



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODIFICADORES REOLOGICOS FRENTA A TENSOACTIVOS

23

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERA QUIMICA PRESENTA LOURDES YENIN CARAM SALAS

290408



MEXICO, D.F.



2001

EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



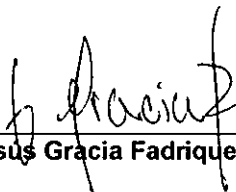
## JURADO ASIGNADO

**PRESIDENTE:** Prof. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO  
**VOCAL:** Prof. GRACIA FADRIQUE JESÚS  
**SECRETARIO:** Prof. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS  
**1er SUPLENTE:** Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL  
**2do SUPLENTE:** Prof. LEMUS BARAJAS MARÍA GUADALUPE

## SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Laboratorio de Superficies  
Departamento de Física y Química Teórica  
Facultad de Química, U.N.A.M.

**ASESOR:**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Jesús Gracia Fadrique**

**SUSTENTANTE:**

  
\_\_\_\_\_  
**Lourdes Yenin Caram Salas**



---

## AGRADECIMIENTOS

A la *Universidad Autónoma de México*, por que en ella descubrí la importancia de ser profesionista, pero aún más la de ser humano.

En especial a la *Facultad de Química* por ser mi segundo hogar y en especial por que tuve la oportunidad de formarme como Ingeniera Química.

Al *Dr. Jesús Gracia Fadrique* por su sabiduría, apoyo, comprensión, paciencia, tiempo y orientación durante mi trabajo de tesis.

A los profesores *Carlos Guzmán de las Casas* y *Marco Antonio Uresti Maldonado* por su tiempo invertido en mí.

Al profesor *Alejandro Anaya Durand* por sus conocimientos, amistad y dedicación durante mi carrera.

Al profesor *Raúl Garza* por sus consejos, ayuda y amistad a lo largo de mi carrera profesional, gracias.

Y en general a todos mis profesores de la facultad que siempre recordaré con mucho cariño.

A la *Escuela Nacional Preparatoria # 5 "José Vasconcelos"* por sus profesores y por todo lo que me proporcionó durante tres años.

---



## DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico con cariño a mis papas:

***Esteban Caram Sánchez***

y

***María de Lourdes Salas Gutiérrez***

Este logro es suyo por todos los momentos de comprensión, amor, dedicación, apoyo, sacrificio y muchas cosas más.

*Gracias,*

por ser excelentes padres  
darme la oportunidad de realizar mis sueños  
por enseñarme a luchar y lograr mis metas  
por confiar en mí  
por su perseverancia  
y sobre todo por darme la vida

Con cariño a ti *abuelita* Luz María por dejarme aprender de tu forma de ser y por tener la sabiduría de colocar la semilla de nobleza en el momento justo y por quererme tanto.

A tí abuelito *Lalo* por que aunque ya no estas aquí, siempre te llevaré en mi corazón, gracias por todo tu apoyo y amor.

Con cariño a mi abuelita *Juana*.

A mi abuelito *Gabriel* que ya no esta con nosotros.

---



Al Centro de Investigación en Polímeros del grupo COMEX por el otorgamiento de la beca para realizar este trabajo y por el acceso a sus instalaciones, bajo el cargo del Dr. Jesús Gracia Fadrique.

---



A mis hermanas:

*Nadia y Gaby*

Por los momentos gratos que hemos pasado y por todo su apoyo. Gracias

A ti *Oscar*,

Por tu infinito cariño, consejos, dedicación, apoyo, por estar conmigo todo el tiempo, etc. y sobre todo por los momentos hermosos que compartimos durante la carrera. Gracias por ser una persona especial.

A todos mis *tíos* y *primos* por todo el cariño y tiempo invertido y en especial, a mi tío *Gustavo* por todo el apoyo que me brindaste durante mi carrera. Gracias

A mis amigos de la preparatoria

*Caridad, Maribel, Justina, Nancy, Paúl, José, David, Alma* y a todos los que no recuerdo ahora, porque hemos convivido juntos todo tipo de experiencias, con un principio en común, la amistad.

A mis amigos de la Facultad de Química: *Oscar, Carmen, Lety, Neri, Juan C* y a todos los que no recuerdo ahora y en especial a JOFECARMY: *Oscar, José, Mirian y Fernando*, por el gran equipo que fuimos y seguimos siendo.

A mis amigos del Laboratorio de Superficies: *Oscar, Lupita, Ceci, Efrén, Mauricio, Memo, Juan Manuel, Alex, Chino, Judith y Andrea* por todo el tiempo que convivimos juntos

A *Efrén* por tu ayuda, conocimientos y tiempo invertido durante este trabajo de tesis, gracias.

A *Lulú* por toda su ayuda y soporte técnico, gracias.

---



## INDICE

### CAPITULO I

#### *Termodinámica de superficies*

1.1 Agentes Tensoactivos	1
1.2 HLB	5
1.3 Tensión superficial e interfacial	8
1.4 Tensión superficial en líquidos puros	9
1.5 Tensión superficial en disoluciones	10
1.6 Potenciales termodinámicos	11
1.7 Ecuación de adsorción de Gibbs	13
1.8 Curvatura y Ecuación de Young Laplace	15
1.9 Fenómenos de solubilidad y de hinchamiento en los polímeros	18
1.10 Micelización	20
1.11 Curvas de coexistencia de curvas de fases	22
1.12 Métodos para obtener curvas de coexistencia líquido-líquido	23

### CAPITULO II

#### *Modificadores reológicos*

2.1 Clasificación de los modificadores reológicos	25
2.2 Espesantes no asociativos	26
2.3 Derivados naturales (celulósicos)	26
2.4 Espesantes solubles o hinchables en presencia de un álcalis (ASE)	28
2.5 Espesantes asociativos	29
2.6 Uretanos hidrófobos modificados con unidades de óxido de etileno (HEUR)	31
2.7 Hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada (HMHEC)	32
2.8 Emulsión soluble en álcalis hidrofóticamente modificado (HASE)	33
2.8.1 Ácidos	34
2.8.2 Bases	35
2.8.3 Constante de acidez	36
2.8.4 Constante de formación	37
2.8.5 Concentración de asociación crítica	39
2.8.6 Caracterización reológica	42
2.8.7 Comportamiento reológico de un espesante en función del pH	45





## CAPITULO III

47

Descripción del Primal TT-935

## CAPITULO IV

### *Diseño experimental*

4.1 Preparación de reactivos	50
4.2 Comportamiento reológico en función del pH	51
Diseño experimental	
Procedimiento	
4.3 Determinación del tipo de fluido	52
Diseño experimental	
Procedimiento	
4.4 Viscosidad en función del pH y tipo de alcalinizante	54
4.5 Comportamiento reológico de los sistemas (2%Primal+tensoactivo+AMP)	55
4.6 Construcción de diagramas de fase de tensoactivos no-iónicos	55
Diseño experimental	
Procedimiento	

## CAPITULO V

### *Resultados y Análisis*

Curvas de Tendencia a diferentes concentraciones de alcalinizantes y Primal TT-935	58
Comportamiento reológico de Primal TT-935+H <sub>2</sub> O+NaOH(0.5M y 1M) en función del pH	59
Comportamiento reológico de Primal TT-935+H <sub>2</sub> O+KOH(0.5M y 1M) en función del pH	61
Comportamiento reológico de Primal TT-935+H <sub>2</sub> O+TEA(0.5M y 1M) en función del pH	63
Comportamiento reológico de Primal TT-935+H <sub>2</sub> O+AMP en función del pH	65
Análisis de resultados	67
Comportamiento reológico viscosidad vs rpm. Alcalinizante 1M @Primal TT-935 al 2%	71
Análisis de resultados	75
Comportamiento de curvas de viscosidad vs rpm AMP+Primal TT-935+Brij96	76



Descripción del diagrama de fase del sistema agua+Alcohol oleílico con 10 moles de óxido de etileno (Brij 96)	82
Descripción del diagrama de fase del sistema agua+Brij 96+Copolímero óxido de etileno+óxido de propileno (L-61)	84
Descripción del diagrama de fase del sistema agua+Primal TT-935+alcohol oleílico con 10 moles de óxido de etileno (Brij 96)	84
Descripción del diagrama de fase del sistema agua+Primal TT-935+Copolímero óxido de etileno+óxido de propileno (L-61)	84 91
<b>Análisis de Resultados</b>	
Posibles mecanismos de acoplamiento	94
Descripción del diagrama de fase del sistema agua+Primal TT-935C+opolímero óxido de etileno+óxido de propileno (L-61)	97
Análisis de resultados	98
 <b>CAPITULO VI</b>	
Conclusiones	99
Recomendaciones	101 102
 <b>CAPITULO VII</b>	
Referencias Bibliográficas	
 <i>Apéndice I Tablas de resultados experimentales de los sistemas</i>	
A) Viscosidad vs pH del sistema Primal +Alcalinizante	101
B) Viscosidad vs pH del sistema Primal+AMP	108
C) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+AMP+Brij96	111
Puntos de Enturbiamiento (Cloud Point)	121
 <i>Apéndice II Especificaciones de Materiales</i>	126
 <i>Apéndice III Gráficas de resultados</i>	
A) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+Alcalinizante	127
B) Comportamiento reológico de los sistemas Primal +AMP	131
C) Comportamiento reológico de los sistemas Brij 96+Primal+AMP	140
 <i>Apéndice IV Norma D 2196-96</i>	150



## Simbología

A	Número de ácido
a	Área
A1	Viscosidad inicial
A2	Viscosidad final
AMP	2-amino, 2-metil, 1-propanol
Brij 96	Alcohol Oleílico con 10 moles de óxido de etileno
dA	Energía de Helmholtz
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
L-43	Copolímero 1850g/gmol de polióxido de etileno-30% de polióxido de propileno
L-61	Copolímero 1750g/gmol de polióxido de etileno-10% de polióxido de propileno
$n_i$	Número de moles del componente i
n	Índice de la ley de potencia
m	Desviación de viscosidad
P	Presión
PM	Peso molecular
S	Entropía
S	Número de saponificación del éster
T	Temperatura
TEA	Trietanol amina
U	Energía Interna
V	Volumen
W	trabajo
X, X <sub>o</sub>	pH



## Letras Griegas

$\gamma$	Rapidez de la deformación del material
$\eta$	Viscosidad Brookfield
$\mu_i$	Potencial termodinámico del componente i
$\Delta P$	Diferencia de presiones
$\rho$	densidad
$\sigma$	Tensión superficial o interfacial



## CAPITULO I

### Termodinámica de superficies

La región de contacto entre las dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  se llama capa interfacial, capa superficial, interfacial o interfase. Esta región tiene un espesor de unas cuantas moléculas. El término interfase se refiere a la superficie geométrica aparente bidimensional que separa dos fases. Las interfases se clasifican en: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido, líquido-gas.

Las interfases en fase líquida presentan especial importancia para el estudio de los materiales que abaten la tensión superficial del solvente y explican casos como la humectación, detergencia y emulsificación.

#### 1.1 Agentes Tensoactivos<sup>(18)</sup>

Se conoce como agente tensoactivo (o anfifilo) a todo material capaz de abatir la tensión superficial de un disolvente de manera brusca, esto es debido a que el tensoactivo se concentra en la superficie por la tendencia natural del sistema a alcanzar el estado de mínima energía.

Los tensoactivos son materiales, que en solución presentan una concentración mayor en la superficie de contacto con relación al seno del líquido. Estos solutos aún en concentraciones bajas, son capaces de alterar drásticamente la energía interfacial del solvente; su estructura molecular esta compuesta por dos partes; una parte hidrofóbica repulsiva al agua, normalmente un hidrocarburo de cadena larga y región atractiva al agua. Estas moléculas se concentran en la interfase con el fin de satisfacer sus naturalezas opuestas; una vez saturada la superficie, la opción energética es formar agregados o micelas en el seno del líquido de la solución; este fenómeno puede observarse en la figura 1.1. La tensión superficial



disminuye, al incrementar la concentración del anfifilo, hasta llegar a un valor constante, en el punto donde inicia la formación de micelas es conocida como concentración micelar crítica.

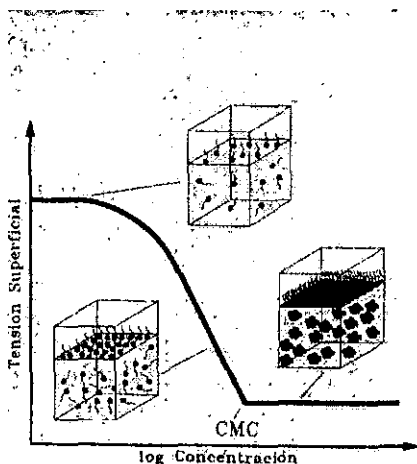
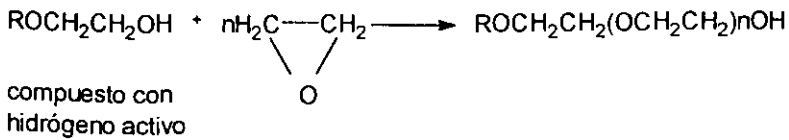


Figura 1.1 Proceso de formación de micelas

Los tensoactivos se clasifican en: iónicos, aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros o anfóteros. El principal interés de este trabajo se enfocó en comportamientos de tensoactivos no-iónicos.

Tensoactivos no iónicos: No se disocian en solución acuosa, por lo que poco independientes del pH y de la dureza del agua. La solubilidad de la molécula en agua proviene de grupos polares solubilizantes como óxido de etileno ó aminas. Los tensoactivos no iónicos se preparan mediante la adición de óxido de etileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles mercaptanos grasos, aminas grasas y polioles; el óxido de etileno se adiciona al radical hidróxilo al momento en que se rompe el anillo y se regenera el grupo hidróxilo, la reacción es



Los tensoactivos no iónicos no se ionizan en soluciones acuosas, por lo cual presentan algunas ventajas cuando se les utilizan como detergentes y emulsificantes. Algunos compuestos etoxilados presentan comportamientos similares, con respecto a la temperatura presentan solubilidad inversa (consiste en la presencia de puntos críticos de solubilidad inferior) y por lo tanto la solubilidad depende del grado de hidratación que alcance la parte hidrófila. Se requieren de 4 a 6 grupos de óxido de etileno como mínimo para generar tensoactivos solubles en agua. El comportamiento de estos materiales y sus propiedades básicas dependen de la longitud de la cadena etoxilada. Los tensoactivos que se encuentran generalmente disponibles, no son sustancias uniformes; son mezclas de sustancias homólogas, por lo que existe una distribución en pesos moleculares con un peso molecular promedio que caracteriza al producto.

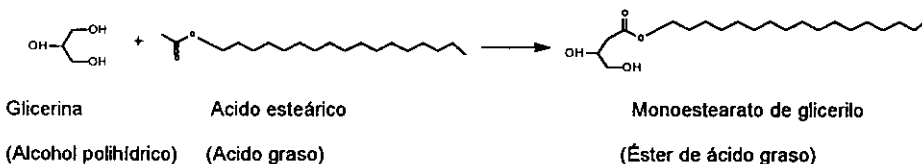
La solubilidad en agua, es el resultado de la hidratación de las uniones de éter pertenecientes a la cadena polioxietilénica; la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua, de aquí que un aumento en el número de moléculas de óxido de etileno, represente una mayor solubilidad, la cual decrece con el incremento de temperatura, pues los puentes de hidrógeno se debilitan de tal forma que a un valor determinado, la solución se separa en dos fases líquidas en una zona llamada punto de enturbiamiento (cloud point).



## 1.2 HLB (7.13)

El HLB (Balance – Hidrofílico– Lipofílico) diseñado por Griffin es un método semiempírico, de alto uso industrial en la fabricación de emulsiones, humectantes, que expresa la atracción simultánea de un emulsificante hacia el agua y hacia el aceite. El HLB se encuentra definido para ésteres de ácidos grasos de la siguiente manera:

### Esterificación



$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right) \quad 1.1$$

Donde A es el número de ácido y se define como; el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para neutralizar los ácidos grasos de un gramo de muestra. El ácido graso es separado del emulsificante por saponificación con exceso de álcali, si una mol de KOH reacciona con una mol de ácido, implica que 56.11g (peso molecular del KOH) reaccionan con la cantidad de gramos de una mol de ácido (correspondiente al peso molecular del ácido).

$$A = \frac{56.11 \cdot 10^3}{PM(\text{ácido})} \quad 1.2$$

S es el número de saponificación del éster, comúnmente expresado como miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de muestra del éster.

$$S = \frac{56.11 \cdot 10^3}{PM(\text{éster})} \quad 1.3$$





entonces

$$S = \frac{PM(\text{ácido})}{PM(\text{éster})} \quad 1.4$$

Sustituyendo 1.2 en 1.1

$$HLB = 20 \left[ \frac{PM(\text{éster})}{PM(\text{éster})} - \frac{PM(\text{ácido})}{PM(\text{éster})} \right] \quad 1.5$$

$$HLB = 20 \left[ \frac{PM(\text{éster}) - PM(\text{ácido})}{PM(\text{éster})} \right] \quad 1.6$$

Finalmente

$$HLB = 20 \left[ \frac{PM(\text{parte hidrófila})}{PM(\text{total})} \right] \quad 1.7$$

De la relación funcional entre estos números, se demuestra que el HLB es la relación en pesos moleculares, entre la porción atractiva hacia el agua de una molécula al total del peso molecular, en una escala arbitraria de cero a veinte, <sup>(2)</sup> lo cual permite extender el concepto para tensoactivos no iónicos etoxilados o propoxilados, con la relación entre el peso molecular del óxido de etileno (OE), como la parte hidrofílica, y el peso molecular total.

$$HLB = 20 \left[ \frac{PM(OE)}{PM(\text{total})} \right] \quad 1.8$$

$$HLB = 20 \left[ \frac{PM(44)}{PM(\text{total})} \right] \quad 1.9$$

El número de HLB por si mismo, no es un índice de la estabilidad de la emulsión, sin embargo, una condición de estabilidad máxima para un sistema dado está asociado con un valor particular de HLB. Como consecuencia, el coeficiente de extensión también es función del HLB y la condición de estabilidad máxima está



asociada con un valor negativo (no extendido) del coeficiente (5) Existen varios factores relacionados con el HLB, debido a que finalmente es una escala de solubilidad por ejemplo: número de carbonos, distribución de las fases, polaridad. Un emulsificante con un HLB bajo será óleo-soluble y formará emulsiones agua/aceite, mientras que uno con HLB alto tendrá mayor afinidad al agua y formará emulsiones aceite/agua, otras funciones están relacionadas también con el número del HLB, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1.1 Aplicación de tensoactivos por valores de HLB

HLB	Aplicación
4-6	Emulsificante Ag/Ac
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes Ac/ag
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

### 1.3 Tensión superficial e interfacial<sup>(18)</sup>

Entre las moléculas existen fuerzas de atracción como las de van der Waals, que son responsables de que la interfase sea una región de alta energía, al no encontrarse completamente equilibradas tiene un efecto de atracción dirigido hacia el seno del líquido, lo cual es causa de la tensión superficial (interfases líquido-gas) y la tensión interfacial (interfase líquido-líquido) donde adquiere el estado de mínima energía, que se expresa en unidades de ergios/cm<sup>2</sup> y se simboliza como  $\sigma$ .

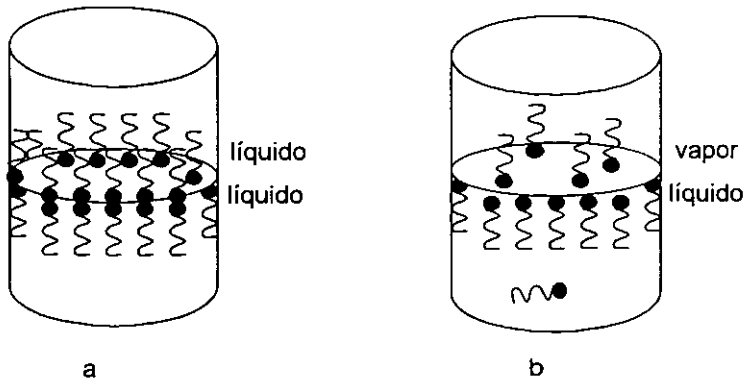


figura 1.2 a) Tensión interfacial (líquido-líquido) b) Tensión superficial (aire-líquido)

#### 1.4 Tensión superficial en líquidos puros (5,17,18)

Debido a la diferencia en las interacciones moleculares, las moléculas superficiales poseen una energía diferente a las presentes en el interior de la solución. Para incrementar el área superficial de una gota debe realizarse un trabajo, ya que las moléculas en la superficie tienen un número menor de estas y en consecuencia un estado potencial diferente en relación a las del seno del líquido. Los fenómenos superficiales se explican en términos de la fuerza de atracción entre las moléculas (ver figura 1.2 b), las localizadas en el seno del líquido de un líquido son atraídas de igual magnitud en todas direcciones y aquellas ubicadas en la superficie presentan fuerzas de atracción laterales y hacia el interior de la solución, razón por la cual las gotas de un líquido tienden a adoptar una forma esférica o estado de menor energía. Para las superficies planas la tensión superficial se define como la fuerza (dinas) que actúa a lo largo de la longitud (1cm) de la superficie, por consiguiente se designa como la energía libre superficial de un líquido por unidad de área. Para líquidos puros en equilibrio con su vapor las unidades de tensión superficial y de energía libre superficial son equivalentes y están designados ( $\sigma$  dinas/cm) o por  $\text{erg}/\text{cm}^2$  respectivamente.



La tensión superficial de la mayor parte de los líquidos decrece a medida que aumenta la temperatura, esto es debido al incremento de energía cinética de las moléculas que contrarresta las fuerzas de cohesión de Van der Waals, hasta alcanzar la temperatura crítica donde la tensión superficial es cero. A una mayor relación de superficie-volumen, es mayor la energía superficial; si la relación disminuye se puede ignorar su presencia para análisis termodinámicos. En 1805, Thomas Young Laplace demostró que las propiedades mecánicas de una superficie podían ser relacionadas con las de una membrana hipotética bajo tensión; la tensión superficial se contempla como una expresión de fuerza por unidad de longitud.

Una interfase que separa dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  es una región de espesor pequeño pero finito, del orden de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , donde existe un cambio drástico de las propiedades de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La aportación de Young se basó en demostrar que la región interfacial puede reemplazarse por el modelo de una membrana estirada de espesor diferencial, en referencia a sus propiedades mecánicas; este plano que separa dos fases recibe el nombre de superficie de tensión.

Cuando se amplía el área superficial, el trabajo que se lleva a cabo sobre el sistema es

$$dW = \sigma da \quad 1.10$$

Donde  $W$  es el trabajo,  $a$  es el área y  $\sigma$  es la tensión superficial o interfacial.

### 1.5 Tensión superficial en disoluciones<sup>(17,18)</sup>

En un líquido puro, la presencia de un segundo componente produce una variación en la tensión superficial, ya sea como un aumento o disminución.

En la figura 1.3, se muestran los tres tipos de comportamientos. En soluciones del tipo I, la adición de soluto conduce a un incremento en la tensión superficial, aunque generalmente el cambio no es grande. Las soluciones de tipo II



(electrolitos débiles), donde la tensión superficial decrecen en forma moderada al aumentar la concentración del soluto. Los del tipo III corresponden a las soluciones acuosas de alcoholes (etanol, 1-butanol). Estas sustancias tensoactivas, poseen la facultad de abatir la tensión superficial del agua a un valor pequeño, aún a bajas concentraciones. Los tensoactivos tienen la propiedad de adsorberse en la superficie, alterando la energía en las regiones superficiales o interfaciales.

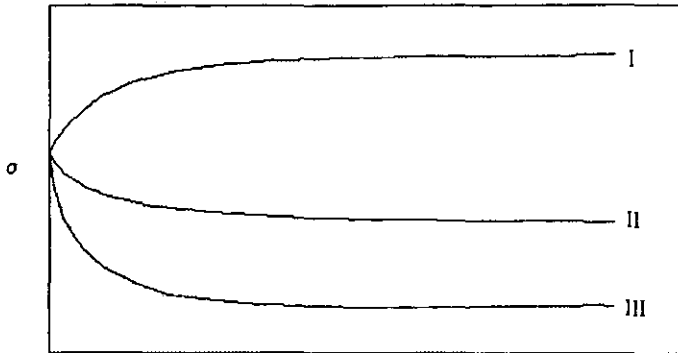


Figura 1.3 Dependencia de la tensión superficial contra la concentración de soluto

### 1.6 Potenciales termodinámicos (18,33)

Para un sistema cerrado, homogéneo y sin presencia de superficies los potenciales termodinámicos han sido definidos en base a la energía interna (U), entalpía (H), energía libre de Helmholtz (A) y energía libre de Gibbs(G) son de la forma :

$$dU = TdS - PdV \quad 1.11$$

$$dH = TdS + VdP \quad 1.12$$

$$dA = -SdT - PdV \quad 1.13$$

$$dG = -SdT + PdV \quad 1.14$$



Donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $S$  la entropía,  $P$  es la presión y  $V$  el volumen .

Para sistemas abiertos sin presencia de superficies, tenemos:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad 1.15$$

$$dH = TdS + PdV + \sum \mu_i dn_i \quad 1.16$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad 1.17$$

donde  $\mu_i$  es el potencial termodinámico del componente  $i$  y  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$ .

Para sistemas en la superficie, tenemos:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma^s da^s + \sum \mu_i dn_i \quad 1.18$$

$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \sigma^s da^s + \sum \mu_i dn_i \quad 1.19$$

$$dA^s = -TdS^s - PdV^s + \sigma^s da^s + \sum \mu_i dn_i \quad 1.20$$

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \sigma^s da^s + \sum \mu_i dn_i \quad 1.21$$

donde  $\sigma$  es la tensión interfacial.

Cuando tenemos varias fases, las expresiones anteriores se convierten en:

$$dU = \sum_{\phi} TdS^{\phi} - \sum_{\phi} PdV^{\phi} + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^{\phi} \quad 1.22$$

$$dH = \sum_{\phi} TdS^{\phi} + \sum_{\phi} PdV^{\phi} + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^{\phi} \quad 1.23$$

$$dA = -\sum_{\phi} S^{\phi} dT - \sum_{\phi} PdV^{\phi} + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^{\phi} \quad 1.24$$

$$dG = -\sum_{\phi} S^{\phi} dT + \sum_{\phi} PdV^{\phi} + \sigma da + \sum_{\phi} \sum_i \mu_i dn_i^{\phi} \quad 1.25$$



Donde  $i$  representa el componente que se este trabajando y  $\phi$  la fase en la que se encuentra al componente.

Para sistemas en donde variaría la curvatura tenemos:

$$dU = \sum_{\phi} TdS - \sum_{\phi} PdV + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum \sum \mu_i dn_i \quad 1.26$$

$$dH = \sum_{\phi} TdS + \sum_{\phi} VdP + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum \sum \mu_i dn_i \quad 1.27$$

$$dA = - \sum_{\phi} SdT - \sum_{\phi} PdV + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum \sum \mu_i dn_i \quad 1.28$$

$$dG = \sum_{\phi} SdT + \sum_{\phi} VdP + \sigma da + \lambda_1 dc_1 + \lambda_2 dc_2 + \sum \sum \mu_i dn_i \quad 1.29$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las posiciones iniciales en relación a los radios principales de la curvatura  $c_1$  y  $c_2$  representan las curvaturas máximas.

### 1.7 Curvatura y Ecuación de Young Laplace (17,18,22)

Cualquier superficie curva requiere al menos de 2 radios de curvatura para ser descrita; si el sistema presenta superficie plana se desprecian los efectos de curvatura ( $\lambda_1 dc_1$  y  $\lambda_2 dc_2$ ).

La existencia de  $\sigma$  produce una diferencia de presión ( $\Delta P$ ) en toda la superficie curva, si se tiene una esfera de radio  $r$  en un medio  $\beta$  se utiliza la energía libre de Helmholtz para describir la superficie tenemos la ecuación 1.30

$$dA = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad 1.30$$

A es la energía libre de Helmholtz, S la entropía, T temperatura absoluta, P es la presión, V el volumen,  $\sigma$  tensión superficial, a el área,  $\mu_i$  el potencial químico y n el numero de moles del componente  $i$ .



A T constante y un componente en la superficie  $\sum \mu_i dn_i = 0$

$$dA = -P dV + \alpha dA \quad 1.31$$

En el equilibrio la energía libre de Helmholtz es igual a cero:

$$dA = 0 \quad 1.32$$

Por lo tanto

$$0 = -P dV + \alpha dA \quad 1.33$$

Si se tienen dos fases, la expresión anterior se convierte en:

$$0 = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \alpha dA \quad 1.34$$

las diferenciales del volumen serán iguales a:

$$dV = -dV^\beta = dV^\alpha + \alpha dA \quad 1.35$$

Lo que indica que el incremento de volumen de una fase es igual al incremento o decremento del volumen en la otra fase.

Si la expresión anterior la sustituimos en la ecuación 1.34 tenemos:

$$0 = -P^\alpha dV - P^\beta dV + \alpha dA \quad 1.36$$

Al factorizar la diferencial de volumen, tenemos:

$$0 = -(P^\alpha + P^\beta)dV + \alpha dA \quad 1.37$$





La diferencia de las presiones corresponde a un decremento denominado  $\Delta P$ , suponiendo que la presión en la fase  $\alpha$  es mayor que en la fase  $\beta$

$$\Delta P = p^\alpha - p^\beta \quad 1.38$$

Al sustituir la expresión anterior en la ecuación 1.36

$$-\Delta P dV + \sigma da = 0 \quad 1.39$$

Donde  $V$  y  $a$  son las siguientes:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad 1.40$$

$$a = 4\pi R^2 \quad 1.41$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.39 y 1.40 en 1.41

$$\Delta P 4\pi R^2 dR = \sigma 8\pi R dR \quad 1.42$$

Simplificando la ecuación 1.42

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad 1.43$$

Esta ecuación se emplea en emulsiones para determinar el equilibrio mecánico entre la superficie y el medio, lo deseable en una emulsión es: contar con un tamaño de partícula lo más homogéneo posible, para evitar efectos de curvatura y una diferencia de presión mínima para evitar que la emulsión se rompa.



## 1.8 Fenómenos de solubilidad y de hinchamiento en los polímeros (8,9,27)

a) Solubilidad. El fenómeno de disolución de los compuestos macromoleculares se diferencia de las pequeñas moléculas por un cierto número de características específicas: concentración, temperatura y presión. Los polímeros, en presencia de un disolvente, sufren un fenómeno de hinchamiento, cuando el líquido penetra en la masa sólida separando las macromoléculas. Si el polímero tiene una estructura lineal o bidimensional, las cadenas son independientes y el hinchamiento puede aumentar con la proporción del líquido hasta que la dispersión de las macromoléculas en el disolvente sea completa.

En algunas ocasiones subsisten en estas soluciones agregados moleculares o "microgeles" que modifican las propiedades físicas como son: viscosidad, dispersión de luz y la sedimentación entre otras. Cuando son polímeros tridimensionales, forman una red, de manera que el disolvente provoca hinchamiento, es decir la formación de macrogeles.

Para un sistema disolvente/sólido de moléculas pequeñas ordinarias, a una temperatura fija, una concentración límite de solución llamada concentración de saturación, arriba de la cual el sólido ya no se disuelve. Por debajo de esta concentración de saturación, el sistema forma una fase y en la saturación, coexisten dos fases: el sólido en exceso y la solución.

En el caso de los polímeros, cuando crece la masa de sólido en contacto con un volumen determinado de disolvente, las macromoléculas se reparten en una fase hinchada y una fase en solución, cuyas cantidades varían según las proporciones polímero /líquido y temperatura. La ausencia de saturación con los compuestos macromoleculares es atribuida a su polidispersidad, la solubilidad de las macromoléculas disminuye con su peso molecular y la solución puede ser saturada en macromoléculas de masa elevada.

Los fenómenos de solubilidad dependen esencialmente; por una parte de las interacciones entre las moléculas del material a disolver y las del disolvente y por otra de las interacciones que mantienen cohesión molecular del sólido a disolver.



Si las moléculas del soluto tienen tendencia a rodearse de moléculas de disolvente, el compuesto será más soluble. Las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto son esencialmente las mismas ya se trate de un cuerpo con pequeñas moléculas o de un polímero y dependen de grupos funcionales que contengan la cadena macromolecular y la molécula de un disolvente. Estas interacciones son principalmente interacciones puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilos o entre grupos funcionales CO y NH, interacciones de Van der Waals e interacciones electrostáticas entre las cargas o dipolos permanentes de dos moléculas.

