



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería  
Facultad de Química

"COPOLIMEROS DE CLORURO DE DIALILDIMETIL AMONIO Y  
ACRILATO DE SODIO COMO INHIBIDORES DE LA  
HIDRATACION DE LUTITAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
ESPECIALIDAD POLIMEROS:

P R E S E N T A

I. Q. Aarón Rodríguez Martínez

TUTOR DE TESIS:  
M. en C. Carlos Guzmán de las Casas

México, D. F.

2006



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:**

**Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

**Fac. de Química**

**VOCAL:**

**Dr. Eduardo Vivaldo Lima**

**Fac. de Química**

**SECRETARIO:**

**M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado**

**Fac. de Química**

**PRIMER SUPLENTE:**

**Dr. Angel Enrique Chávez Castellanos**

**Fac. de Química**

**SEGUNDO SUPLENTE:**

**Dr. Enrique Saldívar Guerra**

**C.I.Q.A.**

**Lugar en donde se realizó la tesis:**

**Laboratorio D-324 de la Facultad de Química e instalaciones del  
Instituto Mexicano del Petróleo**

**Tutor de la tesis:**

**M. en C. Carlos Guzmán de las Casas**

**Fac. de Química**

## ÍNDICE GENERAL

<b>Reconocimientos.</b>	v
<b>Resumen.</b>	vi
<b>Introducción.</b>	viii
<b>Capítulo 1. Los polielectrolitos.</b>	<b>1</b>
1.1. Polímeros iónicos.	2
1.1.1. Introducción.	2
1.1.2. Clasificación.	3
1.2. Fenómenos característicos de las soluciones de polielectrolitos.	5
1.2.1. La expansión poliónica	5
1.2.2. La viscosidad intrínseca de los polielectrolitos	8
1.2.3. Presión osmótica de soluciones polielectrolíticas	12
1.2.4. Carácter ácido o alcalino de los polielectrolitos	12
Referencias.	17
<b>Capítulo 2. Las arcillas expandibles.</b>	<b>18</b>
2.1. Generalidades sobre arcillas.	19
2.2. Particularidades de las esmectitas.	24
2.2.1. Lutitas y esmectitas	24
2.2.2. Estructura, tamaño y forma de las esmectitas	25
2.3. Reactividad de las esmectitas.	27
2.3.1. Reacciones intracristalinas.	28
2.3.2. Intercambio de cationes.	28
2.3.3. Hidratación interlamina.	29
2.3.4. Solvatación interlamina.	32
2.3.5. Reacciones de desplazamiento	33
2.3.6. Formación de complejos	33
2.3.7. Reacciones adicionales	34
Referencias.	35
<b>Capítulo 3. Fluidos de perforación y su desempeño.</b>	<b>37</b>
3.1. Generalidades sobre los fluidos de perforación.	38

3.2. Propiedades de los fluidos de perforación.	42
3.2.1. Densidad	42
3.2.2. Propiedades de flujo	42
3.2.3. Tamaño de partícula, forma y propiedades coloidales	47
3.2.4. Propiedades de filtración	49
3.2.5. Estabilización de lutitas.	51
3.3. Principales componentes de los fluidos de perforación.	54
3.3.1. Densificantes	54
3.3.2. Agentes reológicos	55
3.3.3. Aditivos adelgazantes (“thinners”)	56
3.3.4. Controladores de pérdida de filtrado (reductores de filtrado)	60
3.3.5. Estabilizadores de lutitas (inhibidores de hidratación)	62
Referencias.	63
<b>Capítulo 4. Síntesis y caracterización de polímeros iónicos.</b>	<b>65</b>
4.1. Introducción	66
4.2. Conceptos relacionados con la polimerización por radicales libres.	66
4.2.1. Principios de polimerización en cadena	67
4.2.2. Polimerización en cadena por radicales libres	68
4.2.3. Polimerización del ácido acrílico y sus sales	71
4.2.4. Cicloadición por radicales libres	73
4.2.5. Polimerización del cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC)	76
4.3. Síntesis experimental de polielectrolitos por radicales libres.	79
4.3.1. Ácido poliacrílico	79
4.3.2. Copolímeros de DADMAC y acrilato de sodio	79
4.4. Composición de los polímeros sintetizados.	84
4.4.1. Análisis elemental de los polímeros sintetizados	84
4.4.2. Relaciones de reactividad $r_1$ y $r_2$ para los copolímeros de acrilato de sodio (1) y DADMAC (2)	85
4.5. Peso molecular y viscosidad intrínseca de los polímeros sintetizados.	88
4.5.1. Homopolímeros del ácido acrílico	88
4.5.2. Peso molecular de los copolímeros	88
4.5.3. Viscosidad intrínseca de los copolímeros	89
4.6. Análisis espectrométrico I.R. y de resonancia magnética nuclear.	92

