciona una funcionalidad de modelado molecular que no utiliza el concepto de una matriz Z. A diferencia de Molden, las utilidades de dibujo de moléculas se ofrecen en pantalla y los usuarios pueden tomar ventaja de una biblioteca moderada de plantillas. Otra característica útil es la posibilidad de añadir átomos de hidrógeno y la limpieza molecular de la geometría mecánica en cada paso de la estructura. Debido a la aplicación de la fuerza de campo UFF (Universal Field Force), ArgusLab tiene la capacidad de manejar toda la tabla periódica. Además los cálculos de mecánica molecular, optimización de la geometría o de un solo punto de energía se pueden realizar con métodos semiempíricos (EHT, PM3, AM1, MNDO). Además, el método ZINDO parametrizado específicamente para predecir las propiedades en estado excitado y los mínimos de los espectros de excitación electrónica para ser modelados. De los cálculos semiempíricos, densidad de electrones se deriva y puede ser representada. La visualización de orbitales moleculares y el potencial electrostático se pueden calcular y ser graficadas en la superficie de la densidad de electrones.

Aunque estas técnicas son razonablemente rápidas en un ordenador PC, los resultados carecen de precisión y necesitan ser tratados de modo cualitativo en lugar de cuantitativo. Del mismo modo, el enfoque a mecánica molecular que emplea UFF es bueno para la limpieza de las estructuras al construir moléculas y para refinar geometrías iniciales antes de usar métodos más costosos. ArgusLab viene con un conjunto de tutoriales (incluido en el Menú ArgusLab Ayuda).

Las utilidades de ArgusLab se pueden dividir en aquellos relacionados con la construcción moléculas y los cálculos de estas.

- Iniciar ArgusLab de Programas → Start → ArgusLab → ArgusLab.exe (o doble clic en el icono correspondiente en el Escritorio).

- Para trabajar con alguna molécula, se puede abrir alguna molécula de un archivo existente (XYZ y Formatos PDB son compatibles; utilizar File→ Abrir. . .). O para iniciar una nueva hay que dar click en (Archivo→Nuevo).

La interfaz de ArgusLab de una pantalla molecular (ventana grande negro), una sección de informe de avance (parte inferior derecha) y el kit de herramientas Molecule TreeView/Constructor Toolkit ventana de la izquierda. Se puede cambiar entre Molecule

Tree View y Constructor Toolkit con los botones  y , respectivamente.

Varios modos de ambos botones izquierdo y derecho del ratón están disponibles:

- Botón izquierdo del ratón →seleccionar los siguientes botones de la barra de herramientas para configurar el modo correspondiente.



Trasladar



Rotar



Zoom



Rotar con respecto al eje Z.

Independientemente del modo del botón izquierdo del ratón, se puede utilizar en cualquier momento para seleccionar objetos individuales (por ejemplo, los átomos, los bonos, los monitores, las superficies) en la pantalla.

- Botón derecho del ratón seleccionar los siguientes botones de la barra de herramientas para configurar el modo correspondiente.



Selección puede seleccionar varios átomos con tecla Ctrl presionada o basta con arrastrar el ratón y seleccionar en un área; dar click al botón derecho del ratón en átomos, enlaces, monitores y superficies para obtener un menú desplegable para el elemento correspondiente.

Los siguientes cambios se pueden aplicar a los objetos a través de un menú emergente antes mencionado:

átomos → ajustar la hibridación, la fuerza {type átomo de campo, coordenadas, color, número atómico.

enlaces → cambiar el orden de enlace o la longitud.

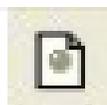
monitores → ajustar el valor (por ejemplo, para un monitor de ángulo de valencia, su valor se puede ajustar a un valor deseado).

superficies → cambiar el estilo del render, el nivel de contorno, ocultar/eliminar las superficies.



añadir átomo → un tipo de átomo en particular puede ser seleccionado a partir del biblioteca de fragmentos.

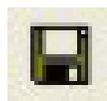
A continuación se describen los botones más utilizados de la barra de herramientas.



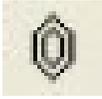
Nueva molécula/Proyecto



Abrir una molécula existente (XYZ o PDB o formato ArgusLab)



Guardar una molécula/Proyecto

-  Ver resultados del último calculo
-  Configuración para cálculos de un punto energetico
-  Configuración para optimización de geometría
-  Configuración para espectro de absorción electrónica
-  Configuración para cálculos dock
-  Correr cálculos
-  Mostrar ajustes
-  Ajustes de molécula (carga neta, valencia de electrones)
-  Centrar molécula
-  Agregar átomos de Hidrogeno
-  Borrar átomos de Hidrogeno
-  Limpiar geometría



Encender enlaces automáticos (Encendido, los enlaces se forman automáticamente seleccionando dos átomos)



Graficar Homo



Graficar Lumo



Graficar potencial electrostático de densidad electrónica



Botones de monitoreo (estas opciones se activan después de seleccionar un numero apropiado de átomos por ejemplo se necesitan tres atomos para seleccionar el monitor de ángulo)



Bibliografía.

Schmidt, M. S.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General atomic and molecular electronic structure system.

J. Comput. Chem., 1993, 14(11), 1347{1363.ArgusLab 4.0.1 Mark A. Thompson Planaria Software LLC, Seattle, WA. <http://www.arguslab.com>.

Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD { Visual Molecular Dynamics. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14, 33{38.

Book: Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical methods (American Chemical Society ACS Symposium Series) 1997. ISBN-10: 0841235902).

Humkey, R. N., Purvis, G. D., Thompson, M. A., and Nigel Richards. "Enhancing the PMF Scoring Function for Molecular Docking and Virtual Screening" J. Med. Chem, 2005.

Feller, D.; Thompson, M. A.; and Rick A. Kendall "A Theoretical Case Study of Substituent Effects and Microsolvation on the Binding Specificity of Crown Ethers" J. Phys. Chem. A 1997, 101, 7292-7298.

Thompson, M. A. "QM/MMpol: A Consistent Model for Solute/Solvent Polarization. Application to the Aqueous Solvation and Spectroscopy of Formaldehyde, Acetaldehyde, and Acetone" J. Phys. Chem. 1996, 100, 14492-14507.