La cohesión molecular de un polímero y su solubilidad dependen de la intensidad de las interacciones, el ordenamiento y la rigidez de la cadena que impide la libre rotación alrededor de los enlaces covalentes.

b) Hinchamiento. Por la acción de un líquido, un compuesto macromolecular puede sufrir un aumento de volumen llamado "hinchamiento", en algunos casos puede tener un hinchamiento ilimitado hasta la dispersión al estado. Cuando se trata de un polímero entrecruzado los enlaces impiden una dispersión de la cadena dentro del líquido solvente; en el caso de macromoléculas lineales sin enlaces transversales, el hinchamiento responde a la existencia de interacciones moleculares numerosas localizadas en determinados sitios de la molécula que provocan una fuerte cohesión molecular.

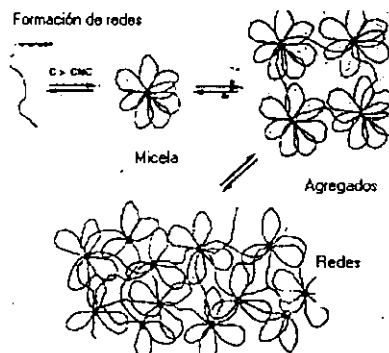


Figura 1.4. Agregados tipos micelas



### 1.9 Micelización (7,10,11)

Las micelas se caracterizan por tener dos regiones en la estructura química de la molécula. Una parte es una cadena hidrocarbonada y otra parte es un grupo soluble en agua, región hidrofílica. Mediante la adición de tensoactivos, las moléculas anfifílicas cubrirán la superficie de tal forma que existe un límite de cobertura, en donde las moléculas de tensoactivo se organizarán en forma de agregados micelares, minimizando el área total expuesta. A la concentración máxima de tensoactivo en donde se presentan estos agregados se llama concentración micelar crítica (CMC).

Como todos los sistemas tienden hacia un estado mínimo de energía, la agregación de monómeros para formar micelas deben ser el resultado de un decremento de la energía libre. Para ello existen dos principales aproximaciones al análisis termodinámico del proceso de micelización:

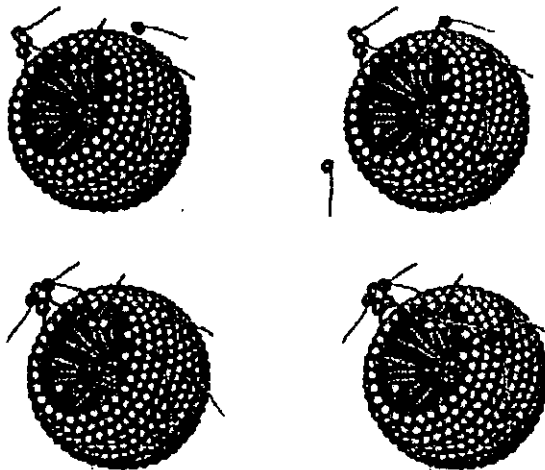


Figura 1.5. Proceso de micelización.

- 1) El modelo de separación de fases considera que las micelas forman una fase aparte en la cmc. Al transferir un monómero a la micela, la alta energía libre interfacial cadena hidrocarbonada/agua se pierde, puesto que la



cadena hidrofóbica esta ahora en contacto con otras semejantes; no hay fuerzas repulsivas entre el agua y la cadena hidrocarbonada; si no existe un reordenamiento entre las moléculas del agua y el soluto, por lo que tiende a contraerse al estar en contacto con el agua. Esta tendencia puede disminuirse por la micelización, y también por la adsorción del tensoactivo que se encuentre con su parte hidrofóbica alejada del agua. La transferencia de un monómero en la micela significa que la estructura del agua alrededor de la parte hidrocarbonada se pierde; por lo tanto un estado ordenado se vuelve un estado desordenado. Existe un cambio de entropía positivo y un decremento en energía libre. La pérdida de energía interfacial cadena hidrocarbonada/agua y la pérdida de la estructura del agua proveen fuerzas que conducen a la formación de micelas. Para los tensoactivos no iónicos, no existen fuerzas eléctricas que se opongan a la formación de micelas, por lo que estos forman micelas a concentraciones más pequeñas. Las fuerzas que se oponen a la micelización en este tipo de compuestos provienen del cambio en solvatación de las cabezas polares o de efectos entrópicos.

- 2) El modelo de acción de masas considera que las micelas y los monómeros no asociados se encuentran en un equilibrio de asociación –disociación. Las propiedades superficiales de las soluciones de tensoactivos se encuentran relacionadas con las propiedades de seno del líquido y algunas propiedades de estos se derivan de las propiedades del seno del líquido de las soluciones de tensoactivos es la existencia de partículas o micelas de tamaño coloidal, las cuales se forman por la unión libre de los iones y/o moléculas del soluto. Las micelas se encuentran en equilibrio termodinámico con éstos iones o moléculas más simples.



### 1.10 Curvas de coexistencia de fases<sup>(2, 6, 16, 21, 26)</sup>

Para líquidos parcialmente solubles, la curva de coexistencias de fases temperatura (T) vs composición (x) (curva de miscibilidad) es la forma más completa de conocer y representar la relación que existe entre la solubilidad de ambos líquidos.

En los diagramas de coexistencia comunes, la solubilidad mutua aumenta con la temperatura y las fases conjugadas se unen en la temperatura crítica superior (figura 1.6 a), como es el caso de los diagramas de fases de alcoholes de alto peso molecular+agua y alcoholes+hidrocarburos. A diferencia de los diagramas de fases convencionales, los tensoactivos no iónico etoxilados+agua, presentan dos regiones morfológicas: una región de una fase líquida y una región de dos fases (figura 1.6 b). Un comportamiento anómalo con el resto de los demás diagramas de fases óxido de etileno-óxido de propileno+agua convencionales (la figura 1.6 c) presenta un contorno cerrado (loops) de dos fases en algunos intervalos de concentraciones con la presencia de puntos críticos uno de solubilidad inferior y superior, algunos muestran dos regiones morfológicas: una región de una fase líquida con puntos críticos de solubilidad inferior y regiones de dos fases, en ciertos rangos de temperatura-composición (figura 1.6 d). Y Sistemas con poca solubilidad (figura 1.6 e) a lo largo de composición y temperatura.

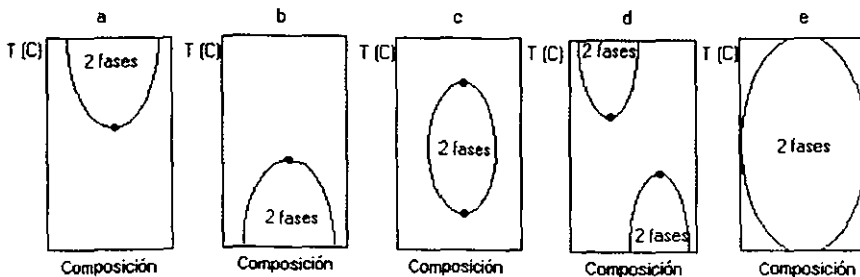


Figura 1.6 Comportamientos de diagramas de fases temperatura vs composición: a) Punto de solubilidad inferior; b) Punto de solubilidad superior; c) Loops con puntos críticos superior e inferior; d) Sistemas parcialmente miscibles; e) Sistemas prácticamente insolubles



### 1.11 Métodos para obtener curvas de coexistencia líquido-líquido.

Para construir estas curvas es necesario obtener diferentes puntos de solubilidad (datos de fracción peso y temperatura en el equilibrio de fases). Cada punto  $(T,x)$  representa un punto sobre la curva de coexistencia que es la que divide las zonas de una sola fase y dos. Los métodos para obtener estos puntos de solubilidad se clasifican en sintéticos y analíticos.

En los métodos analíticos la composición de las fases en coexistencia se determina por análisis a diferentes temperaturas a presión constante. Para los sistemas binarios; se agita por un periodo a una temperatura fija, después se dejan reposar la mezcla hasta que se separen las fases conjugadas, hasta que ambas sean transparentes. Entonces se toman muestras de cada fase y se analizan por métodos químicos o físicos obteniéndose en coexistencia las composiciones de los líquidos del sistema. Este experimento se repite mínimo tres veces a diferentes temperaturas, uniendo así punto (cada determinación) por punto para obtener la curva de coexistencia líquido-líquido.

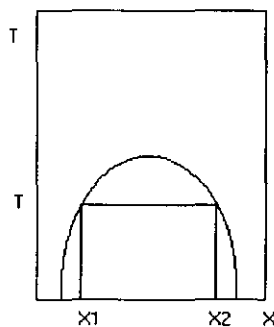


Figura 1.7. Método analítico para determinar puntos de solubilidad a cada temperatura

Este método es útil cuando se puede cuantificar uno de los dos componentes en el otro, una desventaja es cuando el sistema con el que se trabaja es a temperaturas elevadas o bien cuando se opere distante de la temperatura crítica de solubilidad superior o inferior, ya que de otro modo se comenzara a formarse una sola fase.



Este método es útil cuando se puede cuantificar uno de los dos componentes en el otro, una desventaja es cuando el sistema con el que se trabaja es a temperaturas elevadas o bien cuando se opere distante de la temperatura crítica de solubilidad superior o inferior, ya que de otro modo se comenzara a formarse una sola fase.

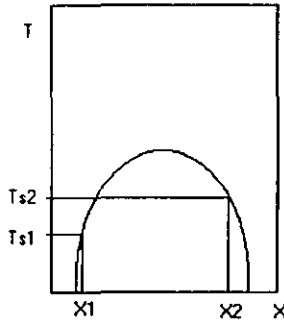


Figura 1.8. Método sintético para determinar puntos de solubilidad.

El método sintético se refiere a un sistema arbitrario de soluto y disolvente en el que a composición constante se varía la temperatura o presión, hasta que disuelva el soluto; este consiste en preparar una mezcla (composición fija  $X_1$ ) y determinar su temperatura de solubilidad ( $T_1$ ) ya sea aumentando o disminuyendo la temperatura según sea el caso hasta observar por iluminación el cambio de fase. Este es un método donde se trabaja bien alrededor de la temperatura crítica de solubilidad superior (precisión  $\pm 0.1$  °C); una desventaja que presenta es que no proporciona la información directa de la composición de la segunda fase. Este método se conoce también como método turbidimétrico o método directo.





## CAPITULO II

### 1.1 Modificadores reológicos

Se entiende por aditivos reológicos todos aquellos materiales (polímeros), que tienen como función regular la viscosidad en un medio continuo. Éstos son de fácil incorporación y se presentan en el mercado en las siguientes formas: carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), emulsión soluble en álcalis hidrofóticamente modificada (HASE), uretano-etoxilado hidrofóticamente modificada (HEUR). Estos se clasifican en asociativos y no asociativos. Los espesantes no asociativos son principalmente derivados celulósicos: hidroxietil celulosa (HEC), hidroxipropil metil celulosa (HPMC), carboximetil celulosa (CMC), Caolines (Attapel, Bentonita). Los espesantes asociativos son polímeros que contienen grupos hidrofóuticos capaces de formar agregados tipos micelas como son: Uretanos-etoxilados hidrofóticamente modificado (HEUR), Hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificado (HHEC) y emulsión soluble en un alcalinizante hidrofóticamente modificado (HASE).



## 2.1 Tabla Clasificación de los tipos de espesantes \*

### Clasificación de los tipos de espesantes

---

#### Espesantes orgánicos

##### No asociativos

##### Derivados naturales

Celulósicos no-iónicos, ejemplo, hidroxietil celulosa, metil celulosa, etil hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa.

Celulósicos aniónicos, ejemplo, carboximetil celulosa

Otros polisacáridos: dextrán, alginatos

##### Sintéticos

No-iónicos: polímeros de óxido de etileno, polímeros de acrilamida, polímeros a base de óxido de etileno

Solubles en un álcali: acrílicos, estireno/maléico

Hinchables en presencia de un álcali: estrechamiento de emulsiones acrílicas

##### Asociativos

##### Derivados naturales

No-iónicos: hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada (HMHEC)

##### Sintéticos

No-iónicos: uretano etoxilado hidrofóticamente modificado (HEUR), poli(acrilamida hidrofóticamente modificado (HPAM)

Aniónico: emulsión soluble en álcali hidrofóticamente modificada (HASE)

#### Espesantes inorgánicos

Arcilla: bentonita

Complejos de titanio

## 2.2 Espesantes no asociativos

La reología de estos polímeros se relaciona directamente con la fracción volumen de la macromolécula, que interacciona con el medio, lo que provoca el aumento del volumen hidrodinámico del polímero.

---

\*Calbo, Dekker, Handbook of Coatings Additives, 1992



### 2.3 Derivados Naturales (Celulósicos)

La celulosa tiene la posibilidad de formar varios puentes de hidrógeno, por lo que tiene altas fuerzas intermoleculares junto con la estructura regular del polímero que dan como resultado un alto grado de cristalinidad.

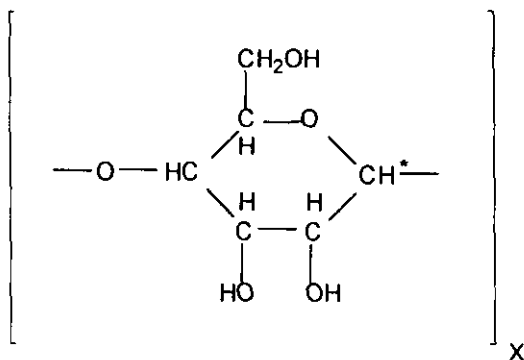


Figura 2.1 Estructura de la celulosa ; X= Cantidad de eslabones presentes en la macromolécula de celulosa

Los espesantes no asociativos son los éteres de celulosa, productos de la reacción de un haluro orgánico con celulosa que se hincha al contacto con una base acuosa:



Los éteres de celulosa se forman haciendo reaccionar celulosa (ROH), un álcali (NaOH) y un cloruro orgánico (R'Cl). El contenido de éter y la viscosidad del producto se puede controlar por medio de: temperatura, presión, tiempo de reacción y composición de la mezcla reaccionante.

La industria de los recubrimientos base agua utiliza polímeros no asociativos como metil celulosa, hidroxietil celulosa y carboximetil celulosa como agentes estabilizadores y espesantes en emulsión base agua. Los derivados de la celulosa proporcionan diferentes grados de viscosidad en función del peso molecular,



tamaño de cadena polimérica por las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Los celulósicos se utilizan como coloides protectores o dispersantes para sistemas de reacción en emulsión y productos de espesantes base látex (ver figura 2.2).

Estructura	Nombre	Nombre comercial
	Celulosa	Algodón
	Triacetato de celulosa	Arnel

Figura 2.2 Ejemplos comerciales de los derivados celulósicos empleados en el ámbito industrial.

**2.4 Espesantes Solubles o Hinchables en presencia de Alcalis (ASE)**

(Alkali-Swellable or Soluble Emulsions <sup>(26)</sup>)

Se constituyen por unidades de ácido acrílico (CH<sub>2</sub>=CHCOOH), las sales de éstos ácidos pueden polimerizarse directamente y a continuación acidificarse para dar poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico). El poli(acrilato de metilo) o el poli(metil metacrilato) puede saponificarse para formar los ácidos.

Es más fácil el manejo y la aplicación en contraste con los celulósicos. Son obtenidos mediante polimerización en emulsión y el producto final, es un copolímero de baja viscosidad que presenta insolubilidad en agua a pH ácidos de 2.5 a 4.5, dependiendo del balance de grupos hidrofóbicos constituidos en la estructura polimérica; al adicionar alcalinizante el macromonomero comienza a asociarse, ocasionando hinchamiento en la macromolécula acompañado por el



incremento del volumen hidrodinámico del polímero provocando un cambio drástico de viscosidad en fase acuosa (figura 2.3).

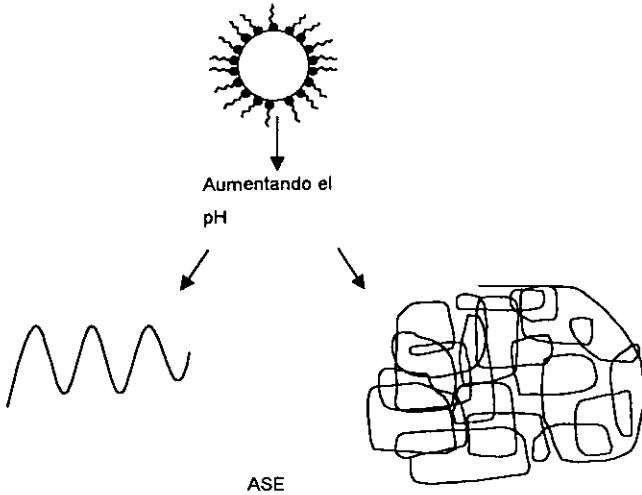


Figura 2.3 Espesante soluble o hinchable en un alcalinizante

Las características de estos espesantes son su fácil manejo, económico frente a los celulósicos, resistencia microbiana, sin embargo las limitaciones que presentan son: construcción límite de la película, no se puede aplicar por esprayado.

### 2.5 Espesantes asociativos (25, 26, 27, 32)

Los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua que contienen grupos hidrofóbicos que presentan adsorción en la superficie del látex y otras partículas dispersas en el medio acuoso, lo cual provee de un mayor control reológico en la formulación; permitiendo mejor formación de película, ya que los espesantes asociativos son capaces de formar agregados tipo micelas.

Están constituidos por tres partes: un ligante funcional carboxilo (X), un ligante insoluble en agua (Y) y un ligante asociativo funcional uretano (Z). Los monómeros asociativos contienen cadenas solubles en agua de óxido de polietileno con terminales hidrófobas.



El acoplamiento de la estructura hidrocarbonada produce un impedimento estérico con los enlaces uretanos figura 2.4.

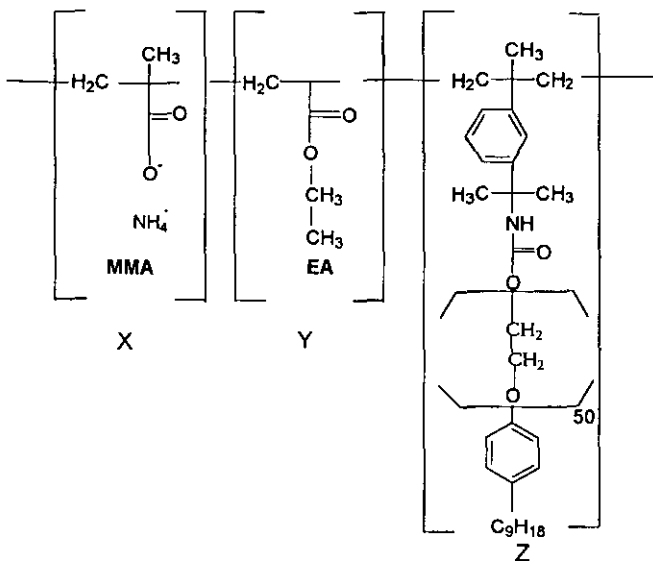


Figura 2.4 Estructura de un espesante soluble en un álcali

Las propiedades de estos polímeros son: temperatura de transición vítrea, configuración de cadenas poliméricas, grado de polimerización, grado de neutralización, hinchamiento y temperatura de disolución, polaridad del monómero, distribución de secuencias del monómero, procedimiento de polimerización y tamaño de partícula de emulsión.

Las características que presentan los polímeros asociativos son: resistencia al salpicado, nivelado, formación de película, brillo, sensibilidad a pH, resistencia a un alcalinizante.

Los espesantes HEUR no presentan un comportamiento de floculación ya que son de carácter no -iónico, por lo que ocasiona resistencia al adicionar una base.



Los espesantes HMHEC proveen un desempeño similar a los espesantes convencionales celulósicos. Los espesantes HASE (aniónicos) son más sensibles al contacto con alcalinizantes y la formulación es más cuidadosa para proporcionar un mejor desempeño.

## 2.6 Uretanos Hidrófobos Modificados con unidades de Óxido de Etileno (HEUR) (Hydrophobic Ethoxylated Urethane <sup>(12,26,27)</sup>)

Los polímeros asociativos sintéticos no iónicos son polímeros de óxido de etileno cuyo peso molecular ha sido extendido por algún grupo ligante y en el cual los grupos hidrófobos han sido incorporados, por el mismo grupo ligante. Los grupos ligantes uretanos son los más utilizados y se llaman polímeros uretano o uretano hidrófobo modificado con unidades de óxido de etileno (HEUR).

La literatura existente cubre varias configuraciones para los grupos hidrófobos, con combinaciones variantes de hidrófobos terminales e internos.

La literatura cubre varias configuraciones para los grupos hidrófobos, con diferentes combinaciones en su estructura. El tamaño y número de grupos hidrófobos parece ser el principal determinante de la funcionalidad. Mientras la colocación de los hidrófobos tiene efectos útiles en el comportamiento de la superficie activa. Los HEUR son de bajo peso molecular (30,000-100,000) comparados con los espesantes asociativos HASE o HMHEC.

El modo más común de síntesis son a partir de monómeros asociativos preparados mediante un acoplamiento de un grupo terminal hidroxilo de un tensoactivo no iónico que contenga instauración etilénica polimerizable (figura 2.5).

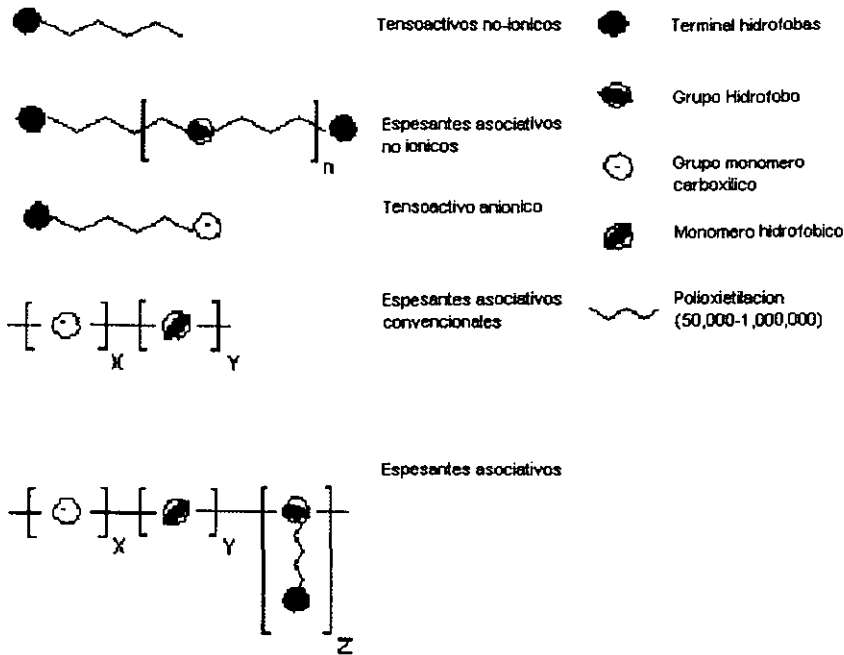


Figura 2.5. Acoplamiento de un grupo terminal hidroxilo de un tensoactivo no iónico que contiene una insaturación etilénica polimerizable.

### 2.7 Hidroxi-etil Celulosa Hidrofóbicamente Modificada (HMHEC)

(Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose)

Estos son la última presentación de polímeros naturales disponibles en el mercado. A diferencia de los polímeros de etil celulosa convencionales, los HMHEC tienen peso molecular bajo, lo que evita entrecruzamientos de las cadenas que provocan la separación de la película. Según la literatura el hidrófobo se fija probablemente a través de una unión epoxi a uno de los grupos hidróxilo de la molécula HEC original.





Los derivados de HMHEC contienen grupos sustituyentes alquil, insolubles en agua, pero algunas veces son solubilizados para formar hidrogeles en presencia de agentes tensoactivos.

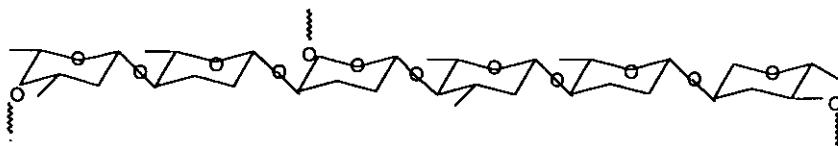


Figura 2.6 Estructura de la hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada

## 2.8 Emulsión Soluble en Álcalis Hidrofóbicamente Modificado (HASE)

(Hydrophobically Modified Alkali-Swellable Emulsion (2,15, 19,26,32))

Las emulsiones solubles en álcalis hidrofóbicamente modificadas (HASE) son normalmente a base de copolímeros con alto contenido de ácido acrílico al que se han anclado cadenas laterales que contienen tensoactivos alquílicos o alquilaril no iónicos. También se han usado otros polímeros solubles alcalinos, como anhídrido/maleíco donde la cadena relativamente corta del poli(óxido de etileno) sirve para separar el grupo hidrófobo lejos de la cadena principal del polímero y permite a los grupos hidrófobos formar complejos de asociación y adsorberse en la superficie de las partículas sin impedimento estérico de la estructura del polímero. Normalmente son de bajo costo comparados con los HEURS, pero de diferente eficacia o funcionalidad en la mayoría de las formulaciones; son sensibles a un alcalinizante por naturaleza y también sensibles al agua, dependiendo de la base utilizada para neutralizarlos.

Los de tipo HASE y HMHEC no se han estudiado extensamente, pero se tiene la idea que combinan los rasgos de mecanismos convencionales y dependen de la forma de la arquitectura molecular. Las asociaciones no son manejadas por la atracción de los grupos hidrófobos, similar a la micelización de los tensoactivos. En solución diluida y en ausencia de tensoactivos hay asociación intramolecular significativa, pero cuando la concentración aumenta, se forman agregados



intermoleculares y finalmente se forma una red de agregación. Al combinar las características de los polímeros asociativos como politensoactivos, modificadores del comportamiento reológico, capaces de adsorberse en la superficie de las partículas, modificadores de su volumen hidrodinámico y generadores de núcleos

El peso molecular se encuentra en un intervalo de 400,000 a 1,000,000g/gmol. El grado de modificación hidrofóbica varía para evitar el agotamiento de flóculos y obtener un fluido con alto grado de adhesión del látex necesarias para recubrimiento hidrofóbicos, los copolímeros acrílico-vinílico son de bajo desempeño, ya que la adhesión determina la construcción de la pintura.

Los espesantes HASE presentan insolubilidad a pH inferiores a 6 y cuenta con una mayor eficiencia a un pH alrededor de 7. A ciertos pH el espesante de las pinturas tiende a extenderse hacia abajo en periodos de almacenamiento, por lo que es necesario asegurar que la viscosidad no se vea afectada sino que permanezca estable. Un pH comprendido entre 8 y 8.5 es suficiente para evitar que la viscosidad disminuya.

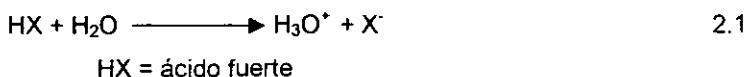
Para describir el comportamiento que sigue el HASE "Primal TT-935" se describirán los conceptos de ácido, base, constante de acidez y concentración crítica de asociación:

### 2.8.1 Ácidos

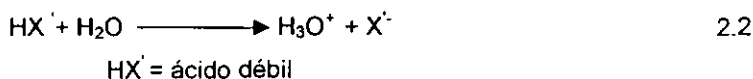
En términos de Bronsted y Lowry los ácidos son sustancias que en disolución ceden un protón a una molécula de agua para formar un ión hidronio. La cantidad de iones hidronio indica la capacidad del ácido para ceder un protón en solución acuosa. Los ácidos se clasifican como fuertes y débiles, en función de su fuerza ácida. Los ácidos fuertes son aquellos que ceden sus protones completamente a la molécula del agua, para producir iones hidronio y se comporta como un electrolito fuerte en disolución.



la molécula del agua, para producir iones hidronio y se comporta como un electrolito fuerte en disolución.

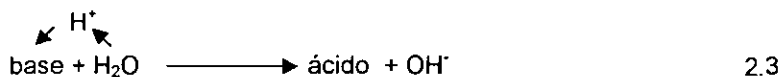


Los ácidos débiles son sustancias que en disolución acuosa ceden un protón a las moléculas de agua parcialmente, para formar iones hidronio, por lo que se establece un equilibrio entre las moléculas de ácido no disociadas y los iones.



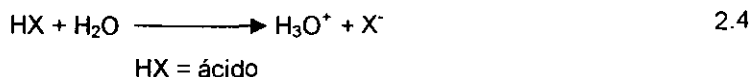
### 2.8.2 Bases

Las bases son sustancias que reaccionan con una molécula de agua considerada como ácido, es decir acepta un protón que le es cedido por una molécula de agua. Las bases se clasifican como fuertes y débiles, de acuerdo con su fuerza básica.



Las bases fuertes son aquellas que reaccionan completamente con el agua (reacción 2.3) aceptando un protón cedido por la molécula de agua. Los cationes en las bases fuertes no tienen carácter ácido y por lo tanto no modifican la concentración del ión hidronio en el agua.

Las bases débiles son sustancias que aceptan de manera incompleta el protón en la molécula de agua, en general se establece que los aniones de ácido débil se comportan como bases débiles.



### 2.8.3 Constante de acidez

La constante de acidez mide la capacidad del ácido para donar un protón ( $\text{H}^+$ ) en disociación ácido-base (ecuación 2.2)



$$Ka1 = \frac{[\text{base1}][\text{H}^+]}{[\text{acidol}]} \quad 2.6$$

El pH mide la concentración de protones ( $\text{H}^+$ ) en disolución acuosa en términos logarítmicos ( $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ )

Despejando la concentración de  $\text{H}^+$  (ecuación 2.2) tenemos

$$[\text{H}^+] = Ka1 \frac{[\text{acidol}]}{[\text{base1}]} \quad 2.7$$

en términos logarítmicos

$$\text{pH1} = \text{pKa1} + \log \frac{[\text{base1}]}{[\text{acidol}]} \quad 2.8$$



Cuando la concentración de la base = ácido

$$pH = pKa \quad 2.9$$

Considerando una estequiometría 1:1

#### 2.8.4 Constante de formación

La constante de formación predice en que sentido se encuentra desplazado el equilibrio en una reacción ácido-base, cuando el valor de la constante es muy grande, el equilibrio está desplazado a productos y si el valor es pequeño la reacción se desplaza a reactivos.



$$Ka1 = \frac{[base1][H^+1]}{[acidol]} \quad 2.11$$

Despejando la concentración de  $H^+$  tenemos

$$[H^+1] = Ka1 \frac{[acidol]}{[base1]} \quad 2.12$$

en términos logarítmicos

$$pH1 = pKa1 + \log \frac{[base1]}{[acidol]} \quad 2.13$$

Cuando la concentración de la base = ácido



$$\text{pH}=\text{pKa} \quad 2.14$$

Si consideramos ahora una disolución 2, que contiene el par ácido2/base2 se establece el equilibrio



$$K_{a2} = \frac{[\text{base2}][\text{H}^+]}{[\text{ácido2}]} \quad 2.16$$

Despejando la concentración de  $\text{H}^+$  tenemos

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{ácido2}]}{[\text{base2}]} \quad 2.17$$

En términos de logaritmos

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base2}]}{[\text{ácido2}]} \quad 2.18$$

Al mezclar la disolución 1 con la disolución 2 se produce una reacción ácido-base debido al intercambio de protones.



la constante de equilibrio de esta reacción es

$$K_{eq} = \frac{[\text{ácido2}][\text{base1}]}{[\text{ácido1}][\text{base2}]} \quad 2.20$$



Cuando se establece el equilibrio se obtiene un solo valor de la concentración de ión hidrógeno, es decir un solo valor de pH. Por lo tanto, al equilibrio el pH desarrollado por el par 2.

$$pH_1 = pH_2 \quad 2.21$$

Sustituyendo cada término equivalente, tenemos

$$pK_1 - pK_2 = \log \frac{[acido_2]}{[base_2]} + \log \frac{[acido_1]}{[base_1]} \quad 2.22$$

Agrupando los términos de lado derecho de la expresión nos queda

$$pK_1 - pK_2 = pK_{eq} \quad 2.23$$

El pK<sub>1</sub> corresponde al pK<sub>1</sub> del ácido reactivo y pK<sub>2</sub> corresponde al pK<sub>a</sub> del ácido producto.

$$pK_1 - pK_2 = \log \frac{[acido_2]}{[base_2]} + \log \frac{[acido_1]}{[base_1]} \quad 2.24$$

### 2.8.5 Concentración de asociación crítica (11,32)

Los tensoactivos no-iónicos generalmente se asocian con polímeros asociativos, ya que los no-iónicos presentan una interacción débil con algunos homopolímeros. La asociación de un tensoactivo a un homopolímero hidrofílico es fuertemente cooperativa y comienza realmente a definirse la concentración del tensoactivo como la concentración de asociación crítica (CAC). La asociación se puede ver como una micelización inducida en presencia de un polímero en concentraciones



diluidas. En los tensoactivos iónicos la formación de micelas es fuertemente influenciada por una desfavorable interacción electrostática; las moléculas poliméricas son efectivas a bajas concentraciones de la concentración micelar crítica. Estos abatimientos son moderados en polímeros no-iónicos. Para tensoactivos no-iónicos, la estabilización de las moléculas de las micelas con los homopolímeros es pequeño.