4.6.1. Espectrometría infrarroja	92
4.6.2. Resonancia magnética Nuclear. Espectros de protón	95
4.6.3. Resonancia magnética Nuclear. Espectros de <sup>13</sup> C	96
4.7. Análisis térmico de polímeros	98
4.7.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA)	98
4.7.2. Análisis térmico diferencial (DTA)	100
Referencias	102
<b>Capítulo 5. Comportamiento de fluidos de perforación poliméricos.</b>	<b>104</b>
5.1. Introducción	105
5.2. Pruebas de desempeño.	105
5.2.1. Reología.	105
5.2.2. Prueba de filtración API	106
5.2.3. Succión capilar	107
5.2.4. Dispersión o "rolling test"	108
5.2.5. Hinchamiento	108
5.3. Resultados de las pruebas efectuadas sobre fluidos de perforación poliméricos.	109
5.3.1. Preparación de los fluidos de perforación	111
5.3.2. Reología de lodos	111
5.3.3. Filtración a alta presión, o prueba de filtrado API a 100 psi	115
5.3.4. Tiempo de succión capilar	117
5.3.5. Dispersión	119
5.3.6. Hinchamiento	122
Referencias.	128
<b>Capítulo 6. Análisis de resultados y conclusiones.</b>	<b>129</b>
6.1. Análisis de resultados.	130
6.1.1. Síntesis y caracterización	130
6.1.2. Pruebas de desempeño sólo sobre el fluido de perforación	133
6.1.3. Desempeño inhibitorio de los fluidos	135
6.1.4. Resumen de resultados de las pruebas de desempeño de fluidos inhibidos	138
6.2. Conclusiones.	140
Referencias	142

<b>Apéndices</b>	<b>143</b>
A.1. Modelo cinético de polimerización por radicales libres.	144
A.2. Cálculos estequiométricos usados para determinar la composición de los copolímeros de DADMAC y acrilato de sodio.	148
A.3. Datos obtenidos de las reacciones de polimerización	151

## **RECONOCIMIENTOS.**

La presente tesis fue posible gracias al apoyo económico y en infraestructura proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo a través del proyecto FIES "Geoquímica y Diagénesis de Sedimentos Activos", y también gracias al proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al otorgar una beca para sus estudios de posgrado a quien esto escribe.

## RESUMEN.

Gran parte de los fluidos usados para remover los materiales y el calor generados mediante una perforación rotatoria utilizan agua como base de su formulación. Estos sistemas son bastante complejos pues no sólo contienen agua, sino otros aditivos, algunos de ellos sólidos coloidales como la bentonita. Es frecuente que el agua interactúe con las formaciones arcillosas presentes en los estratos, especialmente si tales arcillas son de las llamadas lutitas. Las arcillas lutíticas contienen una elevada proporción de minerales del tipo esmectítico, los cuales son conocidos por expanderse al contacto con el agua.

Para evitar el hinchamiento de las lutitas, se acostumbra adicionar al fluido de perforación sustancias que inhiban ese fenómeno. Entre los más usados se encuentran electrolitos y polímeros solubles. Puesto que los aditivos poliméricos pueden presentar una diversidad enorme de características, se intuye que **un estudio de sus cualidades como macromoléculas aunado a una evaluación del desempeño del sistema al cual se adicionen (fluido de perforación) podría llevar a conclusiones interesantes en cuanto a la relación características del polímero-propiedades del fluido de perforación. Esto es precisamente el propósito de esta tesis**, aunque los primeros tres capítulos son introductorios y la síntesis, caracterización y desempeño de polímeros ocupan el resto.

En este trabajo se sintetizaron polímeros iónicos de carácter tanto catiónico como anfótero, es decir, que en su estructura contenían grupos iónicos de carga positiva y de carga negativa y positiva, respectivamente. Esto se hizo polimerizando cloruro de dialildimetil amonio y acrilato de sodio como monómeros catiónico y aniónico, respectivamente. La síntesis se realizó variando las composiciones de los monómeros y también las condiciones de reacción. Se intentó caracterizar a los polímeros por los métodos siguientes: (a) análisis elemental, (b) viscosidad intrínseca, (c) espectrometría I.R., (d) espectrometría de RMN, (e) análisis térmico gravimétrico (TGA) y (f) análisis térmico diferencial (DTA).

De las pruebas (a) y (b) se obtuvieron resultados de composición y peso molecular de los polímeros. Las pruebas (c) y (d) mostraron que la unidad catiónica efectivamente se incorporaba a la estructura del polímero y la prueba (a) mostró que lo hacía en una proporción menor que la existente en la alimentación. No se obtuvo información trascendente del resto de los estudios de caracterización.

El otro tipo de pruebas fueron aquellas en las que se evaluó el desempeño de los fluidos de perforación cuya formulación incluía a estos polielectrolitos. Estas pruebas de desempeño fueron de dos tipos: pruebas sólo sobre el fluido y pruebas en las cuales se mide el grado en el que se inhibe o se promueve la hidratación de las formaciones lutíticas. Las primeras fueron: (a) reología en reómetro Fann 35 –temperatura y presión ambientales-, y (b) filtración API a 100 PSI. Las segundas consistieron de: (c) tiempo de succión capilar, (d) porcentaje de recuperación de sólidos, y (e) medición de la expansión volumétrica.

**Los resultados indicaron que los polímeros catiónicos mostraron de manera consistente una menor inhibición de la hidratación de los núcleos lutíticos (un peor desempeño) en comparación con los polímeros anfólitos.** Con los datos obtenidos en la caracterización trató de darse una explicación de este comportamiento. En esta tesis se propone la idea de que el mecanismo por medio del cual los polielectrolitos se fijan a las superficies de los sólidos arcillosos es determinante en su desempeño. En pocas palabras, el hecho de que las cadenas poliméricas catiónicas presenten mayor proporción de segmentos adsorbidos sobre las superficies arcillosas que las cadenas de tipo anfólito, perjudica la inhibición mostrada hacia este tipo de lutitas.