Los fenómenos que se presentan en los polímeros asociativos son tres: la floculación, defloculación y adsorción.

Efecto de la floculación.- En los látex la floculación de la fase dispersa se lleva a cabo por un agotamiento en la superficie de la partícula llamado volumen de exclusión, este mecanismo contribuye al incremento de viscosidad a baja rapidez de corte, los efectos se presentan únicamente en los espesantes poliméricos asociativos en fase acuosa ya que son capaces de formar redes de agregación de grupos hidrofóbicos.

Adsorción en fase dispersa.- La adsorción se lleva a cabo cuando el espesante aparece en la superficie del látex en solución acuosa y en ausencia de partículas es necesario adicionar un agente tensoactivo con eslabones poliméricos de unidades de óxido de etileno (grupos hidrofílicos), que pueden ser adsorbidos en la superficie de la partícula. A altas concentraciones los espesantes adsorben la parte hidrófoba, las moléculas se anclan en un solo punto dejando que otras partes hidrófobas disponibles adsorban a otras partículas.

En la superficie de un látex saturado las partes hidrófobas libres son capaces de asociarse con moléculas de espesantes en solución y formar redes extensas, que proveen fuertes entrecruzamientos en el centro de los espesantes hidrófobos, dependiendo del tamaño de partícula del látex e hidrofobicidad; así como los tensoactivos presentes en la disolución.

La adsorción en fase dispersa es función de la arquitectura de la molécula, el tamaño de la partícula, peso molecular y polidispersidad, que tienen un papel determinante de cada estado; así como el aumento de la concentración del espesante (figura 2.7).



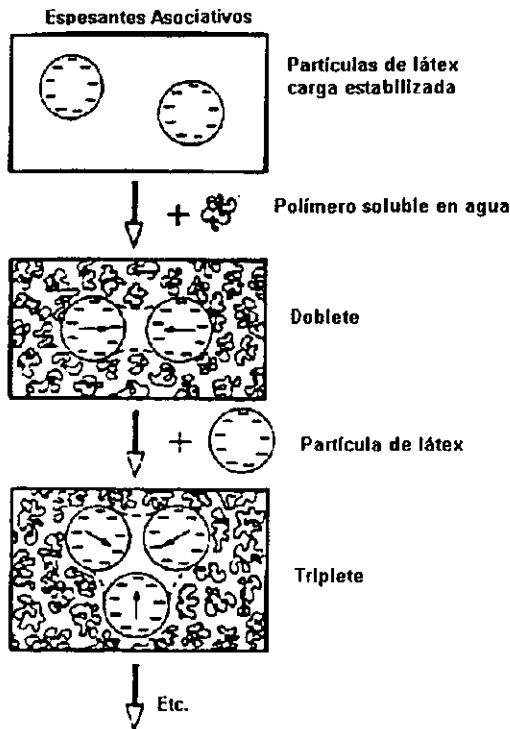


Figura 2.7 Volumen de restricción (mecanismo de floculación).

Efecto del tamaño hidrófobo en la adsorción del espesante.- La adsorción esta en función del tamaño de la parte hidrófoba y concentración del espesante en fase acuosa; entre mayor sea el espesante adsorbido en la superficie de saturación del látex aumentará la viscosidad asociado con el incremento de las terminales hidrófobas, dependientes del área total de la superficie.

Los tensoactivos juegan un papel importante en los mecanismos de espesantes asociativos, a través de la formación de micelas en fase acuosa, compitiendo con los espesantes para la adsorción en las superficies de las partículas dispersas. Cuando la concentración del tensoactivo aumenta, la viscosidad disminuye, ya que las redes formadas comienzan a soltarse.



Efectos del tensoactivo en la adsorción de un látex.- Cuando el tensoactivo se adiciona un espesante, la parte hidrófoba compite para determinar el área de la superficie del látex e interactuar con los agregados de espesantes en fase acuosa. Los espesantes asociativos HEUR, HASE y HMHEC se caracterizan por su desempeño que presenta como recubrimiento (Tabla 2.2).

El desempeño de los tipos de espesantes asociativos en la estructura cubriente

Propiedades	HEUR	HASE	HMHEC
Resistencia al salpicado	Excelente	Muy bueno	————
Nivelado	Excelente	Regular a excelente	————
Alta velocidad de corte	Muy bueno	Regular a excelente	————
Alto brillo	Muy bueno	Regular a excelente	————
Resistencia	Regular	Bueno a muy bueno	————
Sensible a la formulación a tensoactivos y solvente	Muy sensible	Moderado a muy sensible	————
Sensible a pH	Insensible		
Resistencia al agua	Peor que HEC	Mucho peor que HEC	Peor que los HEC
Resistencia al álcalis	Muy bueno	Pobre a bueno	Muy bueno
Resistencia a la corrosión	Muy bueno	Pobre	Desconocido
Sensibilidad a los polielectrolito	Insensible	Moderado a muy sensible	Insensible
Degradación microbiana	Ninguna	Ninguna	Posible

Tabla 2.2 comparativa de los espesantes asociativos

### 2.8.6 Caracterización Reológica

Determinación de la viscosidad:

La viscosidad es una medida de la energía que disipa un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante. La disipación es una forma de fricción. El esfuerzo de corte, la rapidez de corte  $\dot{\gamma}$ , el área A y la  $f$  fuerza friccional se utilizan para indicar la fuerza aplicada y la respuesta del fluido.

$$\tau = \text{esfuerzo de corte} = \frac{f}{A} \quad 2.25$$



$$\gamma = \text{rapidez de corte} = \frac{u}{y} \quad 2.26$$

$$\eta = \text{viscosidad de corte} = \frac{\tau}{\gamma} \quad 2.27$$

Una molécula de polímero disuelta en un disolvente se expandirá en mayor o menor grado dependiendo del grado de interacción del polímero con el solvente. Si el polímero se encuentra en un buen solvente, los segmentos del polímero se asocian con las moléculas del solvente y se expanden a un volumen total que se representa  $\alpha$  ecuación 2.28.

$$\alpha = \left( \frac{r^2}{r_0^2} \right)^{1/2} \quad 2.28$$

donde el  $(r)^{1/2}$  es distancia real y  $(r_0)^{1/2}$  es aquella cuando  $\alpha = 1$  cuando la dimensión no esta perturbada o hinchada.

El comportamiento reológico (figura 2.9) se determina por la trayectoria que sigue la viscosidad al aplicarle un esfuerzo de corte y se clasifican en:

a) Fluido no Newtoniano:

En este caso el fluido no cumple con la ley de la viscosidad de Newton, por lo que no hay una relación lineal entre el esfuerzo de corte, cuando la viscosidad no permanece constante sino que es función de la viscosidad de corte. A su vez, de acuerdo al comportamiento de esfuerzo cortante contra la rapidez de corte existen dos tipos de fluidos: uno que es dependiente del tiempo en que se aplica el esfuerzo y otro que es independiente de este.

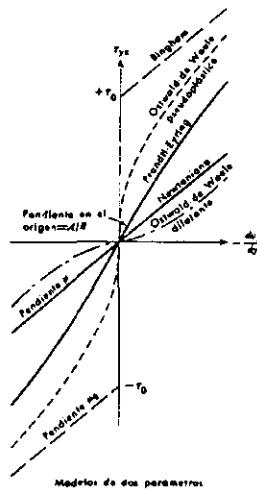


b) Flujo independiente del tiempo

Sus propiedades reológicas no cambian durante la aplicación del esfuerzo cortante. En este tipo de fluido se encuentran, el fluido plástico de Bingham, el pseudoplástico (el comportamiento de la viscosidad disminuye y es independiente del tiempo) y el dilatante.

Flujo dependiente del tiempo

Las propiedades reológicas de este tipo de fluido cambian con el tiempo en el que actúa el esfuerzo cortante y la velocidad de corte. Dentro de esta clasificación se encuentran el tixotrópico y el reopéctico. En un fluido reopéctico, la viscosidad y el esfuerzo cortante aumenta con el tiempo, cuando la velocidad de corte es constante. En un fluido tixotrópico, la viscosidad disminuye conforme pasa el tiempo en que actúa el esfuerzo cortante y la velocidad de corte permanece constante, como es el caso de las pinturas, un fluido tixotrópico se caracteriza por los siguientes puntos: 1) desarrolla su estructura mientras el fluido esta en reposo; 2) La estructura puede ser destruida mediante la aplicación de un esfuerzo de corte.



2.8 Tipos de comportamientos reológicos



### 2.8.7 Comportamiento reológico de un espesante en función del pH

La reología de estos sistemas puede dividirse en tres zonas (figura 2.9), la zona I a bajos pH bajos no presenta cambios significativos en la viscosidad, la zona II existe un cambio considerable de viscosidad a un pH donde se protona y se disocia la molécula polimérica, la zona III presenta una viscosidad máxima sin cambios significativos, por lo que el incremento de la viscosidad es independiente del pH y se representa por una planicie.

En la zona I no se cuenta con una buena interacción polímero-solvente, las interacciones que predominan son polímero-polímero, al continuar adicionando el alcalinizante (zona II) comienza la asociación del polímero-solvente (fenómeno de hinchamiento del espesante), que se ven afectadas por el incremento de la viscosidad y un cambio de fases, en función del material alcalino o electrolito; la zona III inicia cuando la molécula llega al un punto de saturación máxima hasta lograr un equilibrio polímero-solvente, donde los cambios de viscosidad no son considerables y el hinchamiento de la molécula es máximo; el incremento de la viscosidad es independiente del pH y se representa por una planicie.

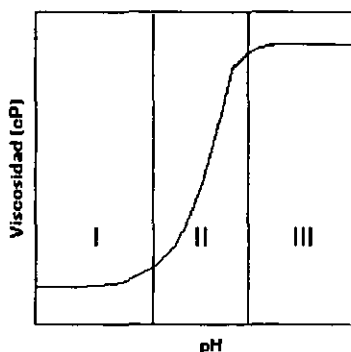


Figura 2.9 Comportamiento del espesante TT-935 al adicionar una base como función del pH (concentración de alcalinizante): zona I (pH ácidos), zona II (pH ácidos-básicos), zona III (pH básicos).



## CAPITULO III

### 3.1 Características del Primal TT-935 (23)

Pertenece a la familia de los HASE es un espesante acrílico hinchable al contacto con álcalis, empleado para pinturas de interiores base agua. Es un espesante sintético el cual provee a bajo costo un alto desempeño en comparación con los espesantes celulósicos utilizados para la formulación de pinturas en interiores. El Primal cuenta con una resistencia al salpicado con rodillo, proporcionando una mejor construcción de película y un mejor nivelado, además cuenta con una alta resistencia al ataque de microbios y enzimas. De este modo no existe una pérdida de la viscosidad, que es uno de los problemas principales en la fabricación de pinturas (tabla 3.1).

Figura 3.1 Tabla de. Propiedades físicas convencionales

Tipo	Emulsión soluble en álcalis hidrofóbicamente modificada
Apariencia	Líquido blanco lechoso
Contenido de no-volátiles	30% en peso
pH	3.2
Viscosidad determinada en Brookfield Modelo LTV, 6rpm, husillo2	30cps máxima
Densidad @ 25°C	1.06 Kg/L húmedo 1.2 Kg/L seco

Alternativa de alto desempeño.- El Primal elimina problemas de salpicado y propiedades de no goteo en las pinturas base agua. Las pinturas espesadas exclusivamente con Primal salpican mucho menos que los demás espesantes de pintura con el grado de menor viscosidad de HEC, normalmente empleada en recubrimiento de interiores.



Ventajas de desempeño.- El Primal TT-935 espesa a través de mecanismos asociativos así como a través del hinchamiento en sistemas alcalinos. El espesante varía de formulación a formulación dependiendo del recubrimiento del látex en particular. Sin tener en cuenta la formulación, compara favorablemente con las calidades más comunes de HEC que normalmente empleadas como espesantes de pinturas de látex.

Reología.- El Primal es un espesante sintético que produce un comportamiento del pseudoplástico. Este Primal proporciona menor viscosidad a una alta rapidez de corte que cuando se aplica con brocha o rodillo. El Primal mantiene la viscosidad menor a bajas rapidez de corte, produciendo un buen nivelado en la superficie aplicada. La magnitud de la construcción de la película, un flujo y un nivelado que mejore el presentado por el Primal TT-935, el cual variará dependiendo de las variaciones de la formulación; así como, algunas mejoras en la construcción de la película.

Desarrollo del brillo.- Estos espesantes operan principalmente por un mecanismo asociativo de este modo proveen pinturas sin flóculos, el Primal TT-935 puede ser usado para pinturas con poco brillo. Sin embargo, es mayor el esfuerzo de adelgazamiento que los convencionales y no suministra la misma fluidez que los celulósicos.

Resistencia a los microorganismos y enzimas.- Por ser un polímero acrílico sintético, el Primal es resistente a los microorganismos y enzimas, ya que estos afectan la calidad de los espesantes celulósicos que llevan como consecuencia la pérdida de viscosidad. La figura 3.1 muestra el efecto de contaminación microbiana como espesantes para pinturas.

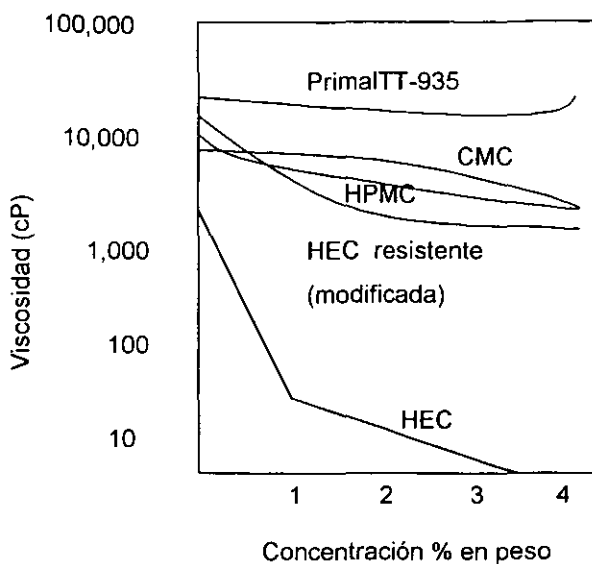


Figura 3.1. Efecto de la contaminación microbiológica en soluciones de espesante<sup>(23)</sup>

Facilidad y conveniencia del manejo.- El Primal TT935 proporciona una emulsión de baja viscosidad, fácil de verter o bombear. El Primal TT-935 puede agregarse directamente a la pintura sin diluirla o presolubilizarla, posteriormente se le adiciona la cantidad de alcalinizante necesaria hasta alcanzar la viscosidad requerida en las pinturas en un intervalo de viscosidad Brookfield de (12 rpm, husillo4). apéndice IV





## Capítulo IV

### Diseño experimental

El siguiente capítulo será orientado a la experimentación realizada durante el trabajo de tesis.

#### Material

Hidróxido de Sodio (NaOH)

Hidróxido de potasio (KOH)

2-amino, 2-metil, 1-propanol (AMP)

Trietanol amina (TEA)

Alcohol oleílico con 10 moles de óxidos de etileno (Brij 96)

Copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-43)

Copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61)

Primal TT-935

#### Equipos:

Potenciómetro (Solution Analyzer modelo 5800-05)  $\pm 0.005$

Electrodo de Ag/AgCl

Agitador magnético (Thermolyne modelo S-7805)

Baño de temperatura (Lauda K-2/R)  $\pm 0.05$

Brookfield modelo LVT (Synco-lectric 110 Volts)  $\pm 0.05$

Balanza analítica (Mettler pm modelo mdelta range 4800)  $\pm 0.0005$



#### 4.1 Preparación de reactivos

Se elaboraron las siguientes soluciones en matraces aforados: hidróxido de sodio 0.5M y 1M (NaOH), hidróxido de amonio 0.5M y 1M (NH<sub>4</sub>OH), hidróxido de potasio 1M y 0.5M (KOH), trietanol amina 0.5 y 1M TEA, soluciones de amino metil propanol de 1% a 5%, Primal TT-935 en concentraciones del 1% al 5%, 7.5% y 10%; dejando reposar durante 24 hrs para que la disolución alcance el equilibrio.

#### 4.2 Comportamiento reológico en función del pH

Calibración del potenciómetro .- Se llevó acabo con dos soluciones amortiguadoras a pH=4.0±0.05 y pH=10.0±0.05 obteniendo una pendiente de 7.68 y una sensibilidad de 97%.

#### Diseño experimental

En este experimento se determinará el comportamiento del Primal TT-935 al añadir un alcalinizante a la solución inicial 2% Primal TT-935 (trayectoria de pH ácidos a básicos). El equipo se muestra en la figura 4.1

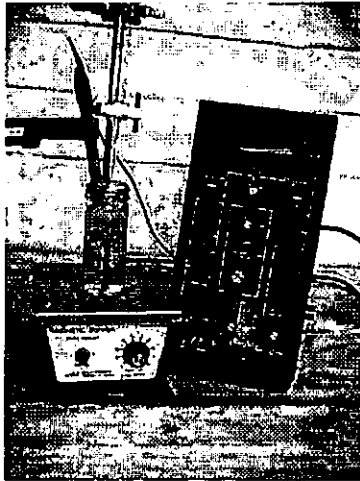


Figura 4.1 Instalación del equipo para el experimento

Procedimiento.- En un soporte universal se coloca una bureta de 50 mL con solución básica, el electrodo (Ag/AgCl) será soportado en un mango movable con el fin de medir el pH de la disolución que se encuentra en un frasco de 150mL con agitador magnético para homogeneizar la muestra. Se adicionó en intervalos de aproximadamente 0.2mL a la muestra original(2% de Primal TT-935) y se determinó el pH en cada adición. El procedimiento se repitió en los siguientes intervalos de base 0.5M y 1M de NaOH, KOH, TEA y AMP a temperatura constante.

#### 4.3 Determinación del tipo de fluido.

##### Diseño experimental

La determinación de viscosidad se efectuó con un viscosímetro Brookfield, modelo LVT, el cual permite lecturas en una amplia escala, esta equipado con un regulador de velocidad 0.3 a 60 rpm que impulsan al husillo, a través del líquido; el par ejercido por la viscosidad en la aguja es medido por un resorte calibrado y



se reporta en una escala de cero a cien por ciento (figura 4.2), la viscosidad correspondiente se obtiene al multiplicar la lectura directa por un factor que depende del área del husillo y la velocidad.

En el análisis de la viscosidad (la muestra antes de cada determinación debe estar homogénea) el equipo se nivela antes de utilizarlo, la aguja que marca el esfuerzo cortante debe encontrarse en el cero y el husillo debe encontrarse sumergido hasta la marca indicada por el fabricante. Para la selección del husillo y de la velocidad adecuada, se comienza con velocidades bajas y se va incrementando hasta que las lecturas se encuentren cercanas a 100%, en líquidos poco viscosos se utiliza el husillo de mayor área y para los más viscosos el de menor.

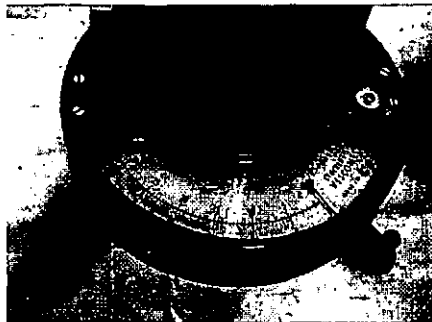


figura 4.2 Toma de lectura de la viscosidad

Con los datos experimentales se construye la curva característica del fluido, trazando los valores de viscosidad, en función de la variación de la velocidad de corte con un área de contacto fija; se selecciona el husillo adecuado de acuerdo al tipo de fluido empleado. El equipo se instala como lo muestra la figura 4.3

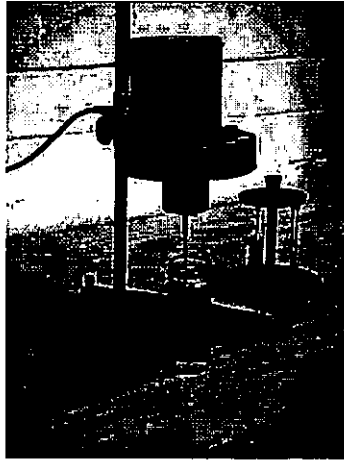


Figura 4.3. Brookfield modelo LVT

#### 4.4 Viscosidad en función del pH y tipo de alcalinizante

Se estudió el comportamiento reológico del espesante, en función de diferentes alcalinizantes y volumen de base, a una velocidad de corte de 6rpm.



Figura 4.4 Equipo experimental empleado para las determinaciones de pH y viscosidad

Procedimiento experimental.- Las muestras del experimento anterior se les determinó la viscosidad en cada adición de alcalinizante, con los husillos 2 y 3, según el caso para obtener el barrido de viscosidad en todo el intervalo 60, 30, 12,



6, 3, 1.5 y 0.6 rpm.

La reología de cada sistema se obtendrá al graficar los datos de viscosidad vs rpm en todo el intervalo y de aquí se conoce si se trata de un fluido de Bingham, newtoniano, pseudoplástico etc.

#### 4.5 Comportamiento reológico de los sistemas

(2% Primal TT-935+Brij 96 +AMP)

Se trabajó con los siguientes sistemas de disoluciones de (Alcohol oleílico Brij 96 en los intervalos de 1% al 6% en peso y (1.88%, 3.41%, 5.26%, 7.8% y 10%) de Primal TT-935, que se tituló con AMP a: 1.88%, 3.41%, 5.26% y 7.8%, manteniendo la concentración de agua constante.

Procedimiento experimental.-Se prepara 100 gramos de una disolución al 2% en peso de Primal TT-935 y se coloca en un vaso de precipitado, la concentración de AMP se le añade gramo por gramo a la disolución al 2% de Primal TT-935+(Alcohol oleílico con 10 moles de óxido de etileno) Brij 96, se agita la solución (PrimalTT-935+base añadida), se determina el pH y la viscosidad en cada intervalo, hasta obtener el comportamiento reológico que sigue cada sistema espesante+alcalinizante+Brij96, en función del pH y de los gramos adicionados.

#### 4.6 Construcción de diagramas de fase de tensoactivos no-iónicos

En los diagramas de coexistencia comunes, la solubilidad mutua aumenta con la temperatura y las fases conjugadas se unen en la temperatura crítica superior, como es el caso de los diagramas de fases de alcoholes de alto peso molecular+agua y alcoholes+hidrocarburos. A diferencia de los diagramas de fases convencionales, los tensoactivos no iónicos etoxilados+agua, presentan tres



regiones morfológicas: una región de una fase líquida, una región de dos fases con puntos críticos inferiores y regiones de anisotropía o de cristales líquidos.

Se determinó experimentalmente los diagramas de fase (T,X) de los copolímeros de óxido etileno-óxido de propileno: L-43 y L-61.

El método empleado fue el sintético, más rápido y preciso que el analítico pero que tiene la desventaja de no proporcionar información de la composición en la fase conjugada. Cuando el sistema se encuentra a una temperatura y composición constante y se separa en dos fases, la composición de solubilidad crítica de ésta puede ser evaluada una vez que se obtiene la curva de enturbiamiento completa.

#### Diseño experimental

Se prepararon disoluciones pluronic L-43, pluronic L-61; soluciones de Brij 96 en un intervalo de 1% al 6% en peso manteniendo constante la cantidad de espesante en intervalos al 1.88%, 3.41%, 5.26%, 7.8% y 10% de Primal TT-935 .

Se instaló el equipo como lo muestra la figura 4.5

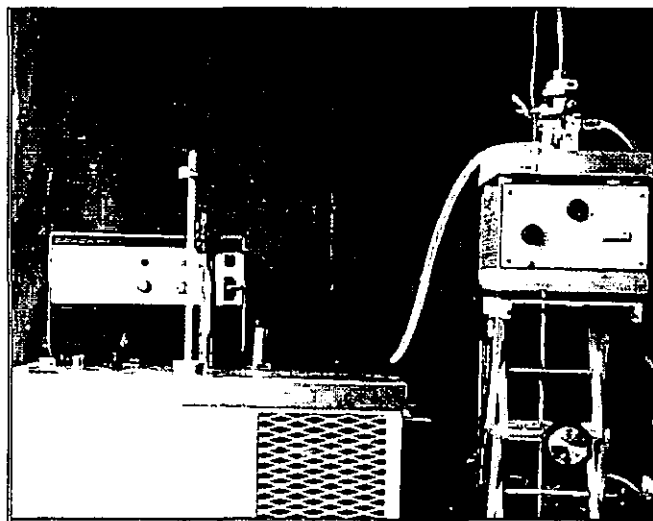


Figura 4.5 Equipo experimental para las determinaciones del punto de enturbiamiento



Procedimiento experimental.- Las pruebas se llevaron a cabo, en un reactor enchaquetado, bajo las siguientes condiciones: a concentraciones definidas de los copolímeros L-43, L-61 y Brij 96, en el intervalo de temperaturas 15 °C a 85 °C. El reactor con capacidad de 25mL, se conectó a un baño con un programa de control de temperatura integrado ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ), que se soportó en una parrilla de agitación para mantener el sistema homogéneo. Una vez instalado el equipo se aumentó la temperatura del baño a 85°C, se dejó enfriar gradualmente hasta observar los diferentes cambios de fase, un cambio de coloración de transparente a azul lechoso; en el momento de cada vire se determinó la temperatura, se repitió el procedimiento a diferentes concentraciones hasta que se obtuvo el comportamiento del diagrama de fase.

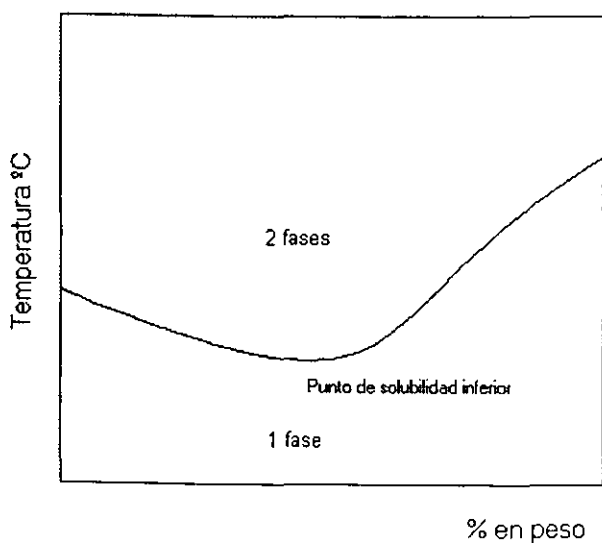


figura 4.6 Diagrama típico de tensoactivos no iónicos





## CAPITULO V

### Resultados y análisis

En este capítulo se analizará la región de solubilidad de tensoactivos no iónicos (Pluronic L-61, L-43 y Brij 96), la variación de la viscosidad a diferentes composiciones del espesante asociativo y la variación límite de la viscosidad en función del pH para diferentes alcalinizantes (NaOH, KOH, AMP y TEA).

#### 5.1 Curvas de tendencia a diferentes concentraciones de alcalinizantes y Primal TT-935

La curva característica del comportamiento del fluido, viscosidad ( $\eta$ ) vs pH, con un área de contacto fija a una rapidez de corte 6rpm; se seleccionó el husillo 2 y/o 3.

El cambio de viscosidad entre los puntos extremos es bastante significativo, por lo que no fue posible realizar todas las mediciones con el mismo husillo. Se encontró que los mejores resultados se obtienen cuando se fija una rapidez (6 rpm) y el husillo se adapta a cada sistema. Los datos producidos se emplean en la obtención de parámetros físicos importantes, viscosidad inicial ( $\eta_o$ ) y viscosidad límite ( $\eta_f$ )— la viscosidad puede entenderse como una medida de la forma y tamaño de la molécula de polímero, una fuerza de unión entre las moléculas; p como un parámetro de ajuste característico de cada sistema;  $pH_o$  como el punto de cedencia. La ecuación propuesta que representa los parámetros medibles es:

$$\eta = \left( \frac{\eta_o - \eta_f}{1 + \left( \frac{pH}{pH_o} \right)^p} + \eta_f \right) \quad 5.1$$



El ajuste se efectuó con la ecuación Logística que se encontró en la herramienta del sistema (Origin 5) equivalente a la ecuación propuesta 5.1

Donde A es la viscosidad, A1 la viscosidad inicial, A2 la viscosidad límite, X es el pH en cualquier intervalo.

$$A = \left( \frac{A1 - A2}{1 + \left(\frac{X}{Xo}\right)^p} + A2 \right) \quad 5.2$$

### 5.2 Comportamiento reológico del Primal TT-935+Aqua+NaOH (1M y 0.5M) en función del pH

El sistema Primal TT-935 al 2% +Aqua+NaOH(0.5M) (gráfica 5.1) está constituida por tres zonas: la zona 1 se encuentra en un intervalo de pH (6.2 a 6.3) y viscosidad entre 25cP y 75cP, la concentración de asociación crítica se localiza a un  $pH_{CA}=6.26$ , este punto indica el comienzo (zona 2) de la interacción polímero-solvente, provocando el hinchamiento en la macromolécula; hasta llegar a la zona 3 donde no se presentan cambios significativos de viscosidad (viscosidad límite) 2604cP a partir de un pH de 6.45.

La gráfica 5.2 sigue el mismo comportamiento que la gráfica 5.1 con un desfase en la zona 1 de alrededor de 0.4 unidades de pH, la concentración crítica de asociación es de  $pH_{CA}=5.6$  y viscosidad 145 cP a partir de este punto inicia la zona 2, se observa un cambio abrupto hasta llegar a un valor de pH donde la interacción es intramolecular y cuya viscosidad límite es 1300cP.

El inconveniente que presenta este sistema es la formación de geles locales, al entrar en contacto el alcalinizante con el Primal existe una interacción fuerte solvente-solvente evitando la interacción entre moléculas polímero-solvente, por lo que al aumentar la concentración de la base la interacción solvente-solvente es mayor impidiendo el desenvolvimiento de la molécula polimérica.

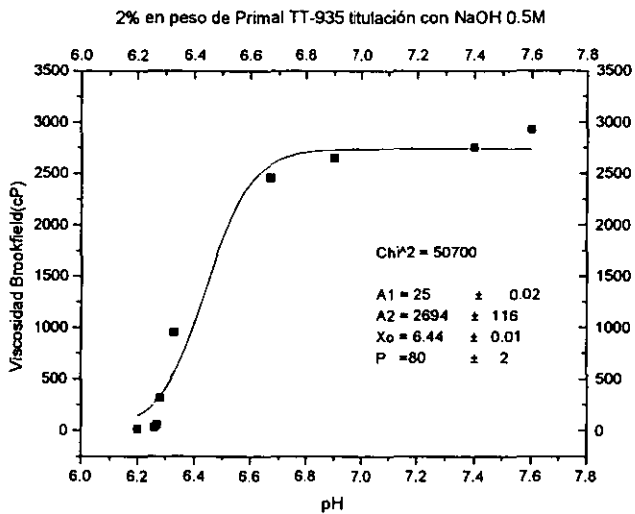


Figura 5.1

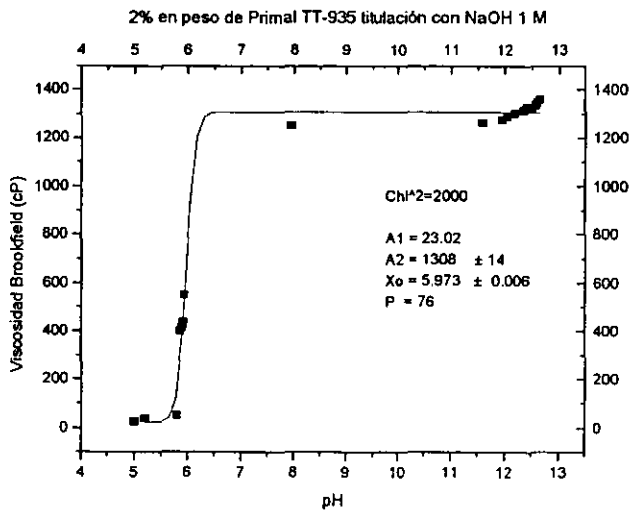


Figura 5.2



### 5.3 Comportamiento reológico del Primal TT-935+Agua+KOH (1M y 0.5M) en función del pH

El diagrama viscosidad vs pH para el sistema de Primal TT-935 al 2% +Agua+KOH(0.5M) (figura 5.3), el diagrama se localiza de un intervalo de pH=6.2 y pH=9.3 y la viscosidad varió entre de 25cP a 2800cP, la concentración de asociación<sup>(20)</sup> crítica se ubica a pH=6.27 cuya viscosidad es de 35cP, a pH mayores de 6.8 la viscosidad no varía significativamente (viscosidad límite de 2380cP).

La figura 5.4 muestra el sistema 2% de Primal TT-935+Agua+KOH (1 M) la zona 1 finaliza en el punto de concentración de asociación crítica (comienzo de formación de micelas), la zona 2 se ubica en un intervalo de pH 5.9 a 6.1, se comprueba que existe mayor desarrollo de la molécula al interaccionar con el espesante (polímero-solvente relacionada con el incremento sorpresivo de la viscosidad) hasta llegar a una viscosidad límite de 4443cP a un pH alrededor 6.15. La molécula polimérica se protona y disocia de manera lenta, ya que presenta un fenómeno de gelación local (interacción solvente-solvente) que desaparece mediante agitación reaccionando los grupos carbonilo con los protones de K(potasio) para formar la sal. Al momento de irse anclando en la molécula se observa un incremento de viscosidad que puede relacionarse con la concentración de iones libres en la disolución capaz de asociarse o protonarse.

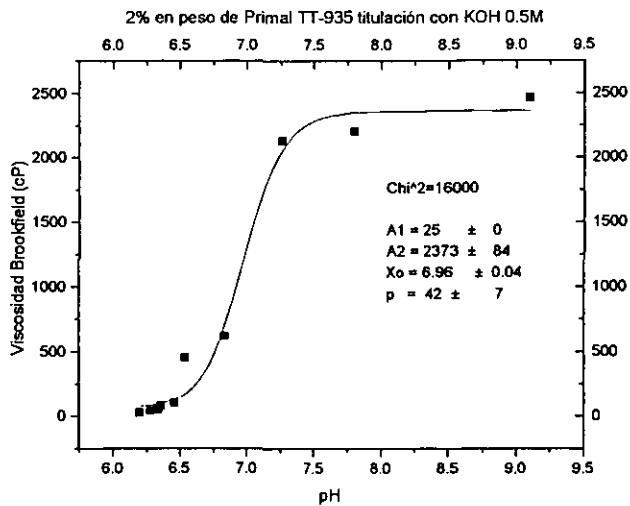


Figura 5.3

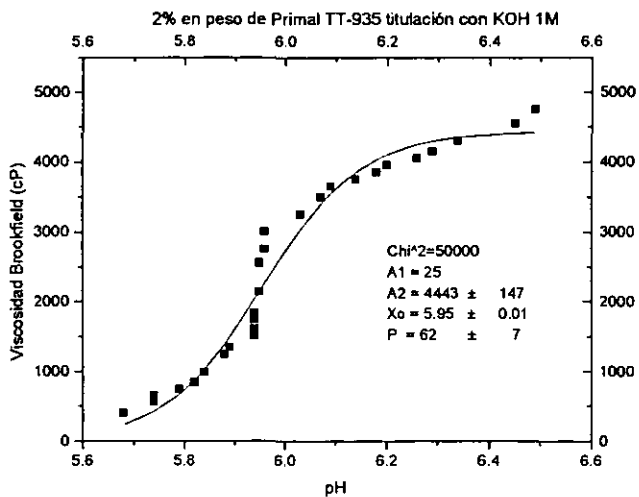


Figura 5.4



#### 5.4 Descripción del comportamiento reológico del Primal TT-935+Agua+TEA (1M y 0.5M) en función del pH

El sistema 2% Primal+TEA 0.5M en medio acuoso (figura 5.5) presenta un bajo desempeño del alcalinizante frente al Primal, ya que la viscosidad límite que se alcanza es de 1260cP en comparación con los demás sistemas, el intervalo de trabajo es de pH=5.8 hasta un pH=7.8 con variación de viscosidad entre 25cP y 1260, la posible concentración ó pH de asociación crítica es aproximadamente de pH=6.4 y viscosidad de 200cP.

Al aumentar la concentración de TEA al 1M (figura 5.6) en un intervalo pH=5.9 a pH=8.5, la viscosidad varía entre 50cP y 300cP. El comportamiento que presenta este sistema de viscosidad vs pH es un incremento de viscosidad casi lineal al aumentar la concentración de la TEA. En este sistema la viscosidad no se ve afectada al aumentar la concentración de TEA, la posible explicación es que la estructura de la TEA contiene tres grupos etanol y solo uno de los grupos hidróxilo puede interaccionar con los grupos carboxílicos de la molécula de Primal presentando un impedimento estérico entre los grupos etanol y los grupos de carboxílicos de la molécula de Primal.

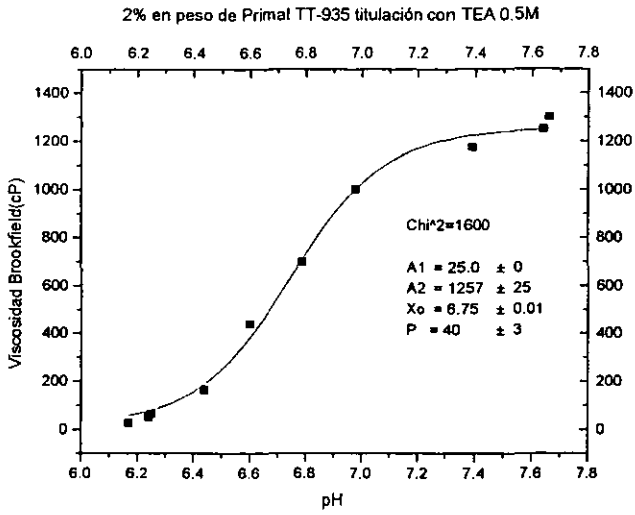


Figura 5.5

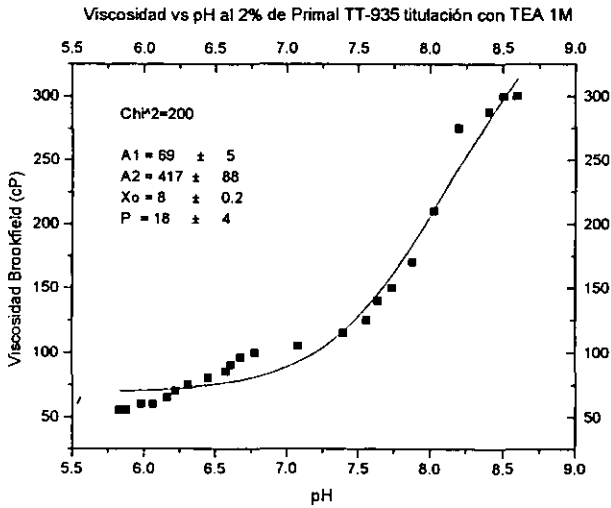


Figura 5.6



### 5.5 Comportamiento reológico del Primal TT-935+Aqua+AMP (1M) en función del pH

En este sistema (gráfica 5.7) el comportamiento es típico (tres zonas) : la zona 1 no presenta gelación local lo que indica que es buen disolvente, la concentración de asociación crítica se ubica en un  $pH_{CA}=8.22$  a una viscosidad de 1307cP, a pH superiores(8.22) comienza la interacción polímero-solvente (hinchamiento de la cadena polimérica) provocando un aumento de viscosidad que alcanza alrededor de 4500cP, en la zona 3 no presenta cambio significativo de viscosidad hasta alcanzar la viscosidad límite (5850cP). El incremento de la viscosidad en este sistema es mayo en comparación a los demás. Por lo que se decidió estudiar por separado este sistema a diferentes condiciones.

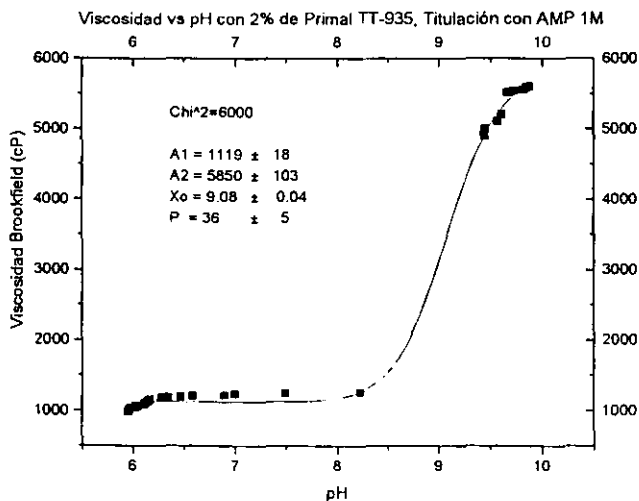


Figura 5.7





Las curvas distintivas del tipo alcalinizante (AMP) con una muestra original de Primal TT-935 al 2% en peso a diferentes concentraciones de base.

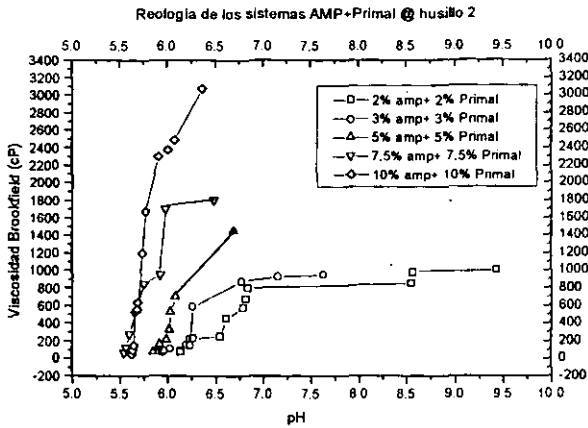


Figura 5.8 Gráfica viscosidad vs pH

El incremento de la viscosidad es función de la concentración de alcalinizante y del Primal TT-935. Se observa un comportamiento proporcional de viscosidad con respecto al pH; a bajas concentraciones (2% amp y 3% amp) se alcanza el equilibrio con viscosidad límite de 1000cP, a una concentración del 5% amp la viscosidad se incrementa hasta 1400cP, al 7.5% amp la viscosidad límite es de 1800cP y a una concentración de 10% amp la viscosidad límite es de 3200 cP. A concentraciones superiores de 10% amp se produce la formación de geles que impide la determinación de viscosidad.



## Análisis de Resultados

Para determinar cuál de los sistemas presentados (gráficas 5.1-5.8) proporciona el mejor comportamiento reológico en términos de estabilidad y apariencia; el Primal TT-935 fue sometido a diferentes tipos de alcalinizantes considerando el volumen de la base, la concentración y la formación de microgeles donde se determinó; el comportamiento de viscosidad respecto a la rapidez de corte, facilidad de dispersión, viscosidad máxima e interacción polímero-solvente. Obteniéndose los siguientes resultados cualitativos (NaOH 0.5M:I, NaOH 1M:II, KOH 0.5M:III, KOH 1M:IV, TEA 0.5M:V, TEA 1M:VI, AMP 1M:VII)

Alcalinizante	I	II	III	IV	V	VI	VII
Viscosidad límite	2	2	5	4	2	1	5
Formación de microgeles	1	1	4	3	4	4	4
Facilidad de asociación	2	1	4	4	4	4	5
Control de viscosidad	1	1	4	4	2	1	5
Interacción solvente-solvente ó polímero-polímero	2	1	4	4	2	1	5
Volumen de base adicionado	1	1	5	4	2	1	5
<b>Total</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>26</b>	<b>23</b>	<b>16</b>	<b>12</b>	<b>29</b>

La escala es del 1 al 5, acorde con el número de características, donde la puntuación de 5 es asignada al sistema que presenta mejores propiedades. De acuerdo al siguiente criterio:

Mayor viscosidad.

Menor aparición de microgeles.

Mejor asociación polímero-solvente.

Menor interacción intermolecular.

Presente un mayor control reológico.

Volumen adicionado para proporcionar mejor control del incremento de viscosidad.

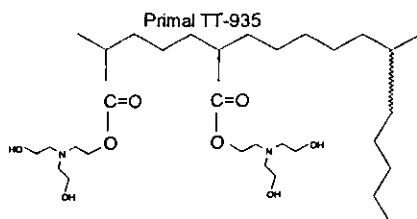


- Los sistemas que presentan mayor viscosidad límite son KOH 1M (4443cP) y AMP 1M (5850cP), la ventaja de estos alcalinizantes es que no muestran un efecto de gelación local.
- A baja concentración de alcalinizante existe mayor interacción entre polímero-solvente.
- A pH ácidos el polímero se encuentra enrollado y conforme se va neutralizando la molécula polimérica, se expande por la interacción entre los grupos carboxílicos y los grupos hidróxilos del alcalinizante, lo que ocasiona un aumento de viscosidad.
- La viscosidad límite de la trietanolamina es menor (417cP) con respecto a la que presenta el AMP, probablemente se debe a que el pKa de la TEA es prácticamente neutro (7.76), por lo que se requeriría una alta concentración para neutralizar la molécula de Primal (pH=3.9), por lo que no presenta un buen desarrollo polímero-solvente. Este comportamiento se asocia, a que la trietanol amina (TEA) contiene 3 grupos hidróxido que al contacto con la molécula polimérica solo un grupo hidróxilo interactúa con el espesante, por impedimento estérico que evita que se asocie la macromolécula (figura 5.9)
- La viscosidad límite de la 2-amino, 2-metil, 1 propanol (AMP) es de 5850cP, el desarrollo polimérico es mayor que la TEA, una posible explicación es que la AMP (pKa=9.96) presenta una mejor disociación, lo que provoca el incremento de la viscosidad. No se presenta gelificación local a una concentración 1M, lo que permite una disociación y protonación en la macromolécula; el incremento de viscosidad indica la existencia de interacciones polímero-solvente; en la figura 5.9 (b) se muestra el posible acoplamiento del AMP donde un grupo hidróxilo se ancla en la molécula polimérica provocando la hidratación del polímero e incrementando la viscosidad.
- El primer sistema (NaOH) presenta un efecto de gelación local, debido a que las interacciones entre solvente-solvente es mayor, efecto contrario al



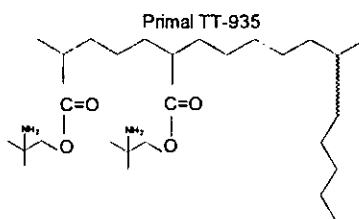
que presenta el sistema de KOH; o bien que puede estar asociado a al radio atómico del protón que se ancla en los grupos carboxilos (Primal)

- Los valores obtenidos muestran (figura 5.19.I c y d) que se presenta una disociación directa al utilizar NaOH y KOH para formar sales, donde la viscosidad es mayor en el caso de utilizar KOH pues el tamaño del volumen hidrodinámico del ión potasio es más grande que el del sodio, en el momento de realizar la titulación comienza la disociación entre el espesante y la base formándose una sal sódica, sin embargo la sal se disuelve al contacto con el agua conduciendo una corriente eléctrica lo que provoca que los iones tengan movimiento.



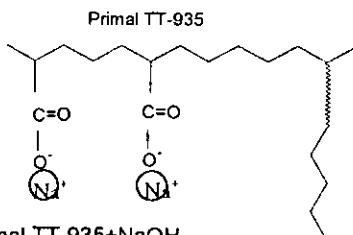
Trietanol amina ( $pK_a=7.2$ )

a) Agua+Primal TT-935+TEA

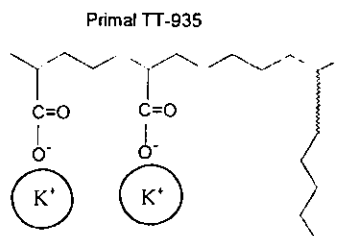


Amino metil propanol ( $pK_a=9.694$ )

b) Agua+Primal TT-935+AMP



c) Agua+Primal TT-935+NaOH



d) Agua+Primal TT-935+KOH

figura 5.9 Protonación y disociación del Primal frente a diferentes alcalinizantes



## 5.6 Comportamiento reológico Viscosidad vs rpm alcalinizante 1M @ Primal TT-935 al 2%

La curva característica del tipo de comportamiento del fluido, viscosidad vs rpm, con un área de contacto fija a un pH de 11; se seleccionó el husillo 3.

Este análisis se efectuó con el modelo de ley de la Potencia propuesto por Ostwald de Waele\*.

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\log(\eta) = \log(m) + (n - 1)\log(\dot{\gamma})$$

parámetro de ajuste según modelo  $m$ ,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de deformación del material,  $\eta$  es la viscosidad y  $n$  es el índice de la ley de la potencia,  $\mu$  viscosidad.

El tipo de fluido se determina con el parámetro de la regresión  $n$ :

Parámetro	Tipo de fluido
$n=1$	$m = \mu$
$n > 1$	Dilatante
$n < 1$	Pseudoplástico

El valor del índice de la Ley de la potencia en todos los casos (gráficas 5.10-5.14), es menor a 1 por lo que el Primal TT-935 se comporta como un fluido pseudoplástico; en la regresión se observa una desviación posiblemente ocasionada a que el fluido presenta un comportamiento ligeramente viscoelástico.

\* L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 1992

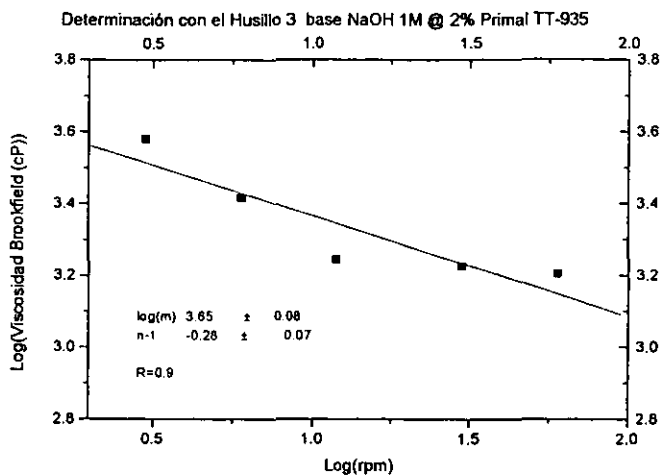


Figura 5.10

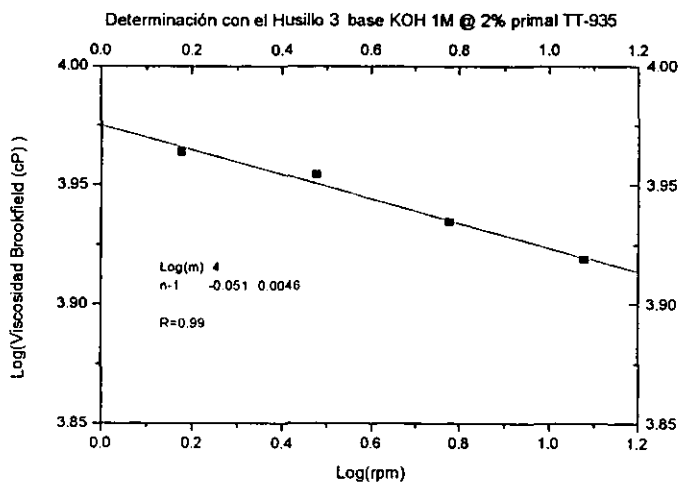


Figura 5.11

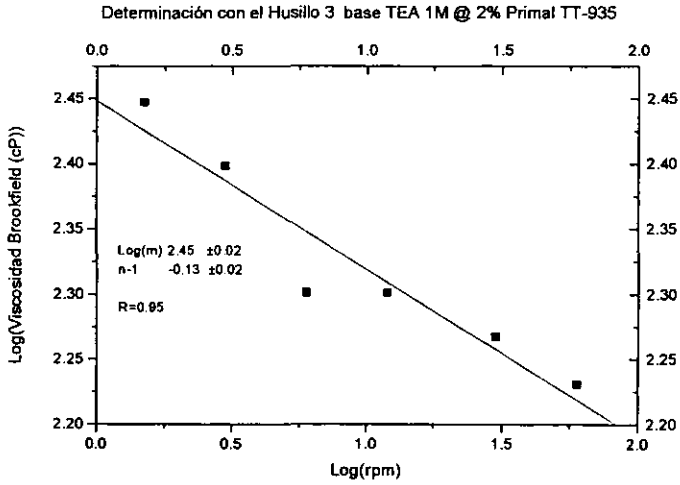


Figura 5.12

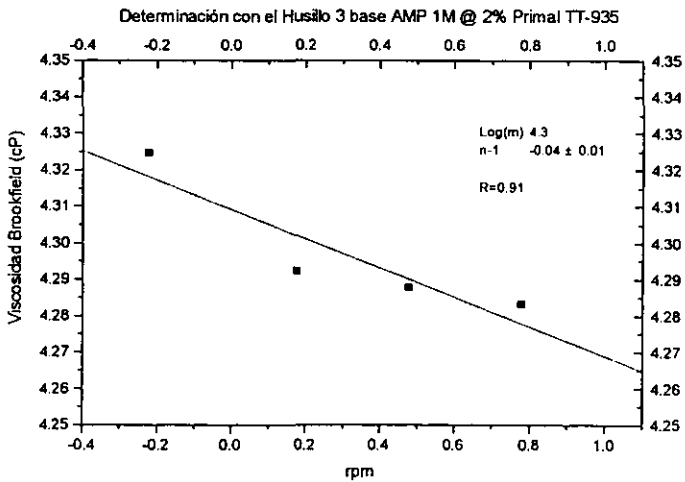


Figura 5.13





La figura 5.14 se presenta los diferentes comportamientos que describen los sistemas Primal+alcalinizantes. El AMP y la NaOH muestran un comportamiento lineal ligeramente decreciente, un defasamiento de aproximadamente 0.25 unidades entre el AMP y la NaOH. La TEA muestra un comportamiento casi lineal de tipo decreciente con un defasamiento de 1 unidad en comparación con el KOH. En el caso del KOH se observa un comportamiento decreciente no lineal con un punto de quiebre al aplicarle un esfuerzo de corte de 12 rpm.

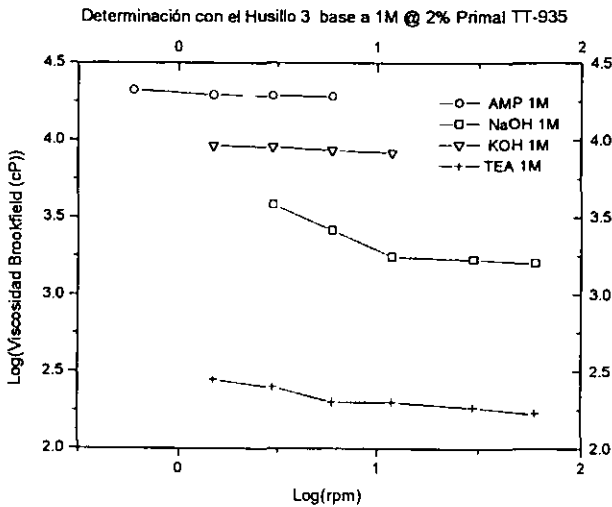


Figura 5.14



## Análisis de Resultados

- En los cuatro casos se presentó un comportamiento pseudoplástico, ya que el índice de la ley de la potencia fue inferior a 1.
- Al graficar  $\text{Log(Viscosidad)}$  vs  $\text{Log(rpm)}$  en el caso del AMP y la NaOH se tiene una tendencia lineal que decrecer al aumentar el esfuerzo de cortante, que indica el carácter pseudoplástico del fluido.
- En el caso del KOH no existe una tendencia lineal decreciente, este efecto se puede asociar a que el Primal en presencia de KOH muestra un comportamiento ligeramente viscoelástico.
- En el caso de la TEA el comportamiento es decreciente casi lineal, las desviaciones que presenta se puede atribuir a un error experimental o bien a que muestra ligera tendencia viscoelástica.



5.7 Comportamiento de las curvas de Viscosidad vs rpm AMP+Primal TT-935+ Brij 96

Los sistemas AMP+Primal TT-935 (figuras 5.15 a 5.23) mostraron dos tipos de comportamientos, a pH inferiores de 5.8 una tendencia lineal sin cambios significativos de viscosidad (fluido Newtoniano) y a pH superiores a 5.82 la viscosidad disminuye exponencialmente al aumentar la rapidez de corte (comportamiento pseudoplástico).

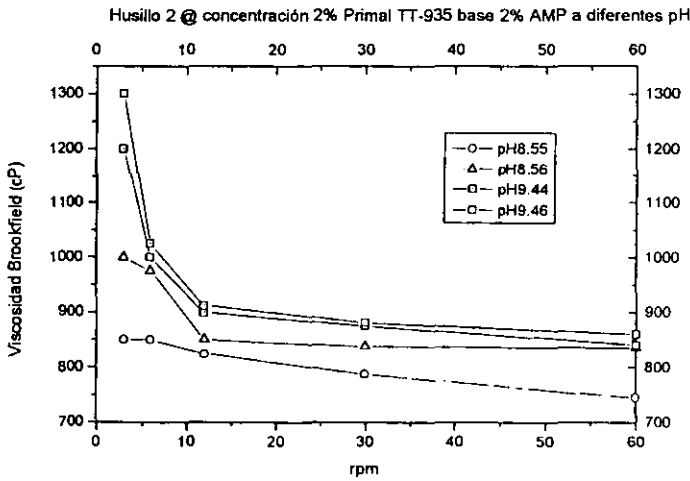


Figura 5.15

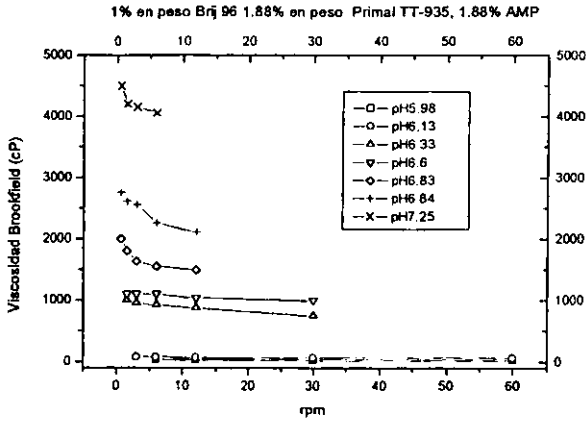


Figura 5.16

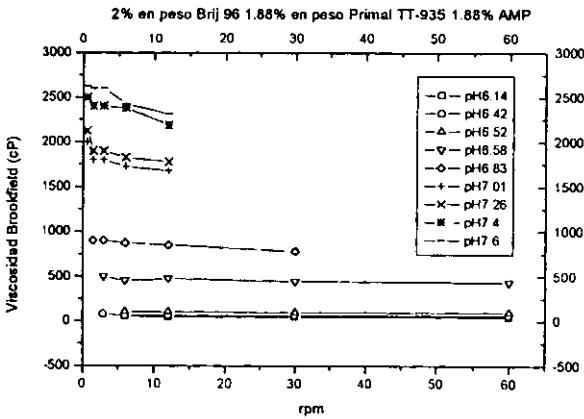


Figura 5.17

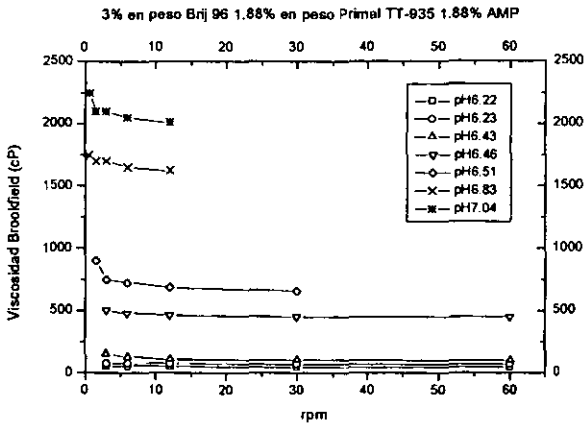


Figura 5.18

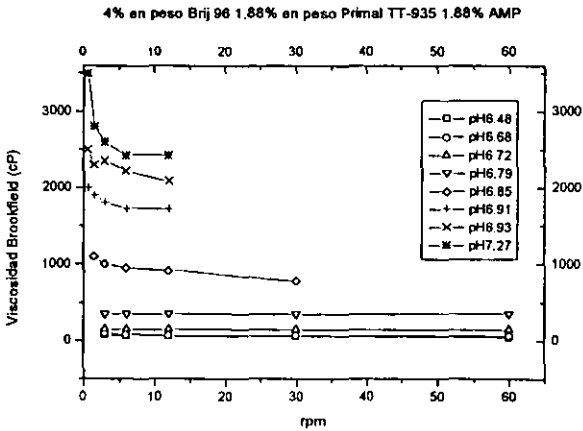


Figura 5.19

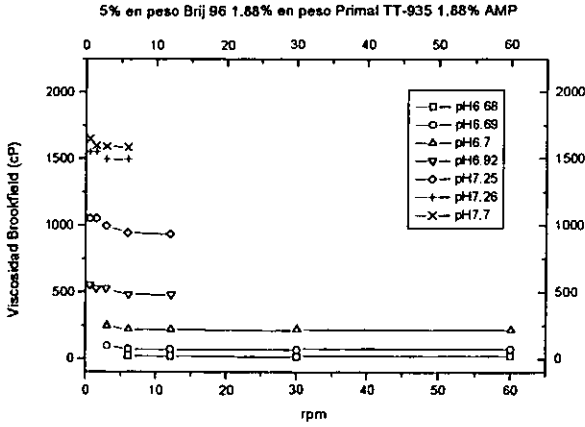


Figura 5.20

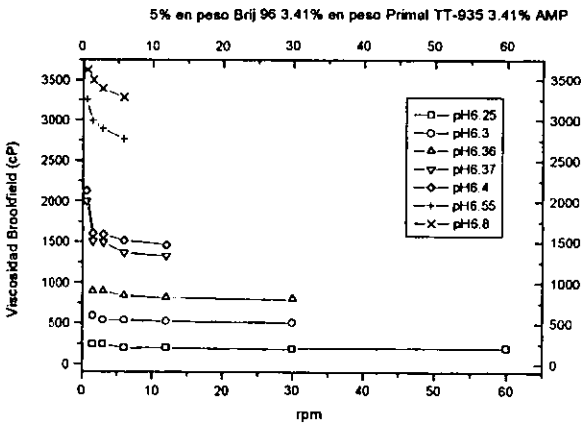


Figura 5.21

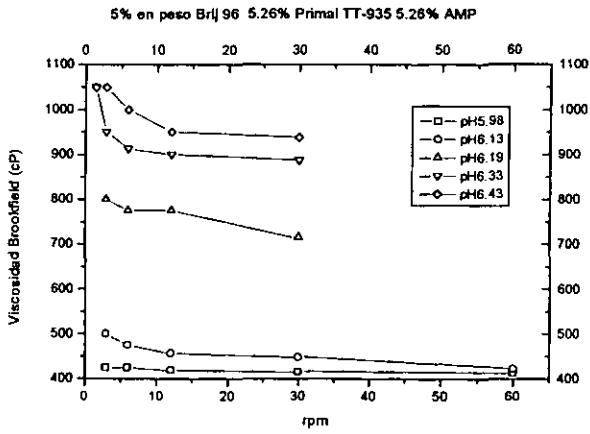


Figura 5.22

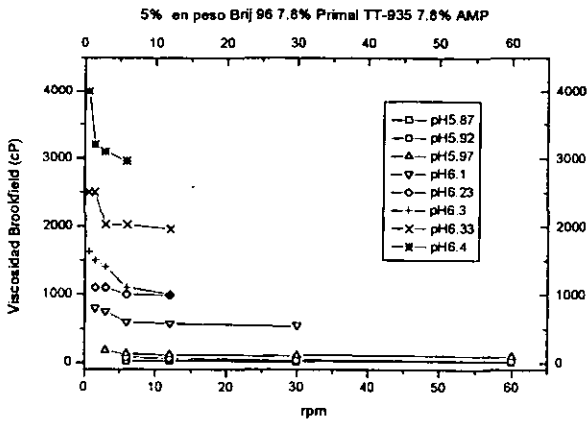


Figura 5.23



## Análisis de resultados

Se tomaron valores de viscosidad a 6 rpm con el husillo 2 para observar el comportamiento al fijar la concentración de Primal en el sistema Primal+AMP+Brij96.

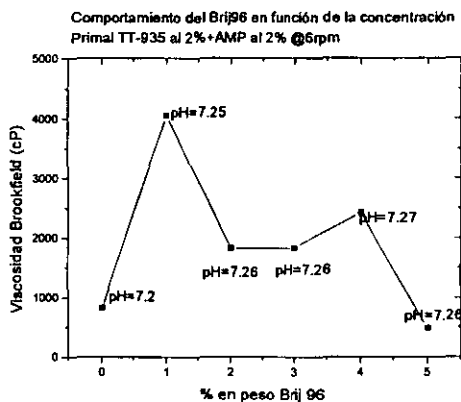


Figura 5.24

La viscosidad se incrementa hasta alcanzar un máximo a una concentración de Brij96 al 1%, después disminuye otra vez hacia una planicie en intervalo de 2% a 3% Brij96 y es posible que se incremente como el caso del sistema reportado \*Thurn hacia la formación de cristales líquidos, por lo que la viscosidad disminuye a partir de una concentración de 4%. La figura 5.24 se puede dividir en tres zonas, la viscosidad puede aumentar por la formación de micelas, en consecuencia se incrementa el modulo de corte y el tiempo de relajación hasta una concentración de 1% Brij, con el modelo de la ley de la Potencia (Ostwald de Waele), se determinó experimentalmente que el fluido presenta un comportamiento pseudoplástico.