Por último, también se hace referencia a dos tesis de licenciatura en las que se estudiaron polímeros inhibidores interactuando con arcillas de composición bastante similar. Al comparar algunos de los resultados de aquellos trabajos con los mostrados en éste, surge también la hipótesis de que en ciertos casos, las moléculas pequeñas inhiben más eficientemente que sus contrapartes poliméricas. **Debe aclararse que las referencias a esas tesis se hicieron exclusivamente para ampliar la información y determinar si contribuían a sustentar las hipótesis expuestas en el presente trabajo, pero no se tomaron como base para éste. Esto porque en aquellas tesis no se intentó -basándose en los respectivos resultados-, sustentar hipótesis de causa-efecto, o al menos no de la forma como se plantearon en la presente.**

## INTRODUCCIÓN

En el transcurso de toda perforación de un pozo se requiere de un medio para remover el calor y los recortes producidos durante el trabajo de barrenado. Este medio es conocido como fluido o lodo de perforación, y su composición puede variar enormemente, desde agua corriente hasta espumas y gases a presión. Tales fluidos de perforación son particularmente importantes en la industria petrolera, pues es necesario atravesar distintos tipos de estratos, cuya integridad puede verse afectada por la presencia del fluido. Una de las formaciones más problemáticas es la de ciertas arcillas llamadas lutitas, las cuales al ponerse en contacto con el agua se hinchan, por lo que se les denomina también arcillas expandibles o hinchables. El hinchamiento de dichas arcillas lógicamente ocasiona debilitamiento de la pared del pozo, provocando derrumbes, atascamiento de la barrena, ruptura de tuberías e incrementos súbitos de la presión.

Para evitar los problemas causados por el hinchamiento de las lutitas, se han adicionado sustancias diversas a los fluidos de perforación, con la intención de impedir o disminuir dicho hinchamiento. A estas sustancias se les conoce como inhibidores de hidratación, y se han empleado, con mayor o menor éxito, desde sales monovalentes hasta polímeros biológicos, incluyendo polímeros sintéticos. El propósito de este trabajo de tesis es sintetizar algunos polímeros iónicos, caracterizarlos para conocer su estructura, y correlacionar dichas características moleculares con el comportamiento de un sistema al cual se adicionarán, en este caso, un fluido de perforación. El hecho de que el fluido resultante inhiba notablemente el hinchamiento de las lutitas pudiera considerarse como un logro adicional, pero no es el objetivo primordial de este trabajo. Sin embargo, tratará de explicarse el desempeño de estos fluidos de perforación en función de los tipos de interacción polímero-arcilla; y en base a ello, plantear algunas conclusiones – que podrían ser bastante generales- sobre dicho desempeño.

A fin de sustentar el enfoque anterior, los tres primeros capítulos de esta tesis son bibliográficos con la intención de proporcionar cierto soporte teórico necesario para el resto del trabajo. Los capítulos siguientes tratan de la síntesis y caracterización de los polielectrolitos, del comportamiento de los fluidos en donde se usan dichos polímeros, y del análisis de los resultados obtenidos, en ese orden. Se espera que las conclusiones obtenidas puedan servir para estudios posteriores sobre el desempeño de fluidos de perforación en cuya formulación intervengan polímeros iónicos.

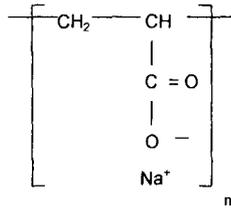
## ***Capítulo 1***

### ***Los polielectrolitos***

## 1.1. Polímeros iónicos.

### 1.1.1. Introducción.

La división existente en la química clásica entre moléculas no cargadas y electrolitos compuestos de iones tiene su contraparte en el campo de los polímeros. La palabra "polielectrolitos" se refiere a sustancias formadas por macromoléculas que portan un gran número de cargas iónicas –los poli-iones- con pequeños contraiones, los cuales hacen que el sistema sea eléctricamente neutro. Un ejemplo típico de una sustancia tal, que ha sido objeto frecuente de investigación, es la sal sódica del ácido poliacrílico:



Los polielectrolitos son estudiados usualmente en soluciones acuosas. Las propiedades de tales soluciones son fuertemente afectadas por la adición de sales simples, como el cloruro de sodio. Esta adición incrementa la concentración de contraiones e introduce iones dobles en el sistema, es decir, pequeños iones que llevan carga del mismo signo que la carga del polión. Puede intuirse entonces que la cantidad en que estén presentes estos compuestos iónicos de bajo peso molecular, o electrolitos BPM puede tener una enorme influencia en el comportamiento de los polímeros en solución; tal como más adelante se expondrá que efectivamente ocurre. Por otro lado, no todos los polielectrolitos pueden presentar siempre cargas iónicas, pues algunos –por ejemplo, el ácido poliacrílico- pueden constar de unidades que tengan grupos ionizables, mas no forzosamente iónicos. Lo anterior quiere decir que bajo algunas circunstancias dichas porciones de la macromolécula pueden disociarse para formar iones verdaderos, y bajo otras permanecen sin disociarse y no presentan cargas eléctricas formales.

Puede esperarse, y los experimentos lo confirman, que los polielectrolitos exhiban propiedades relacionadas tanto con su naturaleza macromolecular como con su naturaleza iónica. Hay, sin embargo, cierta interferencia entre ambos tipos de propiedades que conduce a un comportamiento característico de las soluciones de polielectrolitos. Este comportamiento puede

entenderse en gran medida considerando únicamente dicha interferencia, sin tomar en cuenta ni la composición exacta ni la estructura de las macromoléculas. Esto justifica un tratamiento y estudio separados de los polielectrolitos y de las soluciones de los mismos. La clave de inicio es el hecho experimental de que los polielectrolitos en estado no cargado (en el caso de los polímeros cuyos grupos pueden existir disociados o no) se comportan como otras macromoléculas, y que las perturbaciones aparecen con la carga iónica. Las propiedades específicas antes mencionadas aparecen ya con una baja proporción de carga en la cadena. La adición de un exceso de electrolitos de bajo peso molecular (que de aquí en adelante se abreviarán como electrolitos B.P.M., y usualmente son sales iónicas) lleva a una reducción de los efectos específicos de carga, y, hasta cierto grado, a una recuperación de las propiedades de las macromoléculas neutras.

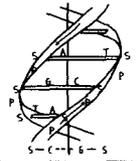
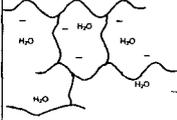
### 1.1.2. Clasificación.

Los polielectrolitos pueden clasificarse en formas distintas. Como en las macromoléculas neutras, es posible distinguir entre macromoléculas naturales (biopolímeros), macromoléculas sintéticas (tabla 1.1), y biopolímeros químicamente modificados. Como ejemplos existen el ADN, el ácido poliacrílico, y la carboximetilcelulosa, respectivamente. De manera análoga, los polielectrolitos pueden agruparse en cadenas lineales, ramificadas, y entrecruzadas (las últimas incluyendo eventualmente redes poliméricas), o en homo y copolímeros.

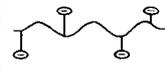
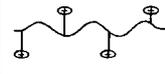
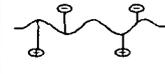
Por otra parte, la clasificación puede basarse en consideraciones electroquímicas. De acuerdo con la carga que presentan los grupos iónicos presentes en la macromolécula, pueden denominarse aniónicos, si se forman poliiones con cargas negativas -caso de los poliácidos-, catiónicos, si los grupos iónicos de la molécula presentan cargas positivas, y anfólitos, los cuales presentan ambos tipos de cargas. A su vez los polímeros anfólitos pueden clasificarse en copolímeros anfóteros, formados por la copolimerización de un monómero de tipo catiónico y otro de tipo aniónico; polímeros zwitteriónicos o sales internas, que constan de una unidad monomérica que tiene sitios aniónicos y catiónicos dentro de la misma unidad (de allí el nombre de sal interna); y finalmente comonómeros de pares iónicos, los cuales pueden considerarse como el resultado de una homopolimerización de un monómero que contiene dos mitades individualmente polimerizables, con total ausencia de iones nopolimerizables. Estos monómeros estarían relacionados con los monómeros anfóteros de la clase primeramente mencionada; con la diferencia de que mientras en los copolímeros formados por pares anfólitos su naturaleza iónica depende del pH de la solución, en los comonómeros de pares iónicos el par de monómeros puede ser aislado y caracterizado y no depende del pH de la solución para su formación. Estos pares generalmente se producen por reacciones de neutralización entre monómeros

de carácter ionizable opuesto, o por desplazamiento de átomos ionizables unidos a los monómeros[1].

Tabla 1.1

CLASIFICACIÓN DE LOS POLIELECTROLITOS				
CRITERIO	TIPO	EJEMPLO	UNIDAD	ARQUITECTURA
Origen	Biológico	Acido desoxirribonucleico	A: Adenina G: Guanina C: Citosina T: Timina S: Azúcar, P: Fosfato	
	Sintéticos	Acido polimetacrílico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -[\text{C}-\text{CH}_2]- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	
	Biológicos modificados	Carboximetilcelulosa	Celulosa-O-CH <sub>2</sub> -C(=O)O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	
Arquitectura de las cadenas	Lineales	Acido poliestirensulfónico	$\begin{array}{c} -[\text{CH}_2-\text{CH}]- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_3^- \text{H}^+ \end{array}$	
	Ramificados	Copolímeros divinilbenceno - ácido acrílico	A: Ácido acrílico B: $\begin{array}{c} -[\text{CH}_2-\text{CH}]- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ -[\text{CH}-\text{CH}_2]- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{A} \\   \quad   \\ \text{A}-\text{BAABAABB}-\text{A} \\   \quad   \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array}$
	Entrecruzados	Geles superabsorbentes		

**Tabla 1.1 (Continuación)**

CRITERIO	TIPO	EJEMPLO	UNIDAD	ARQUITECTURA
Carácter iónico	Aniónicos	2-Acrilamida-2-metilpropanosulfonato de sodio (AMPS)	$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SO}_3^-\text{H}^+ \end{array}$	
	Catiónicos	Cloruro de trimetil ( <i>p</i> -vinilbencil) amonio	$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	
	Anfotéricos	Copolímeros ácido acrílico - vinilpiridina	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-} \\   \qquad \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \text{C=O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H-N}^+ \qquad \qquad \text{O}^- \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{X}^- \qquad \qquad \qquad \text{H}^+ \end{array}$	

La presencia de unidades iónicas a lo largo de la cadena polimérica tiene un efecto distinto sobre las propiedades en solución y en el estado sólido. Por ejemplo, la atracción coulombica entre sitios cargados opuestamente genera la formación de interacciones iónicas inter e intramoleculares que son más fuertes que las fuerzas de van der Waals, aunque más débiles que los enlaces covalentes. En el estado sólido un incremento en el carácter iónico resulta en un incremento correspondiente en la resistencia a la ruptura por tracción y en la temperatura de transición vítrea  $T_g$  [2].