Este tipo comportamientos son similares a los reportados en la literatura para el sistema tetradecylpyridiniumsalicylate y tetradecyltrimethylammoniumsalicylate\*\*.

\*\* Thurn, H Lobl, and H Hoffmann, J. Phys. Chem. 89 (1985).

Lobl M, H Thurn and Hoffmann, Bre. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984).





## 5.8 Diagramas de fases de tensoactivos no-iónicos

La parte hidrofílica de un tensoactivo no iónico (alcoholes etoxilados), está constituida por moléculas de óxido de etileno. Estos tensoactivos son solubles en agua a bajas temperaturas, ya que se forman puentes de hidrógeno entre el óxido de etileno y el agua. Cuando se incrementa la temperatura, el movimiento cinético de las moléculas entre el agua y tensoactivo aumenta, lo que provoca la pérdida de puentes de hidrógeno, el aumento en la porción hidrofóbica y eventualmente la formación de dos fases. Por lo tanto, los tensoactivos no-iónicos son solubles en agua a bajas temperaturas y presentan puntos críticos de solubilidad inferior.

## 5.9 Descripción de diagrama de fase del sistema agua+ alcohol oleílico con 10 moles de óxido de etileno (Brij96)

El diagrama binario temperatura vs composición para el sistema agua+Brij 96 (figura 5.25) muestra un comportamiento típico de los diagramas agua+tensoactivos etoxilados donde la solubilidad disminuye al aumentar la concentración de tensoactivo, en este caso en un ámbito de concentraciones de 1% al 5% en peso. En este binario se presenta un punto crítico de solubilidad inferior a una concentración al 2% en peso de Brij 96 y la temperatura crítica de solubilidad inferior de 66°C. En este intervalo las temperaturas de solubilidad límite del tensoactivo se localizan entre 66 y 80°C

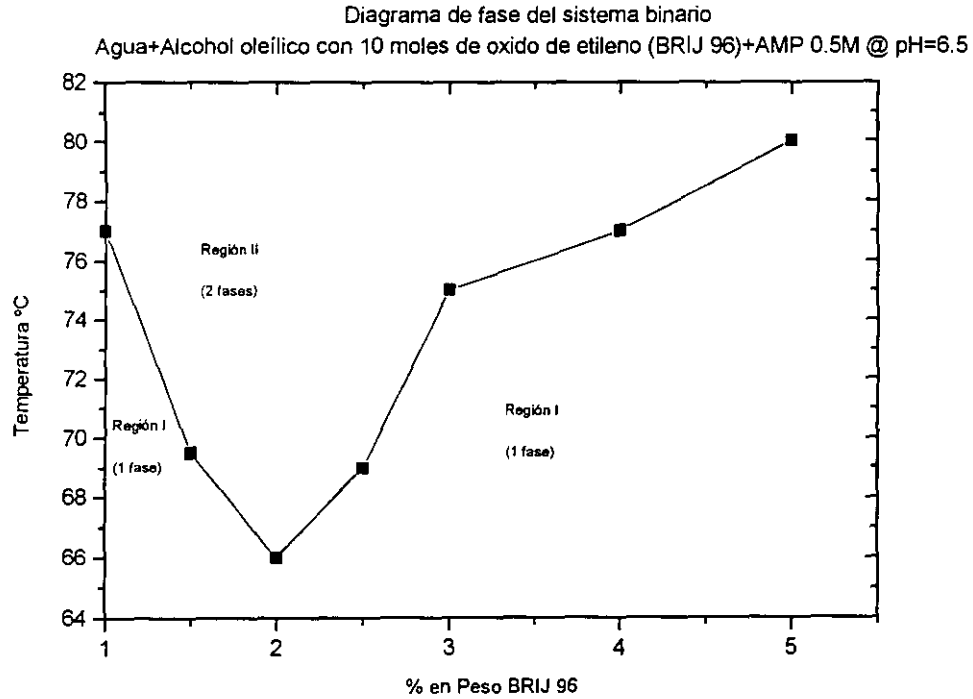


Figura 5.25 Diagrama de fase temperatura vs concentración



#### 5.10 Descripción del diagrama de fase del sistema agua+ Copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61)

La figura 5.26 muestra el diagrama de solubilidad del sistema agua+copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61) que presenta un comportamiento decreciente, casi lineal, al aumentar la concentración del copolímero óxido de etileno- óxido de propileno (L-61). En el intervalo de concentraciones entre 1% y 5% no se aprecia un punto crítico de solubilidad inferior, por lo que al parece, la temperatura crítica de solubilidad inferior se localiza a una mayor concentración del copolímero. Las temperaturas de solubilidad varía entre 18 y 23°C.

#### 5.11 Descripción de los diagramas de fase del sistema agua+Primal TT-935+alcohol oleílico con 10 moles de óxidos de etileno (Brij96)

En la página 78 se mostró el diagrama de equilibrio temperatura vs composición para el sistema agua+Brij 96. Las diferentes curvas experimentales en la figura 5.27 muestran las curvas de solubilidad de los sistemas agua+Brij a composición constante de Primal para fijar el pH a 6.5 con AMP, al variar la concentración de grupos hidrofóbicos (moles de óxido de etileno) la curva de solubilidad inferior presenta un punto crítico a una concentración al 2% de Brij en un intervalo de concentración del Primal entre 0-1%, al incrementar la concentración de Primal la temperatura crítica de solubilidad inferior disminuye; este comportamiento es similar a los diagramas de fase etoxilados+agua en presencia de un electrolito fuerte como NaCl, KCl<sup>(23)</sup>, donde la temperatura de solubilidad presenta el mismo efecto al aumentar la concentración de electrolito, ya que las moléculas del tensoactivo interaccionan con los electrolitos lo que provoca la pérdida de puentes de los puentes de hidrógeno.

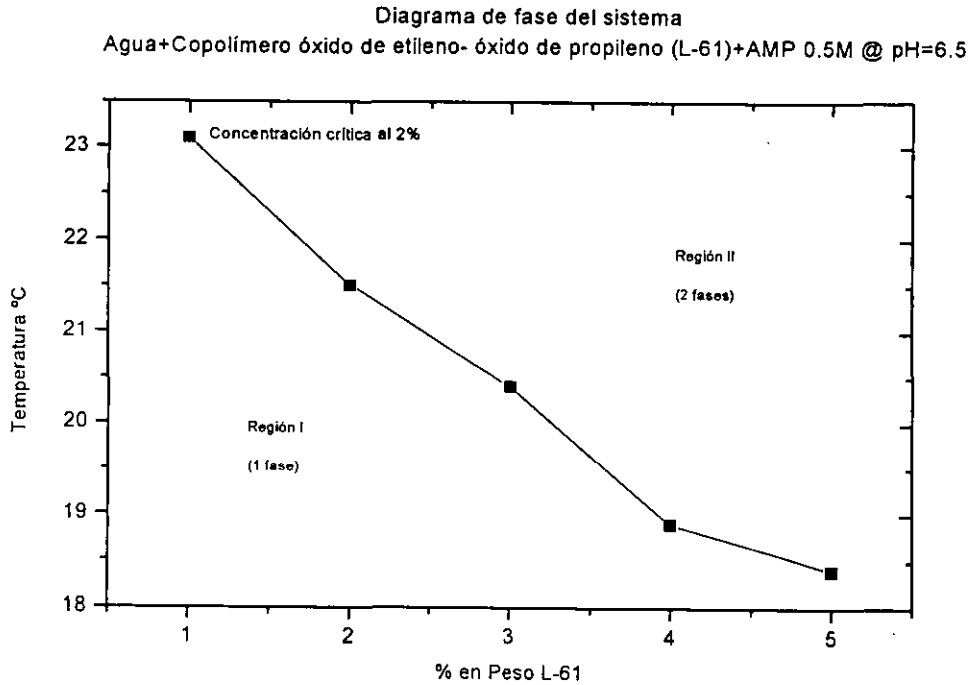


Figura 5.26 Diagrama de fase temperatura vs concentración

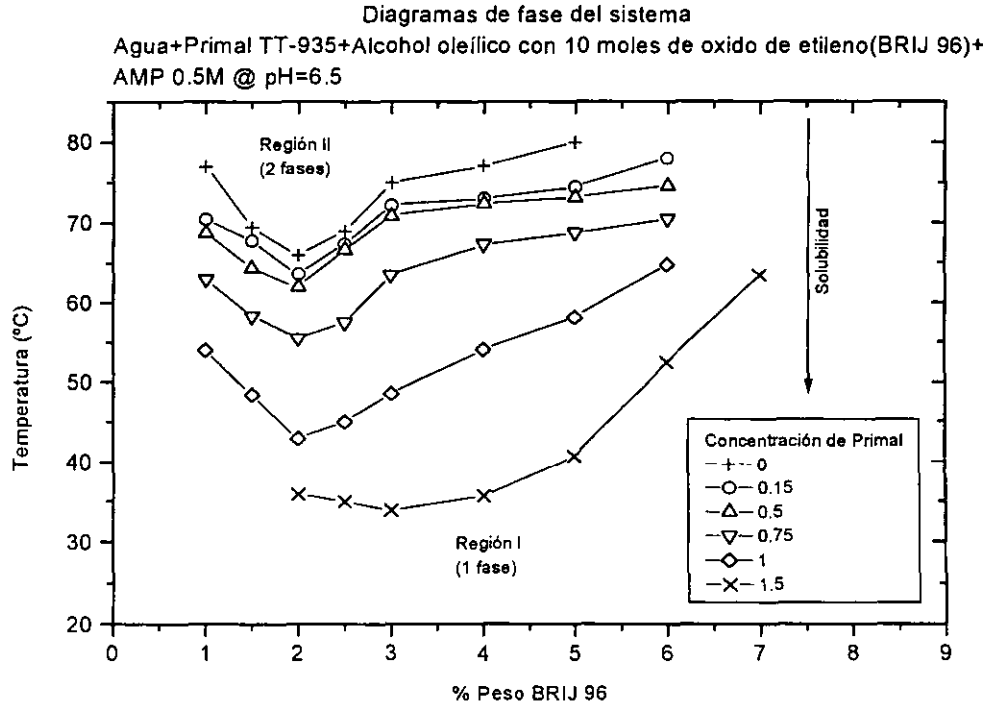


Figura 5.27 Diagrama de fase temperatura vs concentración



Al aumentar la temperatura, la molécula del tensoactivo se deshidrata hasta formar dos fases. Por lo que la presencia del Primal desplaza la curva de solubilidad de manera casi constante al binario hacia menores temperaturas solubilidad a la curva original del sistema agua+Brij 96. Este fenómeno indica un fenómeno de aneutropía del Primal frente al alcohol oleílico con 10 moles de óxidos de etileno.

La figura 5.28 muestra el diagrama temperatura vs composición de Primal TT-935 a composición constante (2% en peso de Brij 96), donde se observa un comportamiento decreciente no lineal del punto crítico, lo que indica que el sistema es dependiente de la temperatura, por otro lado, al aumentar la concentración de Primal en un intervalo de 0 y 0.5% en peso, la temperatura de solubilidad varía en un rango de  $\pm 10^\circ$  y a concentraciones superiores de 1% de Primal la diferencia de la temperatura crítica de solubilidad inferior es de aproximadamente  $\pm 25^\circ\text{C}$  con respecto a la curva de solubilidad binaria (Agua+Brij 96)

#### 5.12 Descripción de los diagramas de fase del sistema agua+Primal TT-935+ copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61)

En la página 80 se presentó el diagrama de equilibrio temperatura, composición para el sistema agua+copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61); donde la temperatura de solubilidad disminuye en forma monótona, casi lineal, con el aumento en composición del tensoactivo; en esta región (1%-5%) no se aprecia el punto crítico inferior, que al parecer se ubica a mayor composición del copolímero y que para los fines de este trabajo, representan composiciones elevadas fuera del ámbito de formulación en recubrimientos.

Como indica la figura 5.29 la presencia del Primal desplaza de forma prácticamente constante y hacia mayores temperaturas. La curva original del



tensoactivo interaccionan con los electrolitos lo que provoca la pérdida de puentes de los puentes de hidrógeno.

Al aumentar la temperatura, la molécula del tensoactivo se deshidrata hasta formar dos fases. Por lo que la presencia del Primal desplaza la curva de solubilidad de manera casi constante al binario hacia menores temperaturas solubilidad a la curva original del sistema agua+Brij 96. Este fenómeno indica un fenómeno de anotropía del Primal frente al alcohol oleílico con 10 moles de óxidos de etileno.

La figura 5.28 muestra el diagrama temperatura vs composición de Primal TT-935 a composición constante (2% en peso de Brij 96), donde se observa un comportamiento decreciente no lineal del punto crítico, lo que indica que el sistema es dependiente de la temperatura, por otro lado, al aumentar la concentración de Primal en un intervalo de 0 y 0.5% en peso, la temperatura de solubilidad varía en un rango de  $\pm 10^\circ$  y a concentraciones superiores de 1% de Primal la diferencia de la temperatura crítica de solubilidad inferior es de aproximadamente  $\pm 25^\circ\text{C}$  con respecto a la curva de solubilidad binaria (Agua+Brij 96)

#### 5.12 Descripción de los diagramas de fase del sistema agua+Primal TT-935+ copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61)

En la página 80 se presentó el diagrama de equilibrio temperatura, composición para el sistema agua+copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61); donde la temperatura de solubilidad disminuye en forma monótona, casi lineal, con el aumento en composición del tensoactivo; en esta región (1%-5%) no se aprecia el punto crítico inferior, que al parecer se ubica a mayor composición del copolímero y que para los fines de este trabajo, representan composiciones elevadas fuera del ámbito de formulación en recubrimientos.

Diagrama de fase del sistema  
 Agua+alcohol oleílico con 10 moles de oxido de etileno (Brij96)+Primal TT-935

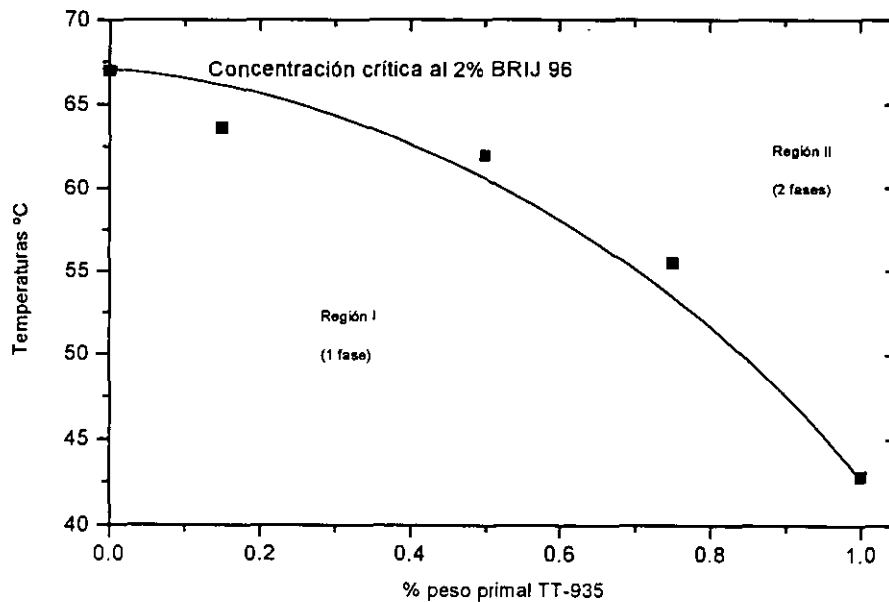


Figura 5.28 Diagrama de fase temperatura vs concentración





Diagrama de fase del sistema Agua+Primal TT-935+copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61)+AMP0.5M @ pH=6.5

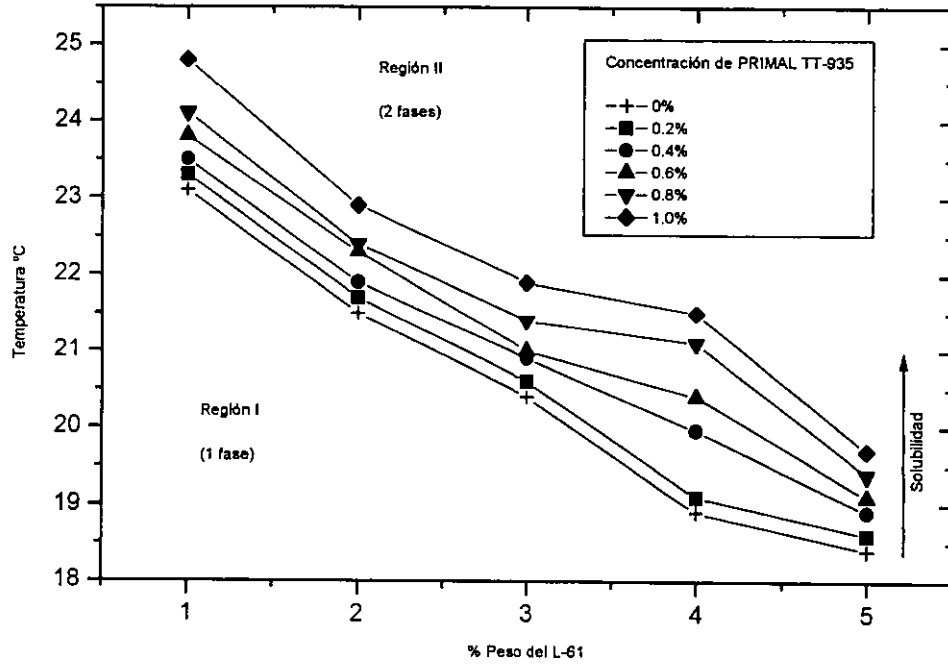


Figura 5.29 Diagrama de fase temperatura vs concentración



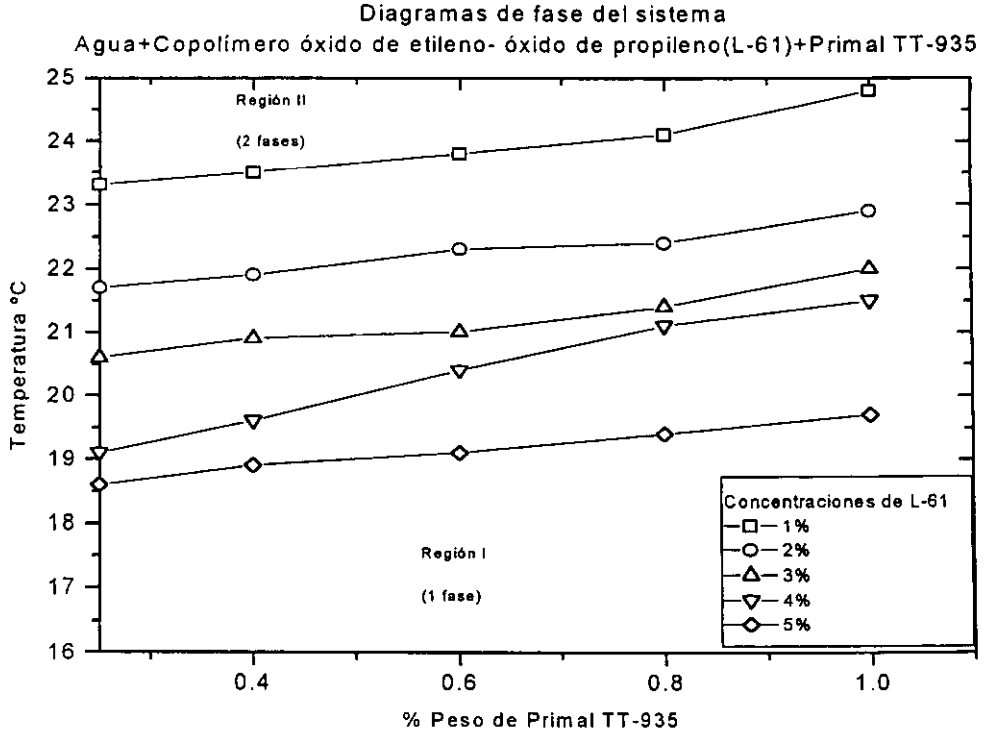


Figura 5.30 Diagrama de fase temperatura vs concentración





## Análisis de resultados

- En el diagrama comparativo figura 5.31 se muestra que al adicionar al sistema agua+Primal un tercer componente, Brij 96 con HLB de 12.4 de carácter hidrofílico, la solubilidad aumenta a bajas temperaturas, ya que las moléculas se encuentran hidratadas. Al incrementar la temperatura de la solución las fuerzas de interacción entre el agua y la parte hidrofílica del tensioactivo se debilitan gradualmente y el balance hidrofílico-lipofílico cambia hacia un carácter lipofílico, de manera que las moléculas de tensioactivo se asocian en agregados mayores, en este caso la solución se separa en dos fases (región II). En este sistema el Primal TT-935 tiene un comportamiento similar a un electrolito fuerte como es el caso de NaCl, KCl, ya que la temperatura del punto de enturbiamiento disminuye, al aumentar la concentración del Primal TT-935. La macromolécula polimérica puede constituirse por grupos hidrofóbicos que originan el abatimiento de la temperatura de solubilidad al adicionar un tensioactivo de carácter hidrófilo. Al adicionar un tercer componente L-61 con un HLB de 3 con carácter lipofílico ó poco soluble en agua, la temperatura de solubilidad disminuye al aumentar la cantidad de moléculas de óxido de etileno, sin embargo al incrementar la concentración de Primal TT-935 en la solución aumenta la solubilidad.
- En el caso del L-61 la temperatura de solubilidad es decreciente al aumentar la cantidad de óxidos de etileno en la solución. Al adicionar una mayor concentración de Primal se observa un comportamiento independiente de la temperatura ya que oscila el valor entre 0-1°C en el mejor de los casos.



- Dependiendo del valor de HLB del tensoactivo en la solución original se muestran a continuación dos posibles mecanismos. Aquellos con un valor de HLB hidrofóbico la molécula se puede acoplar a las ramificaciones con cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas y para tensoactivos con altos HLB se acopla al esqueleto del Primal TT-935 manteniendo las partes hidrofílicas libres en la solución (figura 5.32 A) y 5.33 A).



Diagramas de fase  
 Agua+Primal TT-935+Tensoactivo no iónico+AMP 0.5M @ pH=6.5

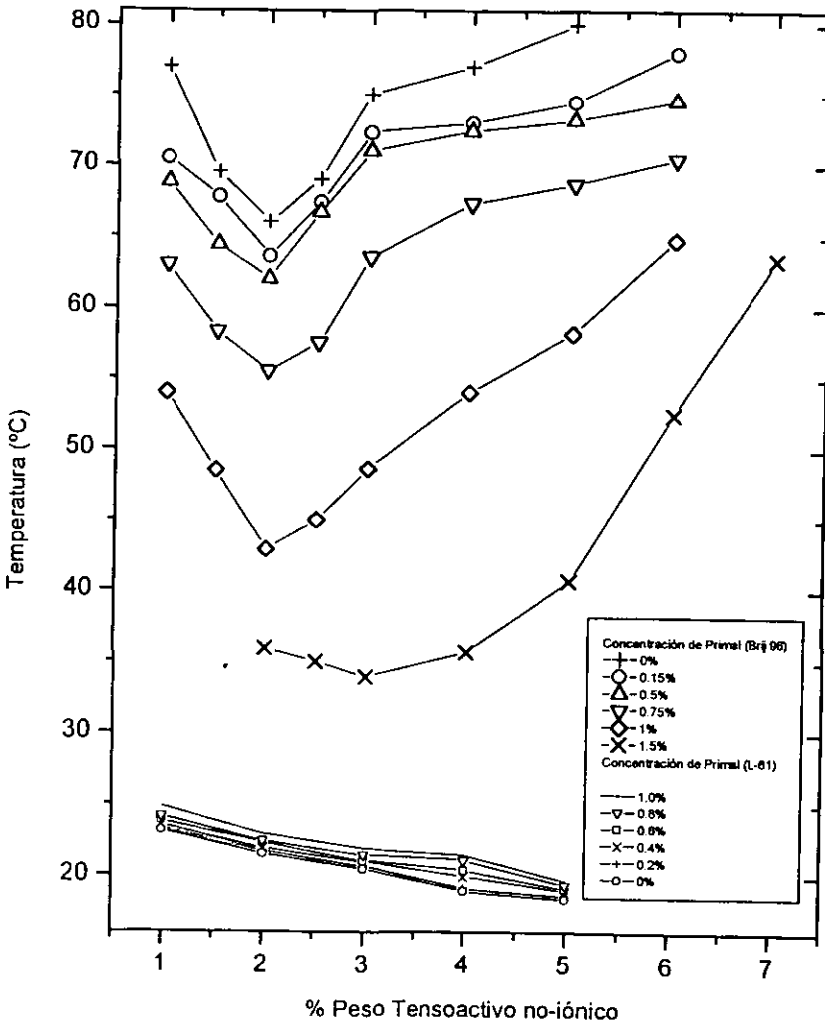


Figura 5.31 Diagrama de fase temperatura vs concentración



## Posibles mecanismos de acoplamiento

El Brij 96 está constituido por dos partes una de carácter hidrofóbico e hidrofílico por lo que los posibles acoplamientos de la estructura polimérica del Primal con el tensoactivo son los que se muestran en la figura 5.32. Las estructuras A y C presentan una tendencia de carácter hidrofílico en la disolución aumentando la temperatura de solubilidad al incrementar las moléculas de Primal, ya que el tensoactivo al acoplarse con la macromolécula (Primal) provoca el crecimiento hacia una tendencia de carácter hidrofílico. La estructura B presenta un caso inverso donde la cadena hidrofóbica e hidrofílica se acoplan a su vez con las del Primal sin perder el carácter hidrofóbico del Primal, por lo que al aumentar la concentración de Primal en la solución la solubilidad disminuye con el crecimiento de sitios hidrofóbicos en la macromolécula lo que produce el efecto aneotrópico.

El Copolímero óxido de etileno-óxido de propileno (L-61) está constituido por una parte hidrofóbica con dos extremos hidrofílicos; mientras que el esqueleto del Primal está constituido por varios sitios hidrofóbicos que incrementan la tendencia lipofílica del sistema. Los acoplamientos posibles entre el Primal y el tensoactivo son los que se muestran en la figura 5.33. La estructura A presenta un acoplamiento de los extremos del Primal y el tensoactivo dejando libre una parte hidrofílica del tensoactivo lo que ocasiona el incremento de la solubilidad al aumentar la concentración del Primal en la solución. En la estructura B el tensoactivo al parecer se ancla en la columna de la estructura del Primal dejando libres sus dos extremos hidrofílicos en las terminales de la macromolécula, lo que produce un efecto de mayor solubilidad, al aumentar las interacciones que forman puentes de hidrógeno entre los óxidos de etileno y el agua.

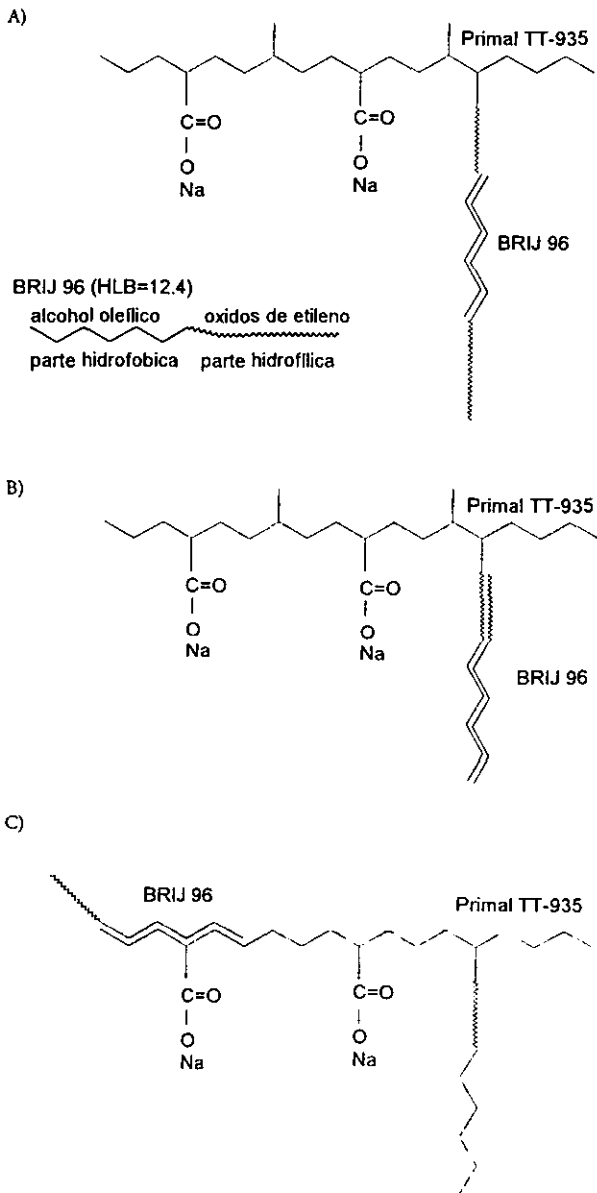


Figura 5.32 Esquema del posible acoplamiento

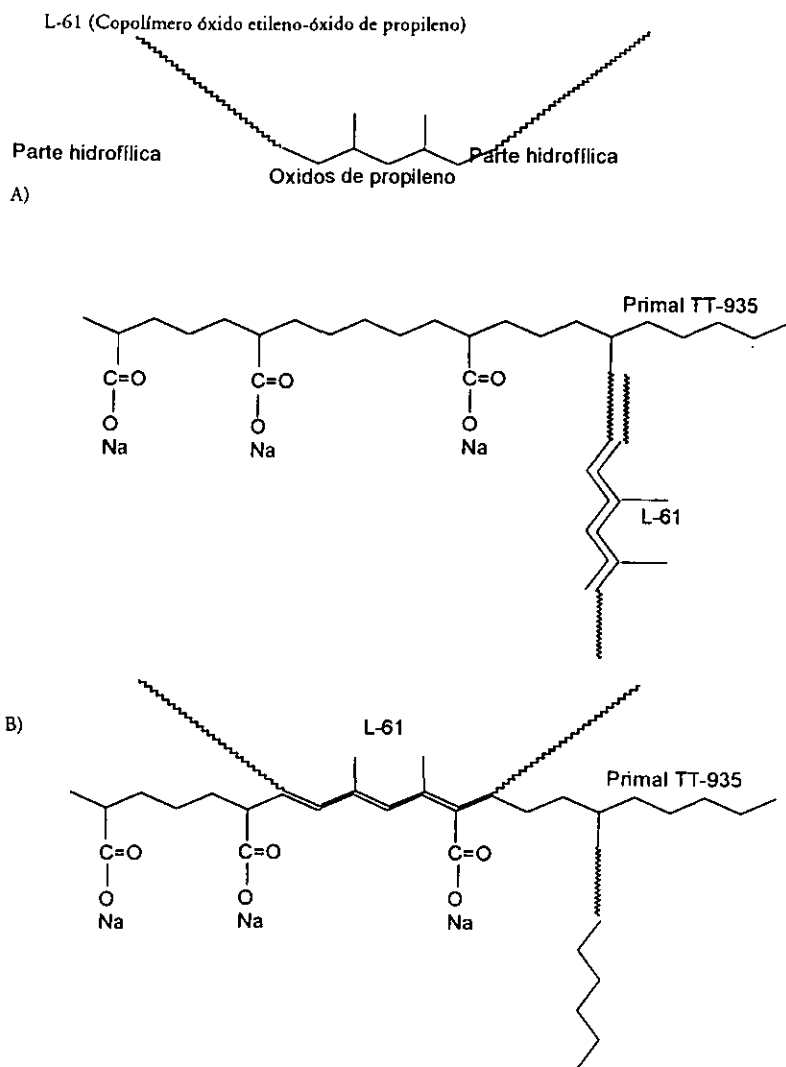


Figura 5.33 Esquema del posible acoplamiento





5.13 Descripción del diagrama de fase del sistema agua+copolímero +óxido de propileno-óxido de etileno (L-43)

No se determinaron diagramas de fase para el sistema L-43+Primal TT-935, ya que el sistema L-43+agua presentó un comportamiento anómalo con el resto de los demás diagramas de fases óxido de etileno-óxido de propileno+agua convencionales, presenta cuatro regiones morfológicas: una región de una fase líquida a temperaturas menores de 35° con puntos críticos de solubilidad inferior, regiones de dos fases en ciertos rangos de temperatura-composición y dos regiones de contornos cerrados de una sola fase en algunos intervalos de concentraciones con la presencia de puntos de solubilidad inferior y superior.