## 1.2. Fenómenos característicos de las soluciones de polielectrolitos.

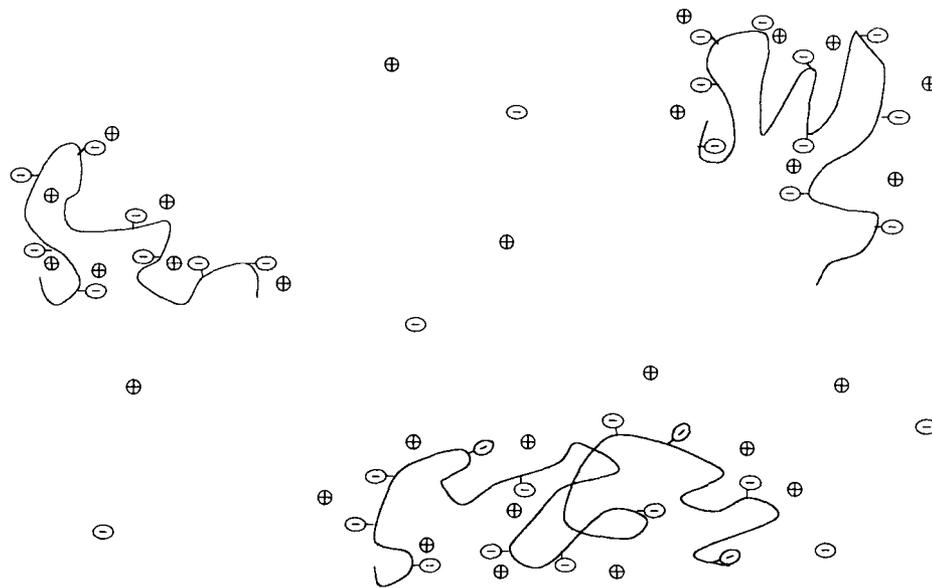
### 1.2.1. La expansión poliónica.

Antes de abordar el estudio de los polielectrolitos de cadenas flexibles, los cuales pueden asumir una gran variedad de conformaciones, es pertinente hablar de las macromoléculas cargadas que existen

en conformaciones específicas. Las proteínas tienen una amplia variedad de grupos ionizables en las cadenas laterales de los residuos aminoácidos: los grupos carboxilo del ácido aspártico y glutámico, el grupo imidazol de la histidina, los grupos amino de la lisina, etc. Estos pueden, por lo tanto, portar una carga positiva o negativa, dependiendo de su estado de ionización. La densidad de carga es el número de cargas elementales por longitud de cadena de una unidad estructural. La estructura terciaria de las proteínas globulares normalmente es lo suficientemente estable para permitir la formación de una densidad de carga neta considerable antes de que la molécula se desnaturalice. También tiene que considerarse el comportamiento de sustancias como el ácido poli( $\alpha$ -L-glutámico) y el ADN, donde una transición helicoidal está íntimamente relacionada con la densidad de cargas iónicas a lo largo de la cadena molecular.

Puesto que la química compleja de estos materiales introduce incertidumbre en la interpretación de datos experimentales, Staudinger[3] propuso que se llevaran a cabo estudios apropiados sobre polielectrolitos sintéticos, que contuvieran un solo tipo de unidad repetida a lo largo de la cadena. Con el conocimiento actual de las conformaciones específicas de las proteínas globulares y del ADN, la validez de la analogía entre estos materiales y los polielectrolitos sintéticos es mucho más limitada de lo que una vez pareció; sin embargo la sugerencia de Staudinger fue valiosa al dirigir la atención hacia un campo interesante de investigación.

Desde cierto punto de vista, el estudio de los polielectrolitos puede considerarse como una extensión de los estudios sobre electrolitos simples. Si el polión tiene una forma bien definida, como en las proteínas globulares, la principal diferencia es debida a la alta carga del polión y a los valores elevados que puede presentar el potencial electrostático. Con los macroiones de cadena flexible, las cargas fijas pueden separarse unas de las otras, hasta cierto límite, conforme la cadena se expande cuando el sistema se diluye. No obstante, existe un límite a la separación obtenible de las cargas fijas por estar unidas al esqueleto de la cadena, y el comportamiento elástico de la cadena molecular. Por tanto, los efectos producidos por la interacción de cargas iónicas no se desvanecen en el límite de dilución infinita, como lo hacen en las soluciones de electrolitos simples. Por el contrario, una solución altamente diluida de polielectrolitos de cadena flexible debe verse como un sistema que consiste de pequeñas regiones en las que los poliones con una alta densidad de cargas "fijas" crean potenciales electrostáticos locales elevados, de forma tal que los contraiones son atraídos poderosamente, mientras los espacios entre esas regiones tienen una concentración muy baja de iones[4] –*figura 1.1*-. El comportamiento electroquímico de las soluciones de polielectrolitos también refleja fuertemente la gran diferencia entre la carga del polión y la carga de los iones pequeños. Como resultado de esta



Representación esquemática de la distribución de iones en soluciones diluidas conteniendo una sal de un ácido polimérico compuesto de moléculas lineales flexibles y una concentración pequeña de un electrolito univalente.