La región de los cambios de fases está delineada por el gráfico 5.34, donde los puntos B representan la temperatura más alta a la cual pueden coexistir en equilibrio a 1 atm de presión, los puntos A representan una solubilidad inversa, es decir la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.

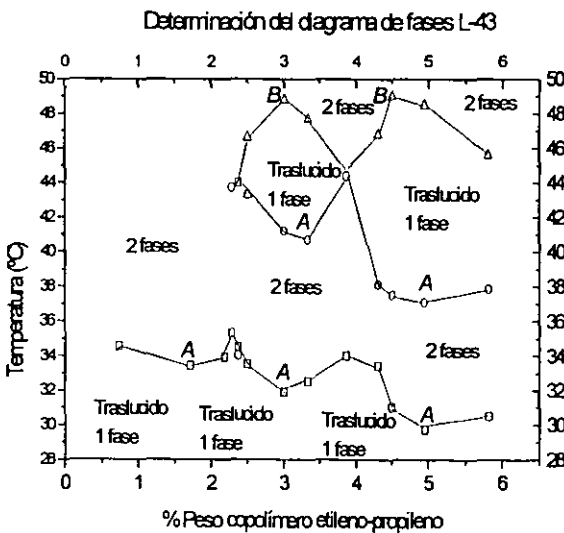


Figura 5.34



A concentraciones menores de 2.18%  $w/w$  la temperatura de solubilidad es alrededor de 35°C, el primer contorno cerrado de una fase se localiza entre 2.5-3.5%  $w/w$  con un rango de temperaturas entre 41-49°C y el otro contorno cerrado se encuentra entre 3.75-6%  $w/w$  con un intervalo de temperatura 37.5-49.5°C.

### Análisis de Resultados

Debido a que la molécula contiene unidades de óxidos de etileno y óxidos de propileno, los que aparecen primero (una fase) son los óxidos de etileno, ya que tienen un peso molecular menor y la afinidad con el agua es superior en comparación con los óxidos de propileno, ya que se observa dos zonas donde comienza la aparición de las moléculas de óxido de etileno a 3.34% y el óxido de propileno a 4.5% en peso de la macromolécula.

El estudio del diagrama de fases del sistema copolímero L-43-agua muestra un comportamiento no observado en la literatura ya que estos copolímeros, aún siendo de uso industrial son desde un punto de vista teórico prácticamente desconocidos, con este trabajo se ayudara a tener un amplio conocimiento del comportamiento de cada uno de estos tensoactivos, ya que se obtiene información sobre los "Puntos de enturbiamiento" (Cloud Points) que son los puntos más críticos que presenta un sistema óxido de etileno-óxido de propileno+agua., junto con la determinación de su solubilidad y su diagrama de fase, y luego con la determinación de diferentes propiedades.

La solubilidad en agua para el copolímero L-43, es el resultado de la hidratación de las uniones de éter pertenecientes a la cadena polímero de óxido de etileno; la porción hidrófila forma puentes de hidrógeno con el agua, de aquí que un aumento en el número de moléculas de óxido de etileno, represente una mayor solubilidad, la cual decrece con el incremento de temperatura, pues los puentes de hidrógeno se debilitan de tal forma que a un valor determinado, la solución se separa en dos fases líquidas.



## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

- Los diagramas viscosidad a pH menor a 5.8 presentan un comportamiento Newtoniano y a pH mayor un comportamiento pseudoplástico.
- La viscosidad en los sistemas alcalinizante+Primal TT-935 se comporta de la siguiente manera:

$$\text{TEA} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{AMP}.$$

- A pH=11 el AMP ,la TEA y el KOH presentaron un comportamiento pseudoplástico, en el caso de NaOH muestran un comportamiento intermedio entre pseudoplástico y viscoelástico que se puede asociar a que el polímero no tiene una estructura definida.
- Al adicionar Brij al sistema Primal+AMP a un  $\text{pH} \cong 7.2$ , la viscosidad presenta un máximo a una concentración de 1%, esto se atribuye al incremento del número de agregados. A concentraciones mayores al 2% las interacciones de asociación se debilitan ocasionando disminución en la viscosidad.
- Los diagramas de viscosidad del sistema Primal+AMP+Brij 96 mostró un comportamiento lineal a pH inferior a 5.8, en el intervalo de 5.9-6.2 se presentó un comportamiento Newtoniano y a pH superior a 6.2 se presentó un comportamiento exponencial decreciente.



- El sistema Brij 96+Primal+AMP presentó viscosidad mayor a 3000 cP a concentraciones superiores a 5.26% de Primal y AMP.
- El comportamiento de la molécula del Primal TT-935 es de carácter hidrofóbico, ya que el comportamiento que siguió el sistema en presencia del tensoactivo L-61 (HLB=3) presentó un fenómeno de hidrotropía y con el tensoactivo Brij 96 (HLB=12.4) la solubilidad se abate comportándose como un electrolito fuerte (fenómeno de aneotropía).
- El diagrama L-43 presentó un comportamiento anómalo con respecto al los diagramas de fase tensoactivo no-iónico+agua convencionales, con dos contornos cerrados de una fase. Este sistema no se estudió en compañía del Primal por su conducta anómala.



## RECOMENDACIONES

- En las soluciones de Primal TT-935 se recomienda dejar reposar la solución por un lapso de 48 horas aproximadamente antes de cada determinación experimental, con el fin de que el polímero se estabilice en medio acuoso, ya que la interacción del polímero es muy lenta.
- Se recomienda el estudio de los sistemas de otras familias de glicoles+Primal, ya que estos presentan grupos hidroxilo que protonan la molécula polimérica ocasionando cambios en sus propiedades y posiblemente una mayor asociación.



## CAPITULO VII

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BASF, The wonderful world of Pluronic Polyols, Library of congress catalog card Num. 70-150738, **1971**.
2. Bergfeldt and Picutell, J. Phys. Chem., 1 Vol 100, Phase behaviour of weakly charged polymer/surfactant/water mixtures, 5935-5940 (**1996**).
3. Billmeyer W. Fred. Textbook of polymer science. Wiley-Interscience, Third edition, New York, **1984**.
4. Bird R. B., Stewart W. E., Lighfoot E. N. Fenómenos de Transporte, Reverté, **1993**.
5. Castellan Gilbert W. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, Segunda edición, **1987**.
6. Fujita Hiroshi, Polymer solutions, Elsevier, Novena edición, **1990**.
7. García Macías Y., Análisis experimental de la teoría de momentos en la selección óptima de emulsificantes, tesis de licenciatura (I.Q.), UNAM, **1998**.
8. Glass Edward, Polymer in aqueous media, Advanced in Chemistry Series, 223, **1989**.
9. Guo Ling, Tam C. Kam, Jenkins D. Richard, Macromol. Chem. Phys. Vol 199, Effects of salt on instrinsic viscosity of model alkali-soluble associative polymers, 1175-1184 (**1998**).
10. Halperin A., Langmuir, Vol 11, Micelles of polysoaps, 2911-2919 (**1995**).
11. Hansson Per and Lindman Bjorn, Colloid Interface science, Vol 1, Surfactant-polymer interactions, 604-613 (**1996**).
12. Hulden M., Colloid and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol 82, Hydrophobically modified urethane-ethoxilate (HEUR) associative thickeners, 263-277(**1994**).
13. ICI Americans, Manual "El sistema HLB una guía que ahorra tiempo en la selección de emulsificantes, 1987.



14. Jenkins D. Richard, Bassett R. D., Synergistic interactions among associative polymers and surfactants, Union Carbide corporation.
15. Joanny J. F. Khokhlov A. R., *Macromolecules*, Vol 28, Num 4, Associating polymers: equilibrium and linear viscoelasticity, 1066-1075 (1995).
16. Kraus Sharon S. Johnson Eric A., *Brush Strokes*, Vol III, Num 1, The issue of compatibility between dispersants and associative thickeners, 11-17 (1995).
17. Lennart Piculell, Bergfeldt K., *J. Phys. Chem.* Vol 100, Segregation in Aqueous mixture of nonionic Polymer and Surfactant micelles, 3675-3679 (1996).
18. Levine, *Fisicoquímica de superficies*, Tercera Edición.
19. Mast. A. P., *Progr. Colloid Polym. Sci.* Vol 93, The specific interactions between HEUR associative polymers and surfactants, 53-56 (1993).
20. Mathur M. Arvid, Drescher Bernhard, *Nature*, Vol 392, Polymeric emulsifiers based on reversible formation of hydrophobic units, 367-370 (1998).
21. Merril, Smoot Robert, Jack Price, *Química curso moderno*, Merril publishing company, 1998.
22. Mitchell John, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.* Vol 79, Phase Behaviour of Polyoxyethylene surfactants with water, 975-1000 (1983).
23. Osorio Francisco I., *Tensión superficial y funciones en exceso*, tesis de licenciatura (I.Q.) UNAM 1998.
24. Rohm and Haas, Rohm and Haas company, *polymers, resins and monomers*, 1986
25. Rodríguez Ferninand. *Principles of polymers systems*, Tird edition, New York, Hemisphere publishing, Corp., 1989.
26. Schaller J. Edward, Vol 2, *Marcel Dekker, Handbook of coatings additives*, 1992.
27. Shay G. D. , Stallings J. L. , *Surface Coatings International JOCCA*, Vol 80, The effects of neutralizing bases on the water sensitivity of HEURASE rheology modifiers and their performance in low VOC paints, 285-593 (1997).



28. Sperling L.H., John Wiley & Sons, Introduction to physical polymer science, second edition, **1992**.
29. Sperry P. R., Thibeault J. C., Advances in Org. Coat. Sci. And Technology, Vol 9 Flocculation and rheological characteristics of mixtures of Latices and water-soluble polymeric thickeners, 1-11 (**1987**).
30. Tammy L. Maver, Rohm and Haas company, Vol 64, Num 812, Rheology modifiers: modeling their performance in high gloss paints, 45-57 (**1992**).
31. Torreblanca C. O., Esmalte estirenado de secado rápido, tesis de licenciatura (I.Q.) UNAM, **2000**.
32. Vale Espejel A., Nonil fenol etoxilado, propiedades superficiales y de bulto, tesis de licenciatura (I.Q.) UNAM, **1988**.
33. Winnik Mitchell A. and Yekta Ahmad, Colloid and Interface Science, Vol 2, Associative polymers in aqueous solution, 424-436 (**1997**).
34. Xu Bai, Li Lin, Zhang Kewei, Langmuir, Vol 13, Synthesis and characterization of comb associative polymers based on poly(ethylen oxide), 6896-6902 (**1997**).





## APÉNDICE I

### Tablas de resultados experimentales

#### A) Viscosidad vs pH para el sistema Primal+Alcalinizante

Tabla 1

husillo 2	NaOH 0.5M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
	pH		
2	6.2	0.25	13
3.5	6.26	0.5	25
5	6.27	1	50
6.5	6.28	6.	313
8	6.33	19	950
10	6.67	49	2450
13	6.9	53	2650
15	7.4	55	2750
16	7.6	58.5	2925

Tabla 2

husillo 2	NaOH 1M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
	pH		
0.1	5.8	1	50
0.2	5.87	1.25	63
0.4	5.9	2	100
0.5	5.92	3	150
0.7	5.93	6	300
0.9	6	8	400
1	6.2	8.5	425
1.1	6.5	9.2	460
1.3	7.5	24	1200
1.4	8.2	25	1250
1.6	11.96	25.25	1263
1.7	12.06	25.5	1275
1.9	12.2	25.75	1288
2.2	12.36	26	1300
2.3	12.42	26.25	1313
2.5	12.51	26.5	1325
2.7	12.58	26.75	1338
3	12.42	26.25	1313



Tabla 3

husillo 2	KOH 0.5M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación pH	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
4.5	6.2	0.5	25
6.5	6.28	0.75	38
12.5	6.34	1	50
14.5	6.36	1.5	75
16.5	6.46	2	100
18.5	6.54	9	450
20.5	6.83	12.5	625
22.5	7.26	42.5	2125
24.5	7.8	44	2200
26.5	9.1	49.25	2463

Tabla 4

husillo 2	KOH 1M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación pH	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
0.8	5.68	8	400
1.1	5.74	11	550
1.3	5.74	13	650
2	5.84	20	1000
2.5	5.88	25	1250
2.7	5.89	27	1350
3	5.94	30	1500
3.2	5.94	32	1600
3.5	5.94	35	1750
3.7	5.94	37	1850
4.3	5.95	43	2150
5.1	5.95	51	2550
5.5	5.96	55	2750
6	5.96	60	3000
6.5	6.03	65	3250
7	6.07	70	3500
7.3	6.09	73	3650
7.5	6.14	75	3750
7.7	6.18	77	3850
7.9	6.2	79	3950
8.1	6.26	81	4050
8.3	6.29	83	4150
8.6	6.34	86	4300
9.1	6.45	91	4550
9.5	6.49	95	4750



Tabla 5

husillo 2	TEA 0.5M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
	PH		
10.5	6.17	0.5	25
17.5	6.24	1	50
19.5	6.25	1.5	63
21.5	6.44	3	163
24	6.6	9	438
26	6.79	14	700
30	6.98	20	1000
34	7.39	24	1175
38	7.64	25	1250
40	7.66	26	1300

Tabla 6

husillo 2	TEA 1M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
	pH		
4	5.83	0.8	55
4.5	5.88	0.9	55
5	5.98	1	60
6	6.06	1.2	60
6.5	6.16	1.3	65
7	6.22	1.4	70
7.5	6.31	1.5	75
8	6.45	1.6	80
8.5	6.58	1.7	85
9	6.61	1.8	90



Tabla 7

husillo 2	AMP 1M 6rpm		
Volumen (mL) Adicionado	Determinación	Factor del Viscosímetro	Viscosidad Brookfield (cP)
	pH		
5	5.96	19.5	975
5.5	5.97	20	1000
6	5.98	20.5	1025
6.5	6.03	20.75	1038
6.6	6.05	21	1050
7	6.11	21.5	1075
7.1	6.12	21.75	1088
7.2	6.13	22	1100
7.3	6.14	22.25	1113
7.4	6.15	22.5	1125
7.5	6.16	22.75	1138
7.7	6.17	23	1150
8	6.28	23.25	1163
8.5	6.35	23.5	1175
8.8	6.47	23.75	1188
9	6.59	24	1200
9.25	6.9	24.25	1213
9.5	7	24.5	1225
9.75	7.5	24.75	1238
10	8.23	25	1250
10.5	9.44	98	4900
11	9.45	100	5000
11.5	9.57	102	5100
12	9.61	104	5200
12.5	9.66	110.25	5513
13	9.69	110.5	5525
13.5	9.73	110.75	5538
14	9.82	111	5550
14.5	9.85	111.75	5588



## B) Viscosidad vs pH para el sistema Primal +AMP

Tabla 8 (2%Primal base 2% AMP)

husillo 2			husillo 3	
pH	Viscosidad Brookfield(cP)		pH	Viscosidad Brookfield(cP)
6.14	75	75	6.61	500
6.2	150	150	6.79	600
6.27	230	230	6.84	750
6.55	250	250	8	850
6.61	450	450	7.56	800
6.79	575	575	8.5	900
6.82	675	675	9.44	1000
6.84	800	800	9.46	1150
8.55	850	850	--	--
8.56	975	975	--	
9.44	1000	1000	--	

Tabla 9 (3%Primal base 3% AMP)

	husillo 2	husillo 3
--	Viscosidad Brookfield (cP)	Viscosidad Brookfield (cP)
PH	Brookfield (cP)	Brookfield (cP)
5.95	75	--
5.97	88	--
6.03	112.5	--
6.24	150	--
6.26	588	600
6.77	875	800
7.15	925	1000
7.63	950	1200
8.18	--	1500

Tabla 10 (5%Primal base 5% AMP)

husillo 2			Husillo 3	
pH	Viscosidad Brookfield(cP)		pH	Viscosidad Brookfield(cP)
5.85	75		5.85	100
5.9	125		5.9	200
5.92	163		5.92	300
5.99	213		5.99	400
6.02	325		6.02	600
6.03	525		6.03	1200
6.09	700		6.09	1400
6.5	--		6.5	1500
6.69	1450		6.69	1600



Tabla 11 (7.5%Primal base 7.5% AMP)

	husillo 2	husillo 3
	Viscosidad Brookfield(cP)	Viscosidad Brookfield(cP)
pH		
5.55	63	100
5.57	125	--
5.6	275	--
5.75	850	--
5.92	950	450
5.98	1700	900
5.99	--	1150
6.15	--	1350
6.48	1800	2200
6.52	--	3100
6.63	--	3200
7	--	3300

Tabla 12 (10%Primal base 10% AMP)

	husillo 2	husillo 3
	Viscosidad Brookfield(cP)	Viscosidad Brookfield(cP)
pH		
5.63	50	--
5.64	100	--
5.65	150	--
5.66	525	400
5.67	538	700
5.68	563	1400
5.69	638	1700
5.74	1200	1700
5.77	1675	--
5.91	2300	2000
6.01	2375	--
6.08	2488	--
6.36	3075	2700
5.97	--	2300
6.45		2750



Tabla 13

		Husillo 3		husillo 3
Concentración		Viscosidad limite Brookfield (cP)	pH	Viscosidad limite Brookfield (cP)
Primal TT-935	pH			
2	9.46	1150	6.61	500
3	8.18	1500	6.26	450
5	6.7	1800	5.85	150
7.5	6.6	3100	5.75	100
10	6.47	6800	5.56	50

Tabla 14

		Husillo 2		husillo 2
Concentración		Viscosidad limite Brookfield (cP)	pH	Viscosidad mínima Brookfield (cP)
Primal TT-935	pH			
2	9.46	1025	6.14	100
3	7.63	1200	5.95	88
5	6.69	1400	5.85	75
7.5	6.63	1750	5.75	63
10	6.46	4700	5.63	50

C) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+Alcalinizante

Tabla 15

		NaOH 0.5M			
		husillo 2		husillo 3	
rpm	Viscosidad Brookfield (cP)		rpm	Viscosidad Brookfield (cP)	
	ida	Vuelta		ida	Vuelta
6	4625	4620	12	4320	
3	4650	4710	6	4400	
1.5	4700	4900	3	4600	
0.6	5750	6000	1.5	4800	
--	--	--	0.6	6000	

Tabla 16

		NaOH 1M			
		husillo 2		husillo 3	
rpm	Viscosidad Brookfield (cP)		Viscosidad Brookfield (cP)		
	ida	Vuelta	Ida	Vuelta	
60	1286	1268	1600	1650	
30	1300	1288	1680	1720	
12	1350	1300	1750	1750	
6	1380	1300	2600	2500	
3	1500	1400	3800	3800	



Tabla 17

KOH 1M				Husillo 4	
husillo 3					
rpm	Viscosidad Brookfield (cP)		rpm	Viscosidad Brookfield (cP)	
	ida	Vuelta		ida	vuelta
12	8300	8300	60	6490	6490
6	8600	8600	30	7500	7500
3	9000	9000	12	8750	8750
1.5	9200	9200	6	9000	9000
--	--	--	3	9900	10000
--	--	--	1.5	10000	10000
--	--	--	0.6	10000	10000

Tabla 18

TEA 1M				Husillo 3	
husillo 2					
rpm	Viscosidad Brookfield (cP)		rpm	Viscosidad Brookfield (cP)	
	ida	Vuelta		ida	vuelta
60	170	170	60	175	175
30	185	183	30	180	180
12	200	182.5	12	200	200
6	200	200	6	200	200
3	250	250	--	--	--

Tabla 19

AMP 1M				Husillo 3	
husillo 2					
rpm	viscosidad	rpm	viscosidad		
	ida y vuelta		ida y vuelta		
12	5250	6	19200		
6	5600	3	19400		
3	5700	1.5	19600		
1.5	5800	0.6	21120		
0.6	7000	--	--		
0.3	10000	--	--		

Husillo 2

Tabla 20 ( 2% Primal TT-935 base 2% AMP)

pH	6.14	6.2	6.24	6.27	6.55	6.61
rpm	Viscosidad Brookfield (cP)					
60	61	120	146	168	233	400
30	60	130	173	170	235	415
12	63	138	206	175	244	434
6	75	150	213	175	250	450
3	--	--	--	200	275	450





pH	6.79	6.82	6.84	6.55	6.56	9.44
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	483	610	700	745	835	840
30	520	650	731	788	838	875
12	563	650	750	825	850	900
6	575	675	800	850	975	1000
3	600	750	800	850	1000	1200

Tabla 21 ( 5% Primal TT-935 base 5% AMP)

pH	5.85	5.9	5.91	5.92	5.99	6.02
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	45	55	120	130	165	230
30	50	60	123	140	170	235
12	69	88	125	150	181	238
6	75	125	138	163	213	325
3	--	--	150	175	225	350

pH	6.03	6.09	6.5	6.69
Viscosidad Brookfield (cP)				
rpm				
60	317	335	--	--
30	315	573	620	--
12	313	575	638	1388
6	525	700	725	1400
3	550	750	750	1450
1.5	--	--	900	1500

Tabla 22 ( 10% Primal TT-935 base 10% AMP)

	5.63	5.64	5.65	5.66	5.67	5.68
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	34	63	128	228	470	--
30	35	63	140	455	480	550
12	38	75	144	513	519	550
6	50	100	150	525	538	563
3	--	--	200	550	550	575



pH	5.74	5.77	5.91	6.01	6.08	6.36
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	920	950	--	--	--	--
30	1175	1619	2300	2325	2444	--
12	1200	1675	2300	2375	2488	3075
6	1275	1675	2350	2400	2600	3100
3	1300	--	2400	2600	3000	3400
1.5	--	--	--	--	--	4000

Husillo 3

Tabla 23 ( 2% Primal TT-935 base 2% AMP)

pH	6.61	6.79	6.82	6.8	6.84	7.56
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	420	540	600	710	760	745
30	450	560	600	740	780	760
12	450	600	625	750	800	825
6	500	600	650	750	800	850
3	500	600	700	800	800	900

pH	8.55	9.44	9.46
Viscosidad Brookfield (cP)			
rpm			
60	770	880	920
30	800	900	930
12	875	900	950
6	900	1000	1150
3	1000	1100	1200

Tabla 24 ( 5% Primal TT-935 base 5% AMP)

pH	5.85	5.9	5.91	5.92	5.99	6.02
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	85	140	160	235	240	380
30	90	140	170	240	280	440
12	100	150	175	250	350	500
6	100	200	250	300	400	600



pH	6.03	6.09	6.5	6.69	6.7
	Viscosidad Brookfield (cP)				
rpm					
60	460	520	700	1290	1400
30	560	600	720	1380	1420
12	600	650	750	1450	1500
6	1200	1400	1500	1600	1800
3			1600	1800	2000

Tabla 25 (10% Primal TT-935 base 10% AMP)

pH	5.66	5.67	5.68	5.74	5.91	5.97
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	260	490	915	940	1200	1720
30	280	560	960	1070	1210	1760
12	350	625	1300	1600	1625	2250
6	400	700	1400	1700	1700	2300
3	400	800	--	--	1800	2400

pH	6.3	6.45	6.47
	Viscosidad Brookfield (cP)		
rpm			
60	1915	--	--
30	1968	2280	3640
12	2600	2450	4525
6	2700	2750	6600

## D) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+AMP+Brij 96

- Concentración de Brij 1%

Tabla 26 (1.88% Primal base 1.88% AMP)

pH	5.98	6.13	6.33	6.6	6.83	6.84
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	21	58	--	--	--	--
30	22	60	745	995	--	--
12	25	63	875	1038	1494	2106
6	25	75	925	1100	1550	2250
3	--	75	950	1100	1625	2550
1.5	--	--	1000	1100	1800	2600
0.6	--	--	--	--	2000	2750



pH	7.25
	Viscosidad Brookfield
rpm	
60	--
30	--
12	--
6	4050
3	4150
1.5	4200
0.6	4500

Tabla 27 (3.41% Primal base 3.41% AMP)

pH	5.88	5.95	6	6.06	6.38	6.48
	Viscosidad Brookfield					
rpm						
60	50	140	--	--	--	--
30	50	140	970	--	--	--
12	50	150	1088	1225	--	--
6	50	150	1125	1275	3675	4150
3	--	150	1150	1350	3725	4400
1.5	--	--	1150	1350	3750	4400
0.6	--	--	1250	1375	3750	4500

pH	7.15
rpm	Viscosidad
60	--
30	--
12	--
6	--
3	6200
1.5	6250

Tabla 28 (5.26% Primal base 5.26% AMP)

pH	5.85	5.94	5.96	5.97	6.16	6.17	6.22
	Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm							
60	83	173	310	--	--	--	--
30	85	180	310	563	--	--	--
12	100	200	313	563	1800	--	--
6	100	200	325	575	1813	3025	4450
3	--	200	325	550	1825	3150	4500
1.5	--	--	--	700	1850	3200	4600
0.6	--	--	--	--	1875	3250	4625



Tabla 29 (7.8% Primal base 7.8% AMP)

pH	5.78	5.8	5.92	6	6.18
	Viscosidad Brookfield (cP)				
rpm					
60	100	250	340	--	--
30	100	255	343	930	--
12	100	263	350	1013	1575
6	100	250	350	1075	1750
3	--	275	475	1100	1800
1.5	--	--	--	1100	1800
0.6	--	--	--	--	1875

- Concentración de Brij 96 2%

Tabla 30 (1.8% Primal base 1.8% AMP)

pH	6.14	6.42	6.52	6.58	6.830	7.01
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	43	60	95	433	--	--
30	43	60	95	445	780	--
12	44	63	100	475	850	1675
6	50	63	100	450	875	1725
3	--	75	--	500	900	1800
1.5	--	--	--	--	900	1800
0.6	--	--	--	--	--	2000

pH	7.26	7.4	7.6
	Viscosidad Brookfield (cP)		
rpm			
60	--	--	--
30	--	--	--
12	1775	2188	2313
6	1825	2375	2425
3	1900	2400	2600
1.5	1900	2400	2600
0.6	2125	2500	2625



Tabla 31 (3.46% Primal base 3.46% AMP)

pH	5.85	6.06	6.1	6.23	6.26	6.44
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	18	50	210	--	--	--
30	18	50	230	505	--	--
12	19	50	238	513	1088	2000
6	25	50	250	513	1150	2175
3	--	--	250	525	1150	2200
1.5	--	--	--	550	1150	2350
0.6	--	--	--	--	1375	2375

Tabla 32 (5.26% Primal base 5.26% AMP)

pH	5.82	5.84	5.91	6.02	6.1	6.18	6.22
	Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm							
60	20	30	68	183	335	--	--
30	20	33	68	185	335	--	--
12	25	38	75	188	338	1688	1800
6	25	50	75	200	338	1700	1825
3	--	--	100	200	350	1700	1900
1.5	--	--	--	--	--	1700	1900
0.6	--	--	--	--	--	1750	2000

Tabla 33 (7.8% Primal base 7.8% AMP)

pH	5.89	5.9	5.91	5.92	6	6.06
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	184	--	--	--	--	--
30	195	505	--	--	--	--
12	213	519	1263	1413	1750	2088
6	238	525	1325	1475	1800	2100
3	250	525	1200	1500	1800	2100
1.5	--	--	1400	1600	1800	2300
0.6	--	--	1500	1875	2000	3500



• Concentración de Brij 96 3%

Tabla 34 (1.8% Primal base 1.8% AMP)

pH	6.14	6.42	6.52	6.58	6.83	7.01
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	43	60	95	433	--	--
30	43	60	95	445	780	--
12	44	63	100	475	850	1675
6	50	63	100	450	875	1725
3	--	75	--	500	900	1800
1.5	--	--	--	--	900	1800
0.6	--	--	--	--	--	2000

pH	7.26	7.4	7.6
rpm			
60	--	--	--
30	--	--	--
12	1775	2188	2313
6	1825	2375	2425
3	1900	2400	2600
1.5	1900	2400	2600
0.6	2125	2500	2625

Tabla 35 (3.41% Primal base 3.41% AMP)

pH	6.22	6.23	6.43	6.46	6.51	6.65
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	45	70	100	450	--	--
30	45	70	105	450	655	925
12	50	75	106	463	688	1040
6	50	75	125	475	725	1175
3	50	75	150	500	750	1150
1.5	--	--	--	--	900	1150

pH	6.83	7.04
	Viscosidad Brookfield (cP)	
rpm		
12	1625	2013
6	1650	2050
3	1700	2100
1.5	1700	2100
0.6	1750	2250



Tabla 36 (5.26% Primal base 5.26% AMP)

pH	5.98	6.01	6.02	6.17
	Viscosidad Brookfield (cP)			
rpm				
60	228	385	--	--
30	235	385	--	--
12	238	394	1038	2400
6	225	400	1050	2500
3	350	400	1050	2650
1.5	350	--	1050	2650
0.6	--	--	--	2750

Tabla 37 (7.8% Primal base 7.8% AMP)

pH	5.81	5.85	5.97	6.35
	Viscosidad Brookfield (cP)			
rpm				
60	75	173	--	--
30	75	175	--	--
12	75	188	1700	2225
6	75	175	1775	2250
3	100	200	1850	2300
1.5	--	--	1900	2400
0.6	--	--	2000	2500

- Concentración de Brij 96 4%

Tabla 38 (1.8% Primal base 1.8% AMP)

pH	6.48	6.68	6.72	6.79	6.85	6.91
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	45	60	143	353	--	--
30	55	60	145	345	775	--
12	56	63	150	350	925	1719
6	63	75	150	350	950	1725
3	75	100	150	350	1000	1800
1.5	--	--	--	--	1100	1900
0.6	--	--	--	--	--	2000

pH	6.93	7.27
	Viscosidad Brookfield (cP)	
rpm		
12	2088	2425
6	2225	2425
3	2350	2600
1.5	2300	2800
0.6	2500	3500





Tabla 39 (3.41% Primal base 3.41% AMP)

pH	6.21	6.23	6.39	6.6	6.62
	Viscosidad Brookfield (cP)				
rpm					
60	165	445	--	--	--
30	165	450	880	890	--
12	175	463	900	1000	--
6	175	475	925	1025	2275
3	--	475	950	1150	2400
1.5	--	--	1000	1400	2400
0.6	--	--	--	1500	2500

Tabla 40 (5.26% Primal base 5.26% AMP)

pH	5.83	5.94	5.95	5.97	6.18	6.23
	Viscosidad Brookfield (cP)					
rpm						
60	30	76	158	369	--	--
30	35	80	160	370	925	--
12	38	88	163	375	925	2188
6	50	100	175	388	950	2325
3	50	150	175	400	1000	2400
1.5	--	--	--	--	1000	2750
0.6	--	--	--	--	--	3000

Tabla 41 (7.8% Primal base 7.8% AMP)

pH	5.8	5.85	6	6.1	6.14	6.15	6.19
	Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm							
60	25	105	275	--	--	--	--
30	35	105	280	530	550	--	--
12	38	113	288	550	575	1400	1613
6	50	125	325	550	600	1438	1650
3	50	150	350	650	700	1450	1750
1.5	50	--	--	650	700	1500	1800
0.6	--	--	--	--	--	1625	2500



Concentración de Brij 96 al 5%

Tabla 42 (1.8% Primal base 1.8% AMP)

pH	6.68	6.69	6.7	6.92	7.25	7.26	7.7
	Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm							
60	20	73	218				
30	20	73	220	--	--	--	--
12	25	75	225	485	940	--	--
6	25	75	225	488	950	1500	1594
3	--	100	250	525	1000	1500	1600
1.5	--	--	--	525	1050	1550	1600
0.6	--	--	--	550	1050	1550	1650
0.3	--	--	--	--	--	1875	2000

Tabla 43 (3.41% Primal base 3.41% AMP)

pH	6.25	6.3	6.36	6.37	6.4	6.55	6.8
	Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm							
60	200	--	--	--	--	--	--
30	200	520	805	--	--	--	--
12	213	538	825	1338	1475	--	--
6	213	550	850	1375	1525	2775	3288
3	250	550	900	1500	1600	2900	3400
1.5	250	600	900	1500	1600	3000	3500
0.6	--	--	--	2000	2125	3250	3625

Tabla 44 (5.26% Primal base 5.26% AMP)

pH	5.98	6.13	6.19	6.33	6.43
	Viscosidad Brookfield (cP)				
rpm					
60	415	425	--	--	--
30	418	450	715	890	940
12	419	456	775	900	950
6	425	475	775	913	1000
3	425	500	800	950	1050
1.5	--	--	--	1050	1050