**Fig. 1.1**

asimetría, el concepto de fuerza iónica, que es tan útil para caracterizar las interacciones electrostáticas en soluciones de sales simples, puede ser malinterpretado cuando se aplica a sistemas que contienen polielectrolitos. Las propiedades de tales sistemas generalmente son mucho más sensibles a la carga de los contraiones que a la de los iones dobles.

Siempre que una cadena no cargada se convierta por titulación o modificación química en una cadena portadora de un gran número de grupos ionizados, la repulsión mutua de las cargas fijas puede llevar a una expansión de la cadena que se encuentre mas allá de los límites que pueden alcanzarse al transferir un polímero no iónico desde un solvente pobre a uno bueno. Pero las cargas iónicas de la cadena polimérica no sólo afectan la conformación de la macromolécula. También crean una alta densidad de carga local que debe afectar fuertemente las propiedades de los iones simples presentes en la solución. Entonces, el estudio de los polielectrolitos de cadena flexible está relacionado con dos clases de fenómenos. Por un lado, se desea conocer hasta qué grado una

cadena polimérica se expandirá como resultado de la repulsión mutua de las cargas fijas y cómo esta expansión afectará las propiedades de una solución polielectrolítica. Por otro lado, se está involucrado con la electroquímica de la solución polielectrolítica, el efecto del polión en los coeficientes de actividad iónica, la formación de pares iónicos, el fenómeno electroforético, y así sucesivamente.

Es claro que, estrictamente hablando, los dos problemas no pueden separarse. La interacción del polión con iones simples producirá una distribución de los iones que modificará la repulsión de las cargas fijas y la expansión poliiónica. De manera inversa, no sólo la carga sino también la forma del polión determinará sus interacciones con moléculas pequeñas. Esta interdependencia conduce a complejidades que no se prestan fácilmente para interpretaciones teóricas cuantitativas. Entonces, las afirmaciones de tratamientos "rigurosos" deberían entenderse como referidas a modelos simplificados, que no se espera que tomen en cuenta todas las propiedades de los sistemas reales. El estudio de tales modelos está más allá del alcance de este escrito, pero desde hace tiempo existe bibliografía al respecto[4-6, 15-17].

### 1.2.2. La viscosidad intrínseca de los polímeros iónicos.

Al igual que para macromoléculas neutras, las soluciones de polielectrolitos están caracterizadas por el incremento de su viscosidad  $\eta$  con respecto a la del solvente puro  $\eta_s$ . La viscosidad relativa es  $\eta/\eta_s$ . En un solvente dado, el incremento relativo de la viscosidad de una solución a temperatura constante depende del peso molecular  $M$  del soluto y de su concentración. En una macromolécula neutra la viscosidad específica  $\eta_{esp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$ , dividida entre la concentración (lo que se conoce como viscosidad reducida o  $\eta_{red}$ ) se comporta de manera lineal a bajas concentraciones del polímero, y su límite cuando dicha concentración tiende a cero es lo que se llama viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \eta_{esp} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$

La viscosidad intrínseca de un polímero puede relacionarse con las dimensiones promedio de las macromoléculas individuales. Por lo tanto, para las macromoléculas neutras, la viscosidad intrínseca sólo depende del peso molecular para una temperatura y solvente fijos. Sin embargo en los polielectrolitos, tanto la carga de la cadena como la concentración del electrolito de BPM añadido

influyen fuertemente en las dimensiones de las macromoléculas debido al fenómeno de la expansión poliiónica explicado en la sección anterior. El hecho de que las dimensiones promedio de los polielectrolitos dependan fuertemente de su densidad de carga y de la fuerza iónica de la solución puede demostrarse también con la ayuda de otras propiedades; por ejemplo, por el examen directo del radio promedio de giro obtenido por mediciones de dispersión de luz.

Debido a lo anterior, en una solución de un polielectrolito es muy fácil hacer que la viscosidad específica varíe en un intervalo extenso, modificando uno de varios parámetros. Estos parámetros son: temperatura, composición del solvente, concentración del electrolito de B.P.M., y, en el caso de un polielectrolito débil, su grado o densidad de carga  $\beta$ , que es la fracción del número total de grupos electrolíticos que están cargados.

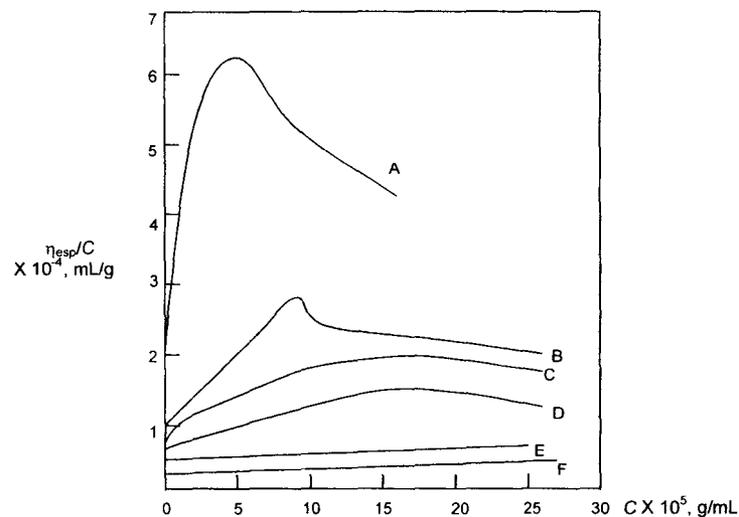
En una solución polielectrolítica, la fuerza iónica normalmente se expresa mediante la concentración del electrolito BPM (que como se indicó en la página 3, normalmente es una sal iónica):  $c_s$  en mol/dm<sup>3</sup> o mol/L, la concentración del polielectrolito por la molaridad macromolecular  $c_p$  en moles de macromoléculas por dm<sup>3</sup>, y la molaridad del monómero  $c_m$  en moles de monómero por dm<sup>3</sup>, o por su molaridad equivalente  $c_u$  en moles de cargas elementales (equivalentes) de la cadena macromolecular por dm<sup>3</sup>. Para una macromolécula con grado de polimerización  $X$  y que porta  $Z$  cargas elementales, se presentan las siguientes relaciones:

$$c_m = Xc_p$$

$$c_u = Zc_p = (Z/X) c_m$$

Si el valor máximo de  $Z$  es  $X$ , lo cual es el caso para un polielectrolito que tiene un grupo electrolítico por unidad monomérica llevando una carga elemental que sea uno o cero,  $(Z/X) = \beta$ , el grado de carga. Cuando  $c_s < c_u$  o  $c_s = 0$ , la viscosidad reducida cambia con la concentración de manera peculiar[7] –*figura 1.2*-. Iniciando en valores elevados de  $c$ ,  $\eta_{esp}/c$  se incrementa al decrecer la concentración, y frecuentemente exhibe un máximo seguido por un descenso. Este efecto se debe a la expansión poliiónica, que provoca un aumento de las dimensiones de la cadena polimérica hasta llegar a cierto límite, a partir del cual el volumen hidrodinámico de la molécula no puede incrementarse más. Debido a ello, la viscosidad intrínseca de una solución de polielectrolitos libre de sales es muy difícil de determinar, excepto para cadenas muy débilmente cargadas, si acaso.

Un comportamiento distinto sucede cuando  $c_s > c_u$ , es decir cuando hay exceso de electrolitos



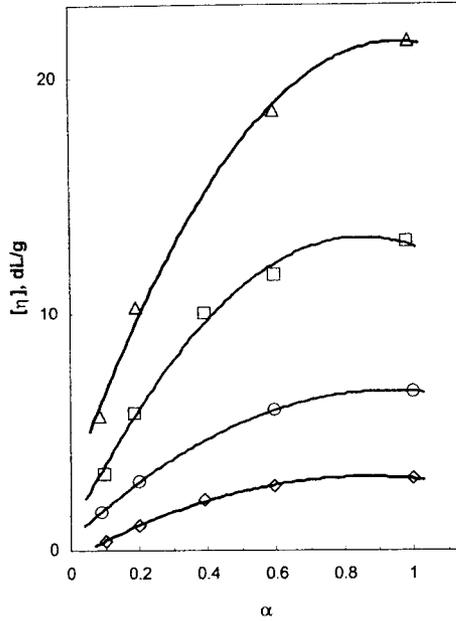
**Fig. 1.2.** Viscosidad reducida de soluciones acuosas de bromuro de poli-(vinilbutil piridinio) al 60.8% como función de la concentración del polímero y de NaCl. A = H<sub>2</sub>O, C<sub>NaCl</sub> en B a F está en 10<sup>-4</sup> mol/L. B = aprox. 0.2, C= 10, D= 25, E= 60 y F=100[7].

de BPM, pues la viscosidad específica varía linealmente con la concentración y puede determinarse la viscosidad intrínseca. Esta diferencia entre el comportamiento de soluciones de polielectrolitos conteniendo un exceso de electrolitos de BPM y el de aquellas donde  $c_s/c_u \rightarrow 0$ , los cuales se desvían considerablemente del comportamiento de las macromoléculas neutras, no se limita a la viscosidad ni a sus propiedades relacionadas; es bastante general.

Cuando  $c_s > c_u$ , los valores de  $[\eta]$  determinados a T, composición del solvente y  $\beta$  constantes, se comportan de forma "normal" refiriéndonos a soluciones que contienen polímeros neutros. Satisfacen la relación de Mark-Houwink-Sakurada en un intervalo amplio de pesos moleculares:

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

El valor de la viscosidad intrínseca, aún bajo estas condiciones, depende fuertemente de su densidad de carga, al igual que de la concentración de sal; demostrando con ello la influencia de los efectos electrolíticos en el comportamiento viscoso de la macromolécula. En la figura 1.3, se demuestra claramente la influencia de  $c_s$  y del grado de disociación del ácido poliacrílico(PAA)[8].



**Fig. 1.3.** El cambio de la viscosidad intrínseca del PAA respecto al grado de disociación ( $\alpha$ ) en presencia de diferentes concentraciones de NaBr:  
 ◇ 0.5 M ○ 0.1M □ 0.025M △ 0.01M (ref I81)

La dependencia de la viscosidad respecto de la concentración del polielectrolito fue modelada por Fuoss[9], quien sugirió que los datos deberían seguir una relación del tipo

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c_p} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c_p}}, \text{ es decir}$$

$$1 / \eta_{red} = 1 / A + (B / A) \sqrt{c_p}$$

la cual predice que  $(\eta_{sp}/c_p)^{-1}$  es lineal respecto a  $(c_p)^{1/2}$ . Pals y Hermans también discutieron una funcionalidad similar[10]. A pesar de que esta relación parece ser satisfactoria en muchos casos, ha mostrado ser inadecuada si el polión es muy grande[11]. Una complicación adicional surge de que la viscosidad de las soluciones polielectrolíticas tiene una dependencia grande de la rapidez de corte[12,14]. Se cree que esto puede deberse a la formación de acomodos ordenados de los macroiones en el seno de la solución, independientemente de la orientación propia que presentan las macromoléculas flexibles al estar dentro de un patrón de flujo,