Tabla 45 (7.8% Primal base 7.8% AMP)

pH	5.87	5.92	5.97	6.1	6.23	6.3
Viscosidad Brookfield (cP)						
rpm						
60	20	33	100	--	--	--
30	20	43	110	550	--	--
12	25	63	113	575	988	1013
6	25	75	125	600	1000	1100
3	--	--	175	750	1100	1400
1.5	--	--	--	800	1100	1500
0.6	--	--	--	--	--	1625

pH	6.33	6.4
Viscosidad Brookfield (cP)		
rpm		
60	--	--
30	--	--
12	1963	--
6	2025	2963
3	2025	3100
1.5	2500	3200
0.6	2500	4000

Tabla 46 @ 1% Brij 96, 6 rpm

pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)
1.88% Primal		3.41% Primal		5.26% Primal		7.8% Primal	
5.98	25	5.85	50	5.85	100	5.78	35
6.13	38	5.92	125	5.94	200	5.8	75
6.6	1100	5.95	400	5.96	300	5.92	500
6.83	1550	6.06	1275	5.97	575	6.18	1075
6.84	2250	6.16	3675	6.16	1800	6.22	1750
--	--	--	--	6.2	3025	--	--
--	--	--	--	6.22	4450	--	--



Tabla 47 @ 2% Brij 96, 6 rpm

pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)
1.88% Primal		3.41% Primal		5.26% Primal		7.8% Primal	
6.14	37.5	5.85	25	5.82	25	--	--
6.42	75	6.12	38	5.91	50	5.9	1325
6.52	150	6.23	512.5	5.92	75	5.91	1475
6.58	250	6.26	1150	6	175	5.98	1800
6.82	450	6.44	3250	6.02	338	6.03	2100
7	900	--	--	6.18	1700	6.3	3900
7.26	950	--	--	6.22	1825	6.2	2500
7.6	2450	--	--	6.4	2150	--	--
7.65	2900	--	--	6.56	3650	--	--

Tabla 48 @ 3% Brij 96, 6 rpm

pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)
1.88% Primal		3.41% Primal		5.26% Primal		7.8% Primal	
6.22	50	5.98	37.5	5.98	225	5.81	75
6.23	100	6.02	75	6.01	375	5.85	175
6.43	475	--	--	6.02	500	5.9	1000
6.46	725	6.21	1325	6.17	2500	6	1775
6.51	1000	6.31	2250	6.35	4900	6.17	4975
6.65	1550	6.46	3650	--	--	--	--
6.83	2050	6.18	1250	--	--	--	--
7.04	3075	--	--	--	--	--	--

Tabla 49 @ 4% Brij 96, 6 rpm

pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)	pH	Viscosidad Brookfield (cP)
1.88% Primal		3.41% Primal		5.26% Primal		7.8% Primal	
6.66	50	6.21	175	5.83	50	5.78	50
6.67	75	6.23	475	5.94	150	5.83	325
6.68	150	6.39	925	5.95	350	6	550
6.79	350	6.5	1025	5.97	950	6.14	600
6.91	900	6.55	1200	6.18	2800	6.15	1650
6.93	950	6.57	2500	6.23	4375	6.16	2900
6.98	1500	6.6	4100	--	--	6.18	4450
7.17	2450	--	--	--	--	--	--
7.3	4150	--	--	--	--	--	--



D) Puntos de Enturbiamiento (Cloud Point)

Tabla 50

% en peso Brij 96	Temperatura °C
1	77
1.5	69.5
2	66
2.5	69
3	75
4	77
5	80

Tabla 51

% en peso L-61	Temperatura °C
1	23.1
2	21.5
3	20.4
4	18.9
5	18.4

Tabla 52

% en Brij 96	Temperatura 0% Primal	Temperatura 0.15% Primal	Temperatura 0.5% Primal	Temperatura 0.75% Primal	Temperatura 1% Primal
1	77	70.5	68.8	63	54
1.5	69.5	67.8	64.4	58.3	48.5
2	66	63.6	62	55.5	45
2.5	69	67.4	66.7	57.5	48.6
3	75	72.3	71	63.5	54
4	77	73	72.4	67.3	58.2
5	80	74.5	73.2	68.7	64.8
6		78	74.6	70.5	

Tabla 53

% en peso de L-61	Temperatura 0% Primal	Temperatura 0.15% Primal	Temperatura 0.5% Primal	Temperatura 0.75% Primal	Temperatura 1% Primal
0	24.1	22.1	21.3	20.3	20.1
.25	23.3	21.7	20.6	19.1	18.6
.4	23.5	21.9	20.9	19.6	18.9
.6	23.8	22.3	21	20.4	19.1
.8	24.1	22.4	21.4	21.1	19.4
1	24.8	22.9	22	21.5	19.7



Tabla 54

% en peso de copolímero L-43	Temperatura °C
3.34	40.7
3.34	47.7
4.5	31
4.5	37.5
4.5	49
2.5	33.5
2.5	43.3
2.37	34.5
2.37	44
2.28	35.3
2.28	43.7
3.86	34
3.86	44.4
4.31	33.4
4.31	38.1
4.31	46.8
4.95	29.7
4.95	37.1
4.95	48.5
5.81	30.5
5.81	37.9
5.81	45.6



## APÉNDICE II

### Especificaciones de los Materiales

#### Hidróxido de sodio (Baker Analyzed)

Fórmula condensada NaOH, peso molecular 40g/gmol,  $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=2.13\text{g/cm}^3$ , grageas de color blanco, higroscópico y corrosivo, se utiliza para neutralizar ácidos y bases, para la elaboración de jabones.

#### Hidróxido de potasio (Química JVC)

Fórmula condensada KOH, peso molecular de 56g/gmol,  $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=2.13$ , polvo o grageas de color blanco o ligeramente amarillo, muy higroscópico, se emplea como removedor de barniz y pinturas, es menos corrosivo que el hidróxido de sodio.

#### Trietanol amina (Baker Analyzed)

Fórmula condensada C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, peso molecular de 149.19g/gmol,  $\rho_{25^{\circ}\text{C}}=1.124$ , líquido viscoso traslúcido, muy higroscópico, ligero olor amoniacal, se torna café cuando es expuesto al aire y luz, se utiliza en la manufactura de resinas sintéticas

#### Amino metil propanol (Aldrich)

Fórmula condensada C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO, peso molecular 89.14g/gmol,  $\rho_{20^{\circ}\text{C}}=0.934$ , líquido de color transparente con ligero olor amoniacal, se emplea como alcalinizante.



Los tensoactivos no-iónicos empleados:

#### Pluronic L-61(Pluronics)

Peso molecular 2000g/gmol (1750g/gmol de polioxido de propileno y 10% de polioxido de etileno),  $\rho_{34^{\circ}\text{C}}=1.01$ , líquido viscoso traslúcido, es solubles en agua (la solubilidad aumenta al disminuir la temperatura), cuenta con características de detergencia, se utilizan como agentes limpiadores (tensoactivo), tienen baja toxicidad.

#### Pluronic L-43 (Pluronics)

Peso molecular 1850g/gmol (1200g/gmol de polioxido de propileno y 30% de polioxido de etileno), líquido viscoso traslúcido, es solubles en agua (la solubilidad aumenta al disminuir la temperatura), cuenta con características de detergencia, se utilizan como agentes limpiadores (tensoactivo), tienen baja toxicidad.

#### Alcohol oleílico con 10 moles de óxido de etileno (Sigma Chemical Company)

Su apariencia es una masa cerosa de color blanco, punto de fusión es de  $39^{\circ}\text{C}$ , índice de refracción es de 1.448-1.452, es soluble a temperaturas superiores a  $30^{\circ}\text{C}$  en agua, alcohol y acetona, se utiliza como agente humectante en lubricantes, detergentes y en cosméticos.





Propiedades de los copolímeros óxido de propileno-óxido de etileno.

Producto	Peso molecular promedio	Punto de fusión °C	Forma física a @ 20°C	Viscosidad Brookfield cps	Tensión superficial dinas/cm @23°C, 0.1%	altura de espuma mm 0.1% sol ac, 50°C	Cloud point °C		HLB
							1%	10%	
L10	3200	-5	liquido	660	41	30	32	51	12 a 18
L31	1100	-32	liquido	175	47	2	37	29	1 a 7
L35	1900	7	liquido	375	49	25	73	80	18 a 23
F38	4700	48	sólido	260	52	35	>100	>100	>24
L42	1630	-26	liquido	280	46	0	37	28	7 a 12
L43	1850	-1	liquido	310	47	0	42	32	7 a 12
L44	2200	16	liquido	440	45	25	65	73	12 a 18
L61	2000	-29	liquido	325	INS	0	24	17	3
L62	2500	-4	liquido	450	43	25	32	24	1 a 7
L62D	2360	-1	liquido	385	43	3	35	28	1 a 7
L62LF	2450	-10	liquido	400	39	5	28	22	1 a 7
L63	2650	10	liquido	490	43	30	34	47	7 a 12
L64	2900	16	liquido	850	43	40	58	60	12 a 18
P65	3400	27	pasta	180	46	70	82	82	12 a 18
F68	8400	52	sólido	1000	50	35	>100	>100	>24
F68LF	7700	50	sólido	850	44	16	32	30	>24
L72	2750	-7	liquido	510	39	15	25	18	1 a 7
P75	4150	27	pasta	250	43	100	82	86	12 a 18
F77	6600	48	sólido	480	47	100	>100	>100	>24
L81	2750	-37	liquido	475	INS	INS	20	16	1 a 7
P84	4200	34	pasta	280	42	90	74	73	12 a 18
P85	4600	34	pasta	310	42	70	85	86	12 a 18
F87	7700	49	sólido	700	44	80	>100	>100	24
F88	11400	54	sólido	2300	48	80	>100	>100	>24
L92	3650	7	liquido	700	36	15	26	16	1 a 7
F98	13000	58	sólido	2700	43	40	>100	>100	>24
L101	3800	-23	liquido	800	INS	INS	15	11	1 a 7
P103	4950	30	pasta	285	34	40	86	52	7 a 12
P104	5900	32	pasta	390	33	50	81	78	12 a 18
P105	6500	35	pasta	750	39	40	91	94	12 a 18
F108	14600	57	sólido	2800	41	40	>100	>100	>24
L121	4400	5	liquido	1200	33	INS	14	10	1 a 7
L122	5000	20	liquido	1750	33	20	19	13	1 a 7
P123	5750	31	pasta	350	34	45	90	82	7 a 12
F127	12600	56	sólido	3100	41	40	>100	>100	18 a 23



## Propiedades de los copolímeros óxido de propileno-óxido de etileno.

Producto	Peso molecular promedio	Punto de fusión	Forma física a @ 20°C	Viscosidad Brookfield cps	Tensión superficial dinas/cm (25°C, 0.1%)	altura de espuma mm 0.1% sol aq. 50°C	Cloud point °C		HLB
		°C					1%	10%	
10R5	1950	15	liquido	440	51	10	69	59	12 a 18
10R8	4550	-46	sólido	400	54	20	98	90	18 a 23
10R3	1800	-20	liquido	340	43	0	53	24	1 a 7
17R1	1900	-27	sólido	300	33	0	32	INS	1 a 7
17R2	2105	-25	liquido	450	42	0	35	26	1 a 7
17R4	2650	18	liquido	600	44	0	46	31	7 a 12
17R8	7000	53	sólido	1600	47	2	81	22	12 a 18
22R4	3350	24	liquido	950	43	20	40	40	1 a 7
25R1	2700	-27	liquido	460	36	0	27	INS	1 a 7
25R2	3100	-5	liquido	680	38	1	29	INS	1 a 7
25R4	3600	25	liquido	1110	41	25	40	22	7 a 12
25R5	4250	30	pasta	370	44	37	44	23	7 a 12
25R8	8550	54	sólido	2600	46	15	45	16	12 a 18
31R1	3250	-25	liquido	660	34	0	25	INS	1 a 7
31R2	3300	9	liquido	850	39	0	30	19	1 a 7
31R4	4150	24	pasta	300	41	30	31	20	7 a 12



### APÉNDICE III

#### Gráficas de resultados

#### A) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+alcalinizante

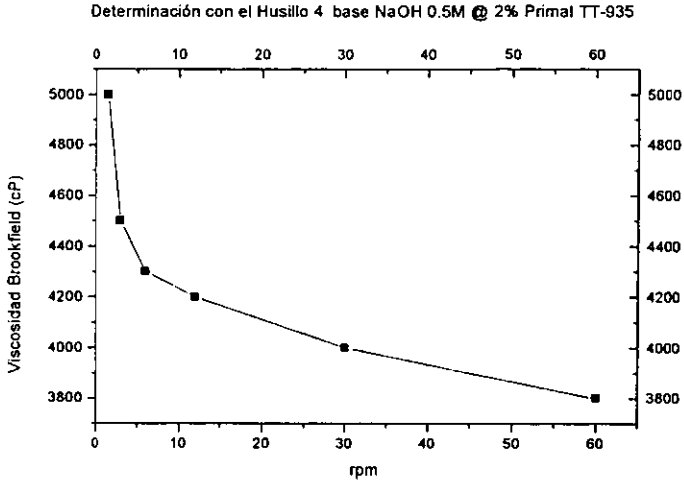


Figura 1

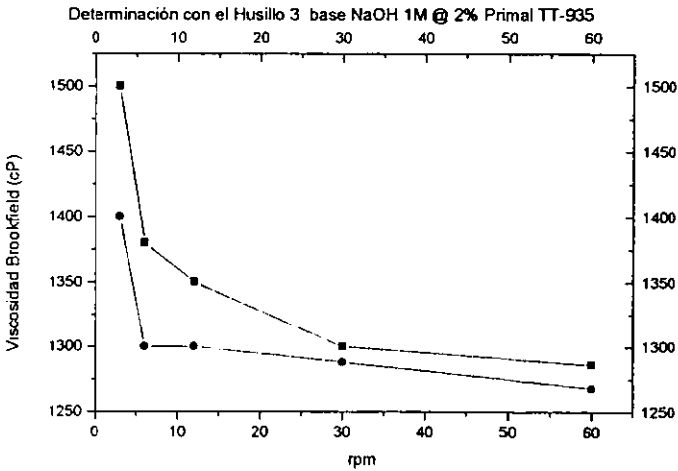


Figura 2

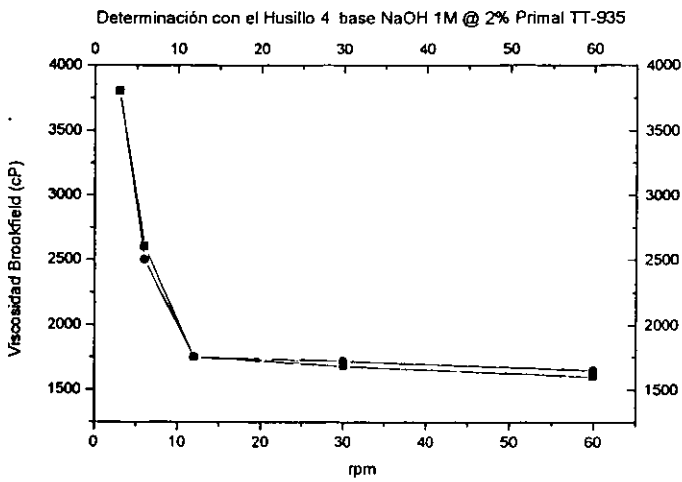


Figura 3

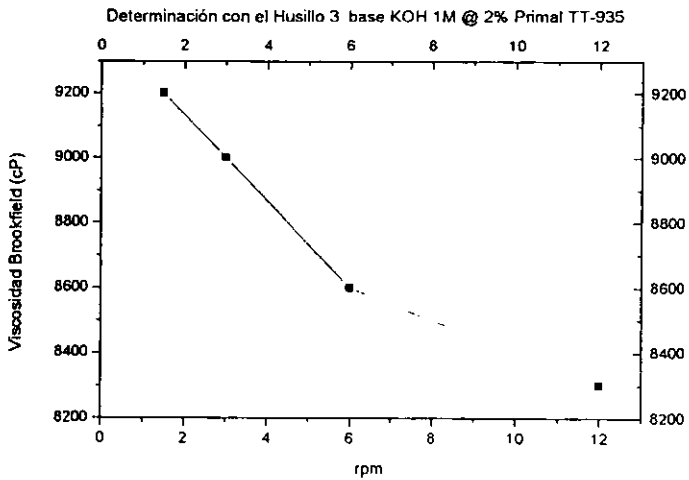


Figura 4

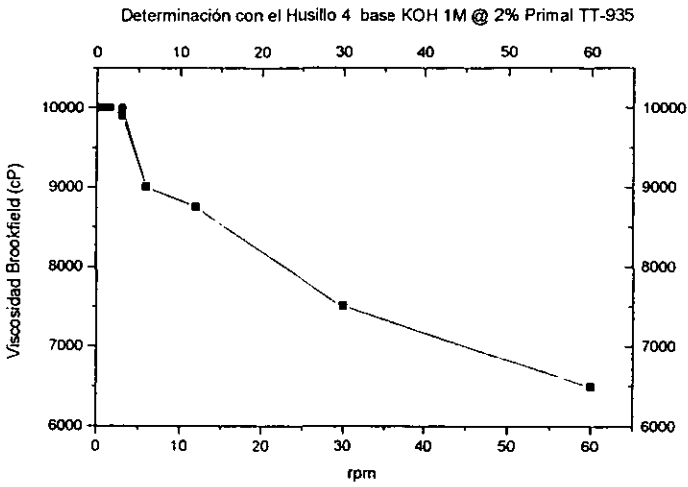


Figura 5

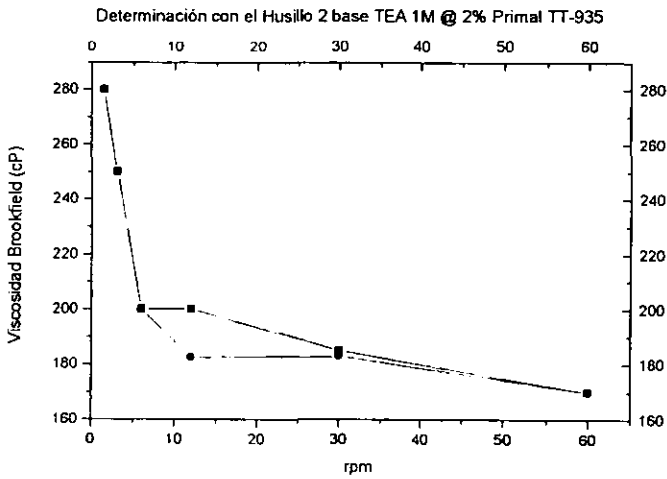


Figura 6

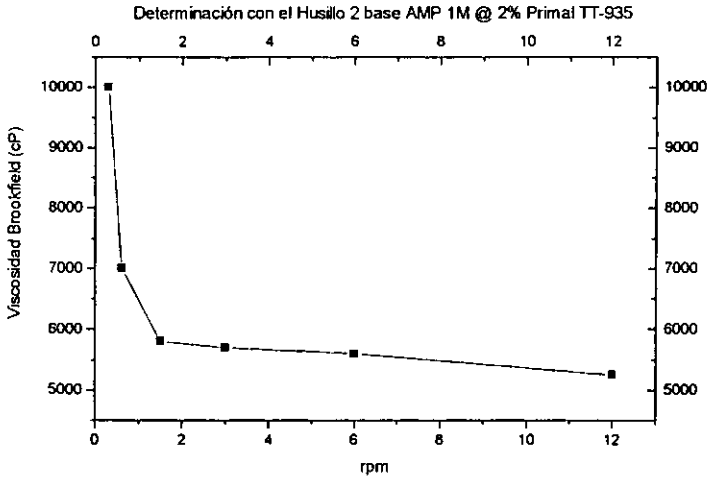


Figura 7

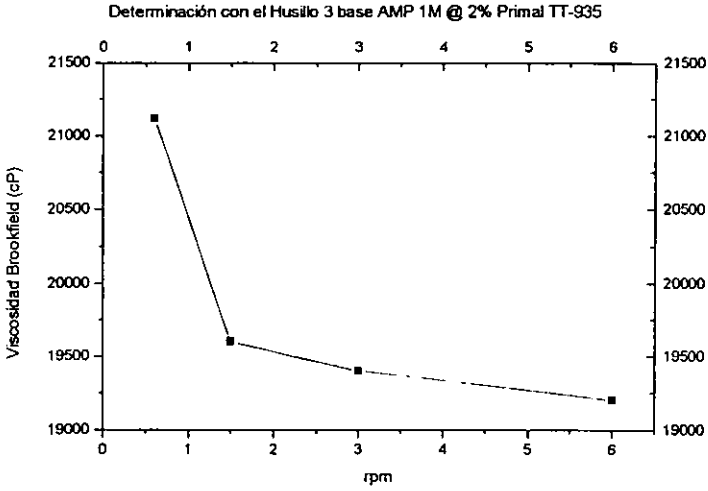


Figura 8



## B) Comportamiento reológico de los sistemas Primal +AMP

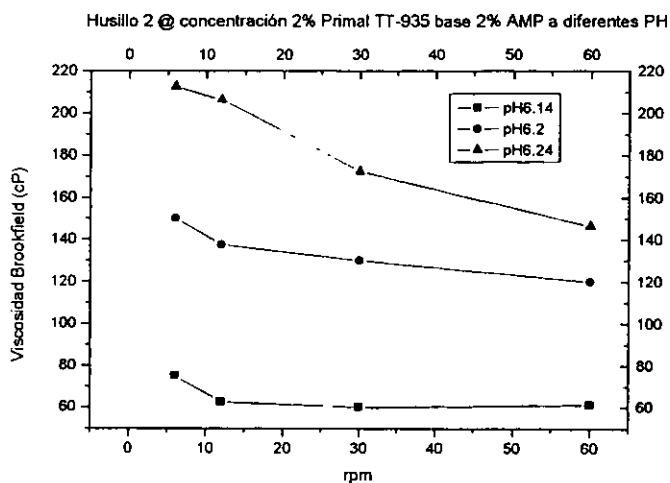


Figura 9

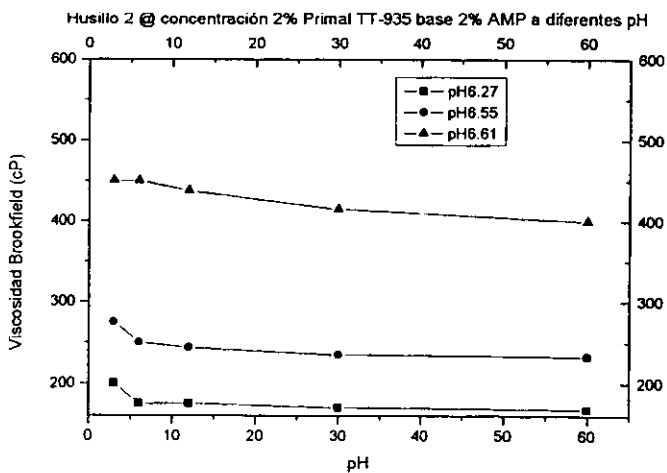


Figura 10

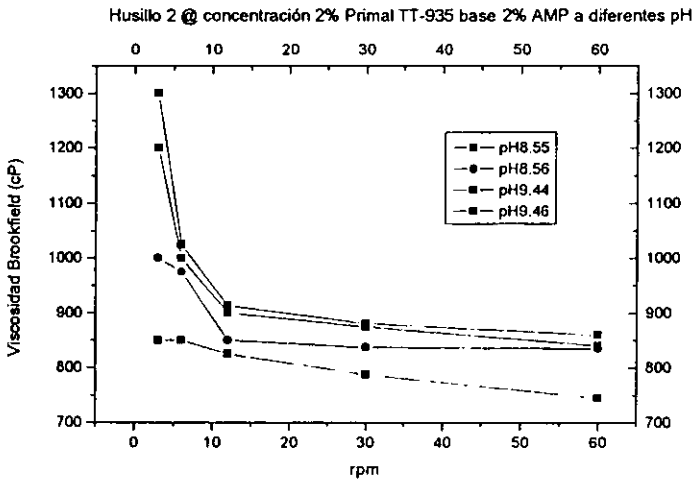


Figura 11

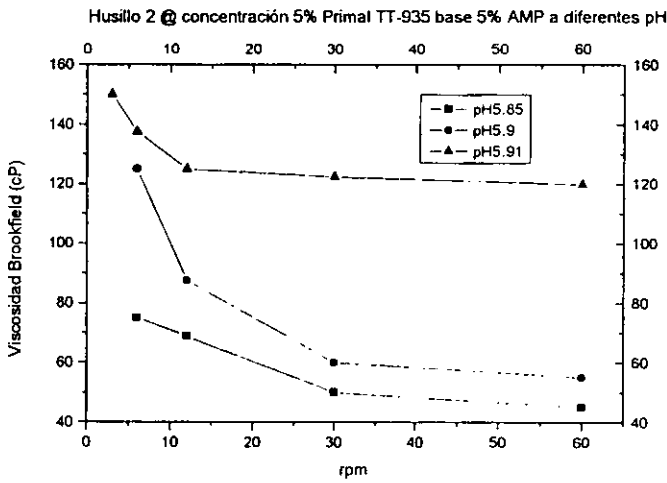


Figura 12



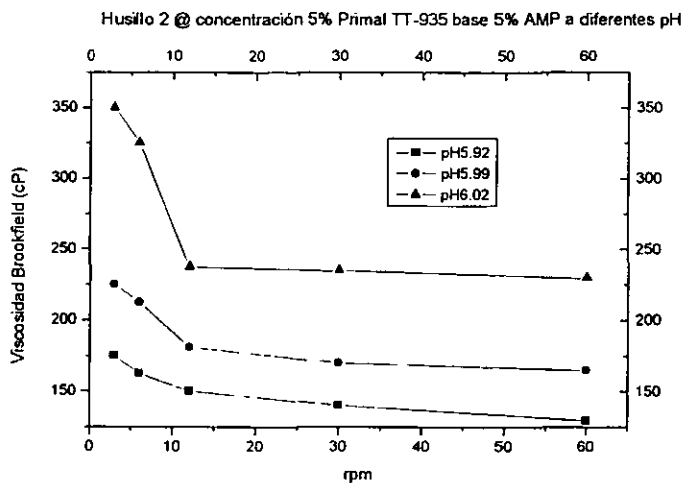


Figura 13

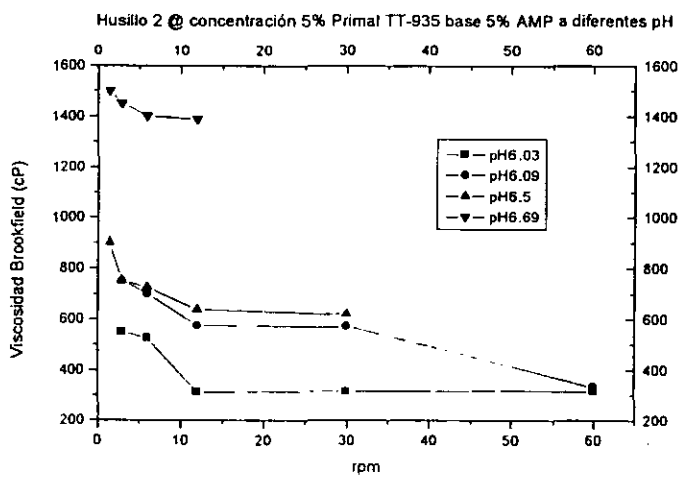


Figura 14

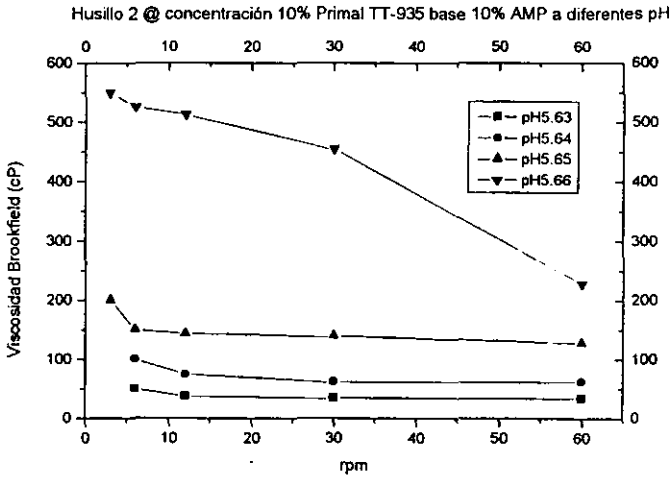


Figura 15

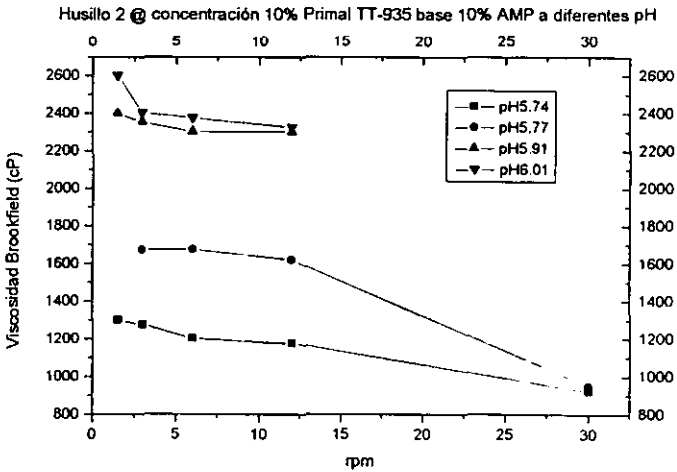


Figura 16



Husillo 2 @ concentración 10% Primal TT-935 base 10% AMP a diferentes pH

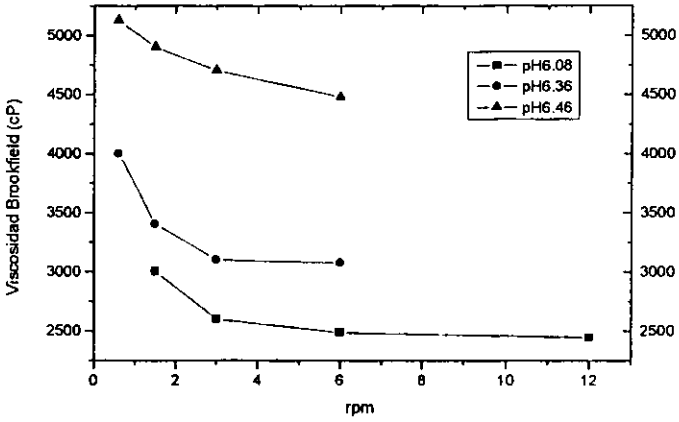


Figura 17

Husillo 3 @ concentración 2% Primal TT-935 base 2% AMP a diferentes pH

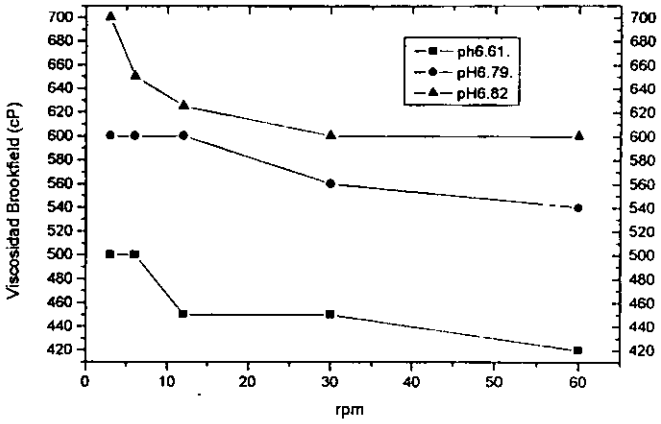


Figura 18

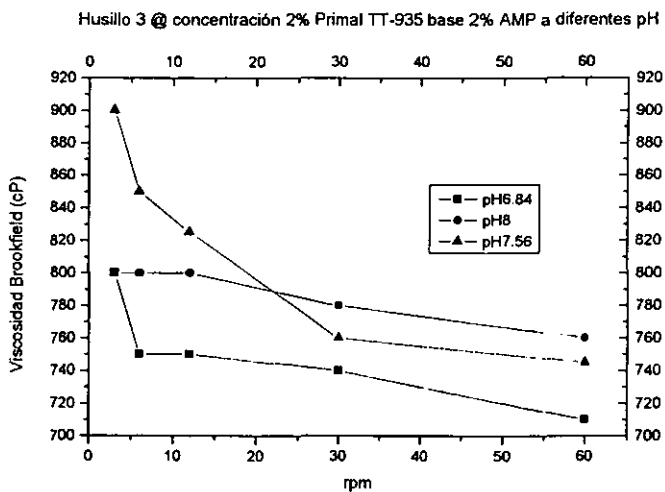


Figura 19

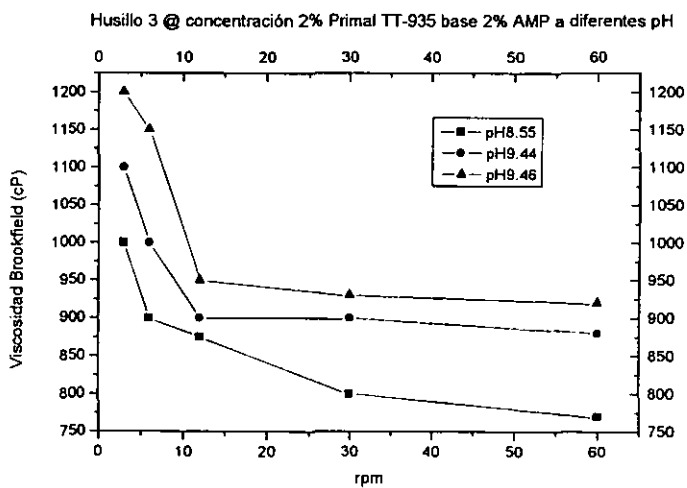


Figura 20

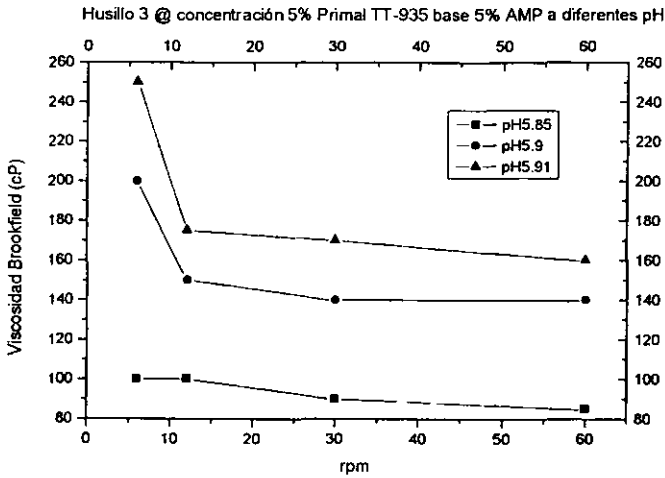


Figura 21

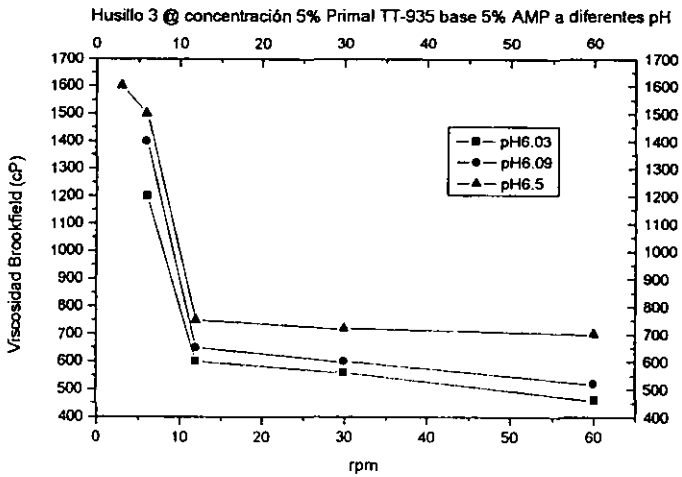


Figura 22

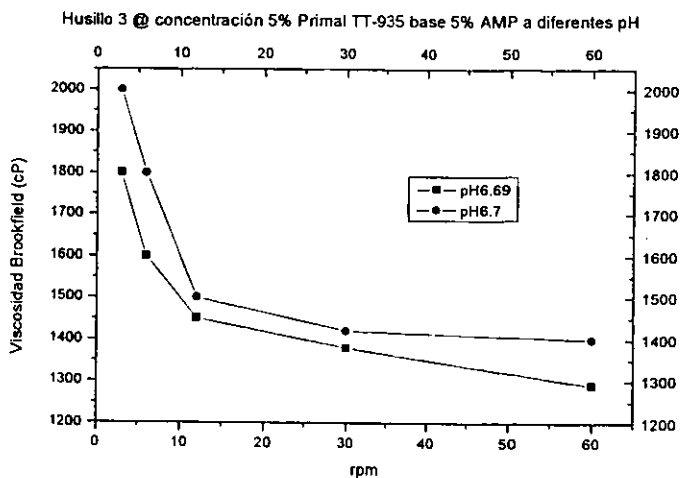


Figura 23

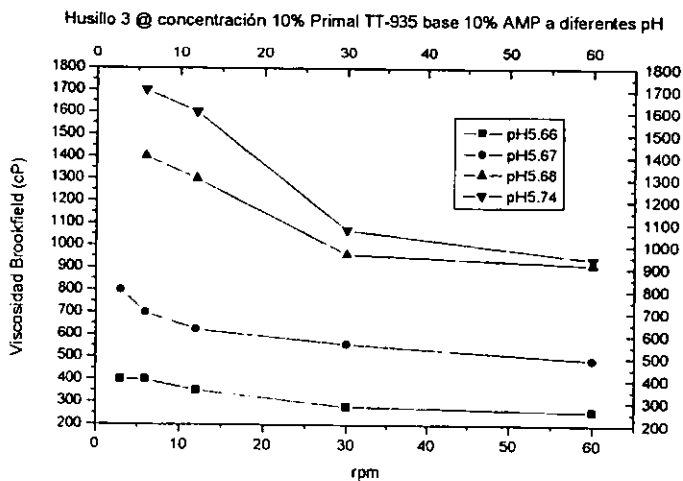


Figura 24

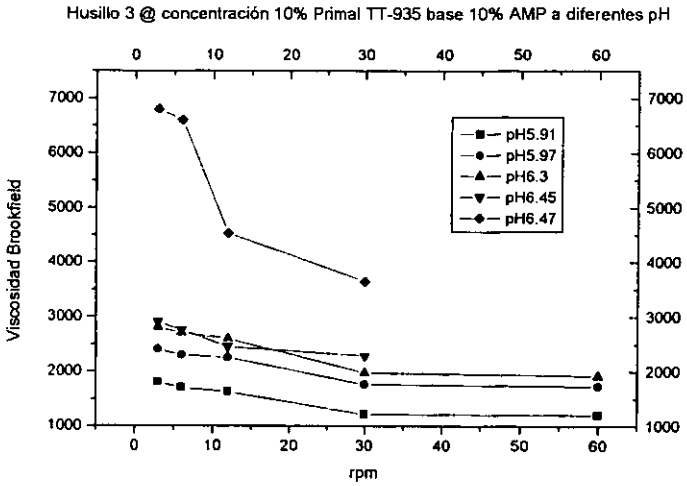


Figura 25



C) Comportamiento reológico de los sistemas Primal+Brij96+AMP

- A concentración fija de Brij 96 al 1% en peso

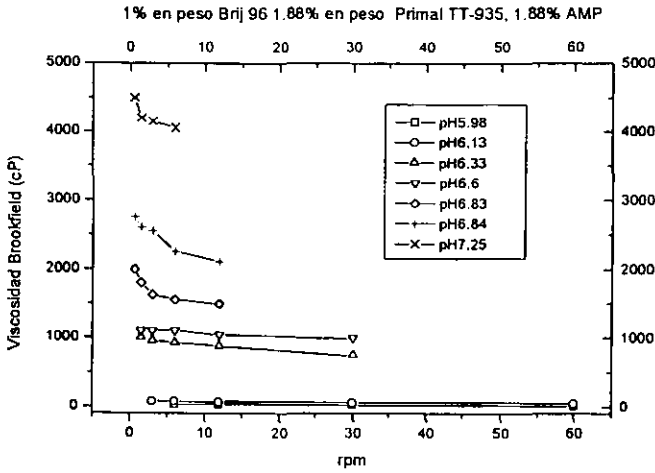


Figura 26

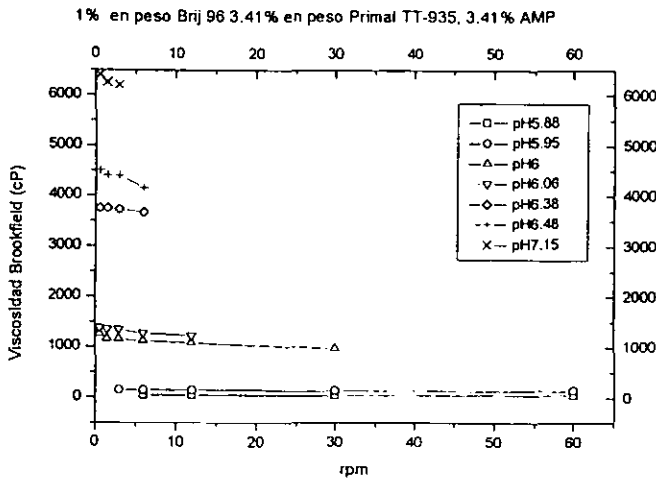


Figura 27



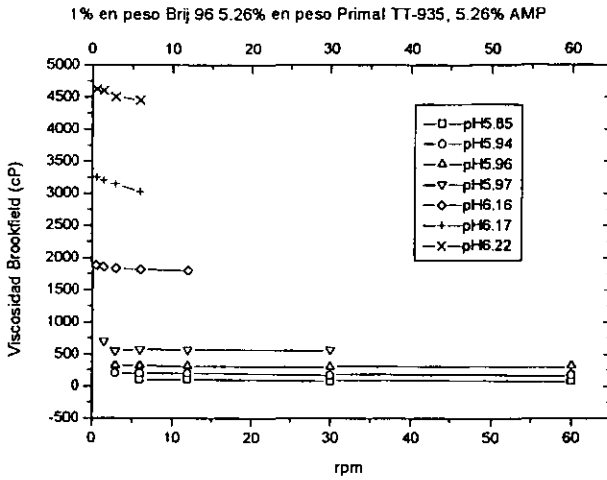


Figura 28

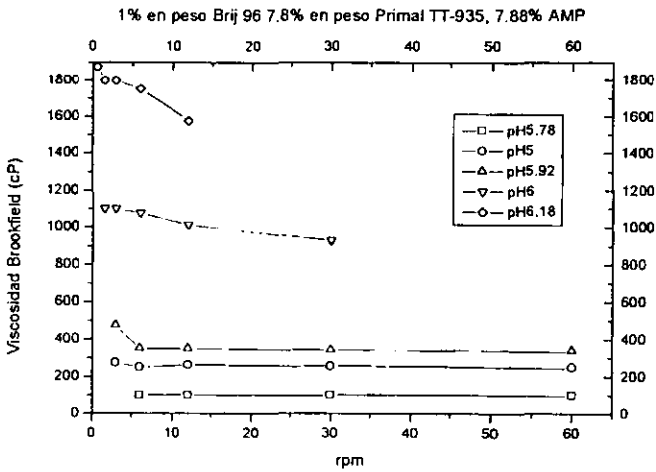


Figura 29



- Concentración fija de Brij96 al 2%

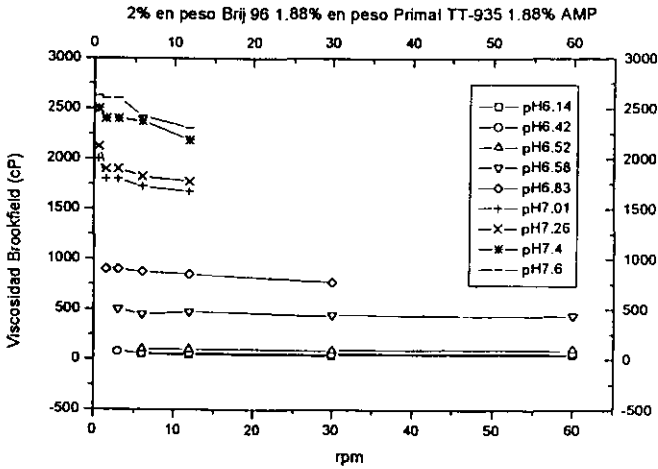


Figura 30

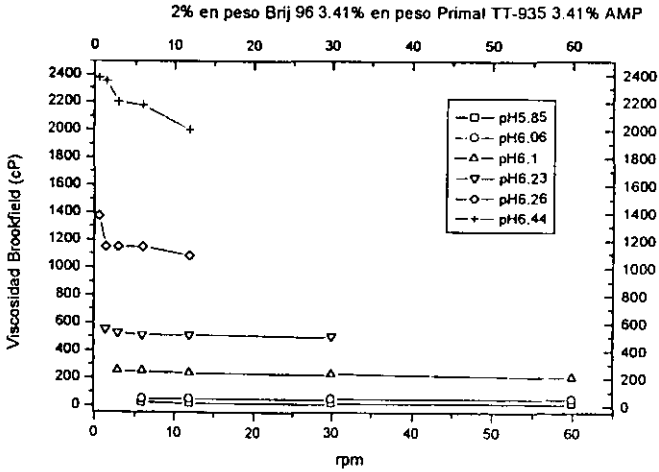


Figura 31

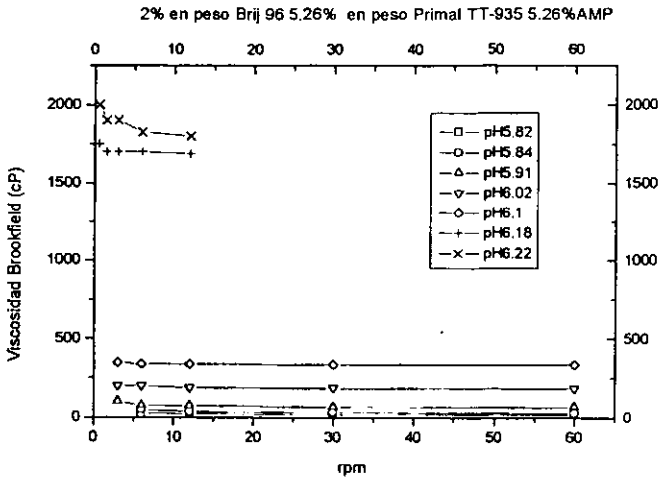


Figura 32

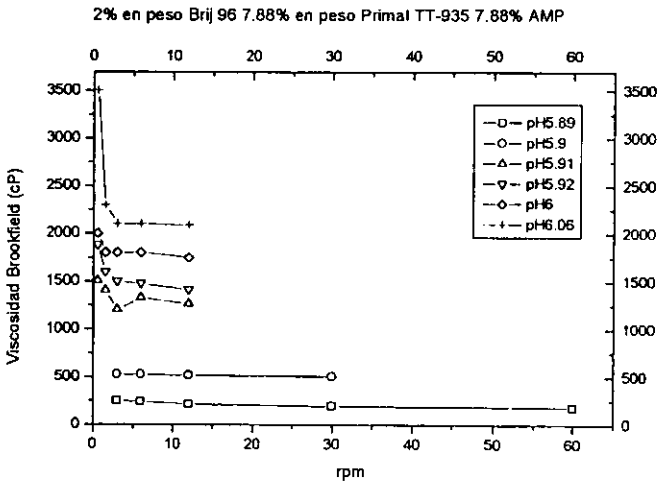


Figura 33



- Concentración fija de Brij 3%

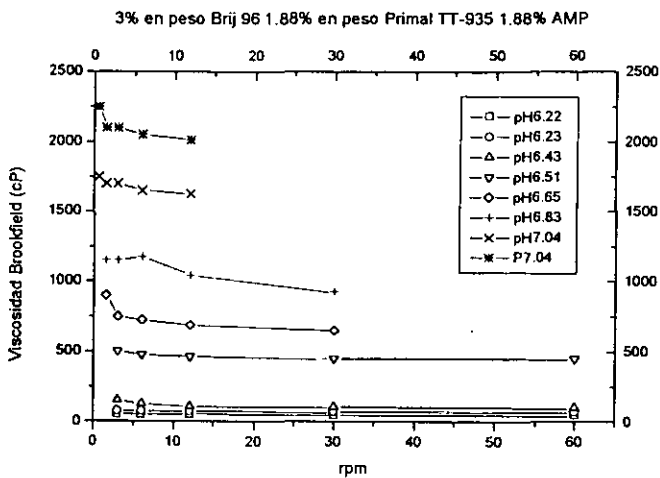


Figura 34

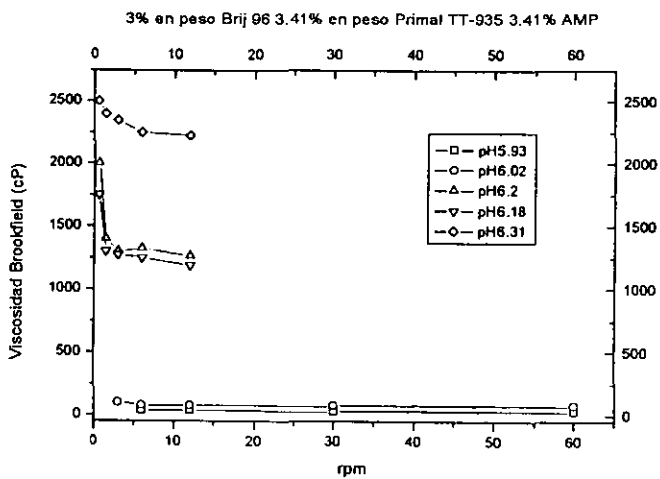


Figura 35

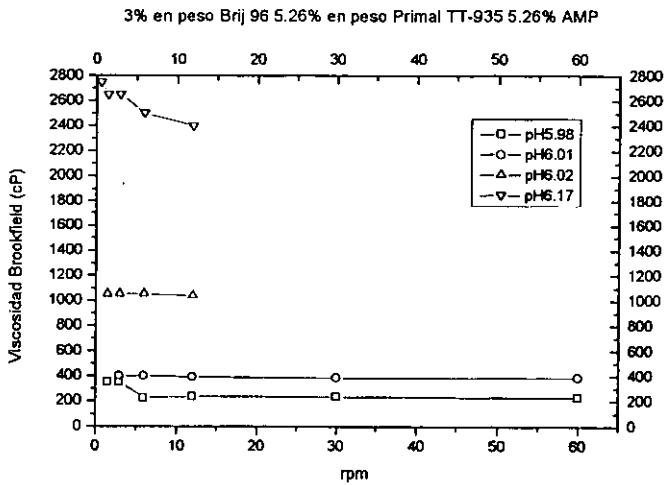


Figura 36

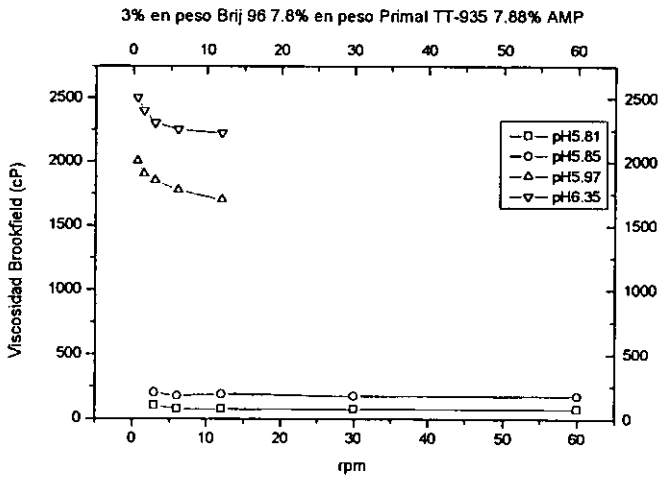


Figura 37



- Concentración constante de Brij al 4% en peso

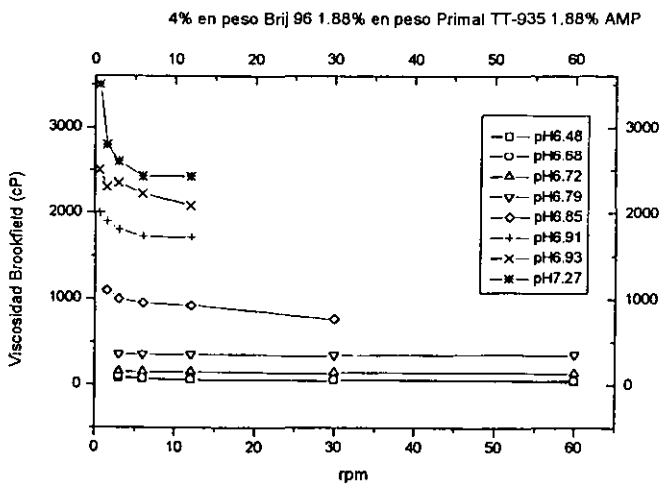


Figura 38

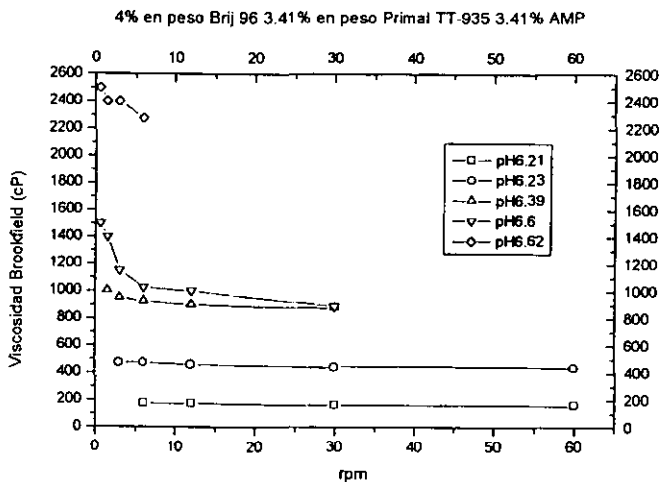


Figura 39

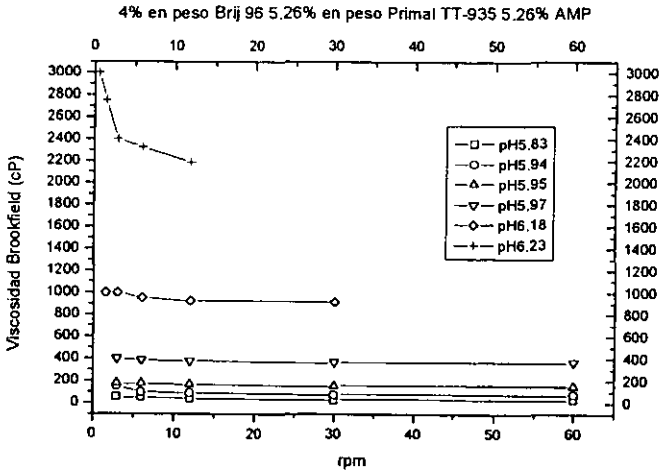


Figura 40

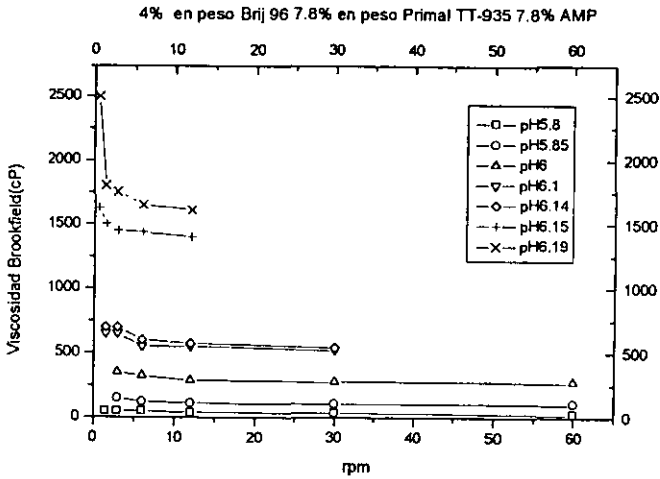


Figura 41



- Concentración constante de Brij 5% en peso

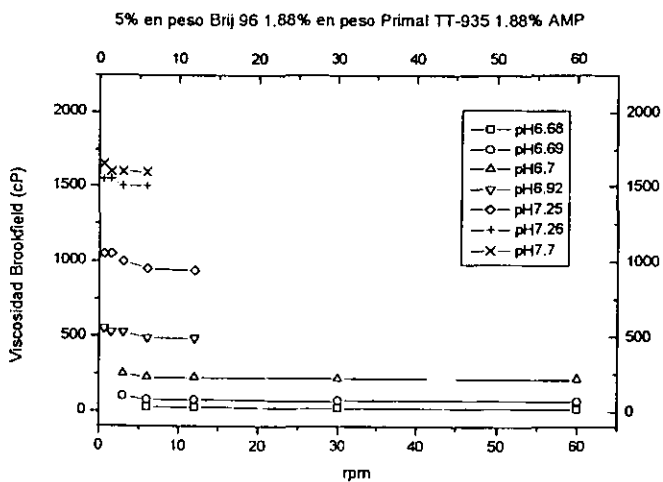


Figura 42

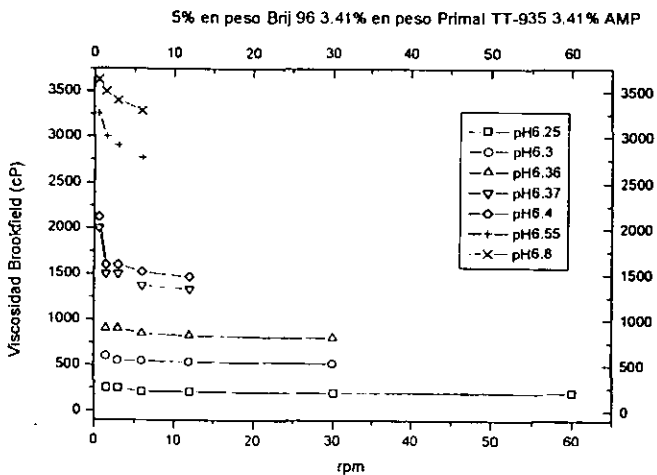


Figura 43



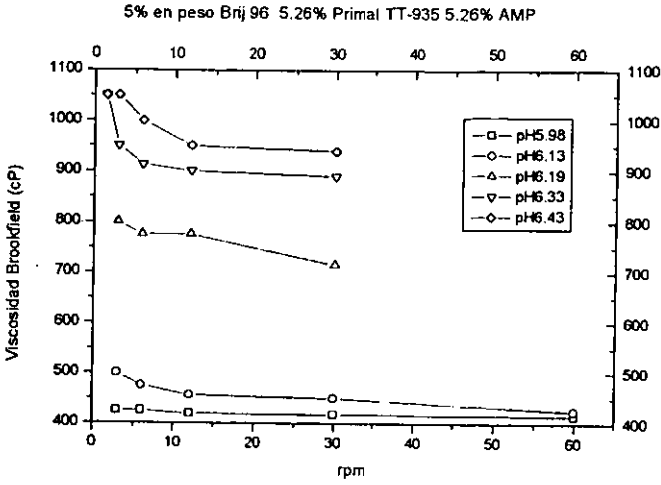


Figura 44

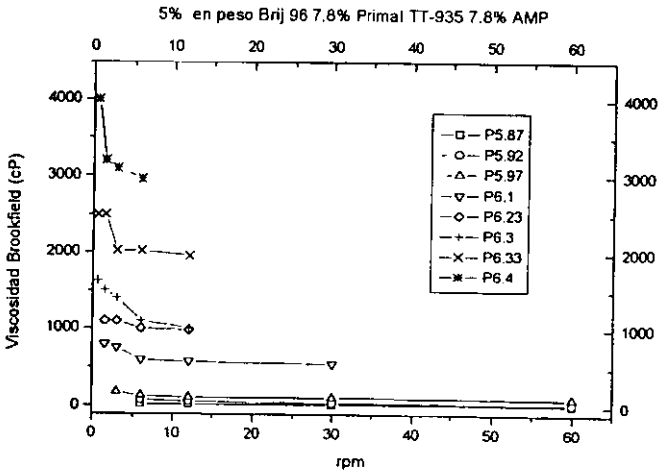


Figura 45



## Apéndice IV

### Norma D 2196-86.

Métodos estándar para medir las propiedades reológicas de fluidos no Newtonianos mediante el viscosímetro rotacional Brookfield.

Este método contempla la determinación de la viscosidad aparente, las propiedades de los esfuerzos tixotrópicos y de adelgazamiento para materiales no Newtonianos, en un rango de corte de 0.1 a 50 revoluciones por minuto.

El método A es usado para determinar la viscosidad aparente partiendo de una velocidad rotacional dada, así mismo las viscosidades de dos o más velocidades caracterizan mejor a un material no Newtoniano que una medida simple de viscosidad.

Los métodos B y C indican la caída de la viscosidad al aumentar el esfuerzo de corte. El grado de tixotropía indica la comparación de las viscosidades a un incremento y decremento del esfuerzo de corte.

#### 1. Equipo

Viscosímetro Brookfield modelo LVF. Consta de cuatro velocidades de corte.

El modelo LVT consta de ocho velocidades de corte y cuatro usillos.

Viscosímetro Brookfield modelo RVF. Consta de cuatro velocidades de corte.

El modelo RVT consta de ocho velocidades de corte y siete usillos.

Termómetro(ASTM): con un rango de 20 a 70°C y de acuerdo a los requerimientos del termómetro 49 C.

Contenedor: lata de medio litro(85 mm de diámetro) o lata de un litro(100 mm de diámetro).

Agitador o el equivalente a una máquina agitadora para la prueba de la muestra.



## 2. Materiales

Se usarán aceites estándar calibrados en viscosidad absoluta, milipascales-segundo.

## 3. Calibración del aparato

Se deben seleccionar por lo menos dos aceites estándar de diferente viscosidad. La temperatura de trabajo deberá ser a 25°C. El aceite estándar se debe dejar reposar en el contenedor de 85 mm por lo menos una hora. Las medidas de viscosidad para cada aceite estándar están descritas en el método B tomando lecturas solamente de velocidades de corte crecientes.

La calibración en el recipiente de medio litro debe ser siempre en el viscosímetro de serie LV. La calibración en el viscosímetro RV con el recipiente de un litro debe ser hecha con el husillo número tres al siete.

Combinando la tolerancia del viscosímetro ( $\pm 1\%$  igual al factor husillo/velocidad de corte) y la tolerancia del control de temperatura (típicamente  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) es razonable suponer que el viscosímetro está calibrado si las viscosidades calculadas son alrededor de  $\pm 5\%$  de los valores medidos. Si las mediciones no son hechas a  $25^\circ\text{C}$  entonces la viscosidad debería ser corregida a la temperatura a la cual fueron hechas. Si la viscosidad determinada difiere de los valores establecidos de la viscosidad estándar por más de un 5%, calcular los nuevos factores para cada husillo/velocidad de corte por la siguiente expresión:

$$f = \frac{V}{s} \quad (\text{D.1})$$

en donde:

f: es el nuevo factor para convertir la escala de viscosidad leída, cP.

V: es la viscosidad estándar del aceite, mPa y

s: es la escala leída del viscosímetro.


**Tabla D.1** Factores para convertir los valores leídos Brookfield (cP).

rpm	Factor de conversión de husillo, serie RV						
	1	2	3	4	5	6	7
0.5	200	800	2000	4000	8000	20M	80M
1	100	400	1000	2000	4000	10M	40M
2	50	200	500	1000	2000	5M	20M
2.5	40	160	400	800	1600	4M	16M
4	25	100	250	500	1000	2.5M	10M
5	20	80	200	400	800	2M	8M
10	10	40	100	200	400	1M	4M
20	5	20	50	100	200	500	2M
50	2	8	20	40	80	200	800
100	1	4	10	20	40	100	400

rpm	Factor de conversión de husillo, serie LV			
	1	2	3	4
0.3	200	1000	4000	20M
0.6	100	500	2000	10M
1.5	40	200	800	4M
3.0	20	100	400	2M
6	10	50	200	1M
12	5	25	100	500
30	2	10	40	200
60	1	5	20	100

Nota: M=1000.



#### 4. Preparación de la muestra

Llenar un recipiente con la muestra dejando 25 mm de longitud entre la muestra y la boca del recipiente. Agitar vigorosamente durante 10 minutos. Remover el agitador y dejar reposar durante un tiempo a 25°C. Empezar la prueba sin dejar pasar más de 65 minutos después de remover el agitador del recipiente.

- Prueba del método A. Viscosidad aparente.

Hacer todas las medidas a una temperatura tan cercana a 25°C. Colocar el instrumento en una posición ajustable. Bajar el viscosímetro hasta nivel al cual se sumergirá el husillo. Inclinar el husillo seleccionado sumergiéndolo a un lado del centro de la superficie del material y enroscarlo en el viscosímetro como sigue: sostener el husillo firmemente acoplándolo con el dedo y la yema, girar a mano izquierda cuidadosamente.

Deslizar el viscosímetro hasta la marca de inmersión. Ajustar el aparato hasta que adquiera la posición horizontal. Mover el contenedor lentamente en un plano horizontal hasta que el husillo se localice aproximadamente en el centro del contenedor.

Encender el viscosímetro. Ajustar la velocidad de corte seleccionada. Permitir que el viscosímetro trabaje hasta que la aguja se estabilice, posteriormente presionar el freno y apagar el aparato. Tomar la lectura.