### 1.2.3. Presión osmótica de soluciones polielectrolíticas.

Si una solución conteniendo una muestra heterodispersa de polímero no contiene fracciones de bajo peso molecular que puedan permear a la membrana osmótica, puede determinarse el peso molecular promedio en número por osmometría u otros métodos termodinámicos relacionados, en general, si la masa molecular no excede un límite determinado. Si  $c_s \gg c_u$ , la presión osmótica  $\Delta\Pi$  de una solución de un polielectrolito y de una sal de BPM en equilibrio con la solución salina a través de una membrana semipermeable puede expandirse en una serie virial dependiente de la concentración másica del polielectrolito, si esta concentración es relativamente baja (en principio, tan baja como sea posible experimentalmente):

$$\Delta\Pi/RT = M_n^{-1} + A_2c + \dots$$

Aquí  $A_2$  es el segundo coeficiente virial osmótico promedio, el cual depende de la temperatura  $T$ , de la densidad de carga lineal de la macromolécula, y de  $c_s$ . Para condiciones idénticas en lo demás,  $A_2$  disminuye al crecer  $c_s$ . Puede verificarse la exactitud de la determinación osmométrica del peso molecular realizando determinaciones del peso molecular a dos concentraciones de sal distintas, ambas lo suficientemente en exceso con respecto a  $c_u$ ; se obtienen dos diferentes rectas de  $(\Delta\Pi/RT)$  vs  $c$ , las cuales al extrapolar deberían interceptar la misma ordenada al origen, que representa a  $M_n^{-1}$ .

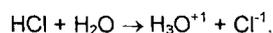
Una dificultad encontrada frecuentemente en la caracterización por osmometría de los polielectrolitos, como también en otros métodos de caracterización, es la determinación exacta de la concentración de polielectrolito en las soluciones usadas. Esto ocurre porque las muestras purificadas de material polimérico secado de manera convencional pueden contener una cantidad no despreciable de agua, y los pesos moleculares aparentes determinados experimentalmente con esas concentraciones serán correspondientemente erróneos. Debido a ello puede requerirse el uso de muestras secadas hasta peso constante, o determinar experimentalmente la cantidad de agua, a menos que se pueda obtener una determinación absoluta de la concentración de polímero usada.

### 1.2.4. Comportamiento ácido o alcalino de los polielectrolitos.

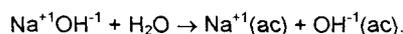
La mayoría de los polímeros, exceptuando a los hidrocarburos totalmente saturados como el polietileno o el polipropileno, tienen sitios funcionales que son donadores de electrones (básicos) o

receptores de electrones (ácidos). De hecho, es debido a las interacciones producidas por estos sitios y a otras interacciones más o menos fuertes como las fuerzas de van der Waals que existe solubilidad de dichos polímeros y también miscibilidad en estado sólido de sus mezclas. Sin embargo, este carácter ácido o alcalino no es tan pronunciado para macromoléculas no iónicas como lo es para soluciones de polielectrolitos, especialmente si son soluciones acuosas. Si bien la fuerza del poliácido o polibase no puede compararse con la de los ácidos o álcalis de bajo peso molecular, dicho carácter ácido o alcalino está directamente relacionado con el grado de disociación, y éste último es determinante en el comportamiento de los macroiones, como ya se ha discutido en secciones anteriores de este capítulo.

Antes de tratar las particularidades de la conducta de los polímeros iónicos, conviene repasar algunos conceptos básicos de la química de soluciones iónicas[13]. Se considera que un ácido es fuerte, como el HCl, si al disolverse en el agua, reacciona por completo con ella, o mejor dicho, se disocia para formar iones hidronio:

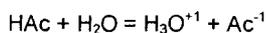


mientras que las bases fuertes, como el NaOH(en estado sólido iónico), se disocian completamente para dar iones de hidroxilo, de acuerdo con la ecuación:



Sin embargo, tanto los ácidos como las bases débiles se ionizan poco y los iones que se forman existen en equilibrio dinámico con el ácido o la base no disociados. Por ello, puede definirse una constante de equilibrio que proporcione el grado de ionización de un ácido o de una base débil, de manera cuantitativa.

Para ejemplificar, considérese a un ácido débil, como el ácido acético, que se representará como HAc. La reacción de disociación en agua es:



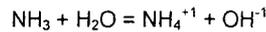
la constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+1}][\text{Ac}^{-1}]}{[\text{HAc}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Puesto que el agua pura tiene un valor muy grande de  $[H_2O]$  (55.5 mol/litro), se considera que la concentración de agua permanece constante. Siendo esto así, en una solución diluida dicha concentración del agua puede incluirse en  $K_c$ , definida por la ecuación anterior, para definir una constante de equilibrio nueva y más conveniente:

$$K_c \times [H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^{+1}][Ac^{-1}]}{[HAc]}$$

$K_a$  es denominada constante de disociación o la constante de ionización para el ácido débil. Al igual que  $K_c$ ,  $K_a$  es sólo dependiente de la temperatura[13]. En el caso de las bases débiles, un buen ejemplo es el del amoníaco, que al disolverse en agua establece el equilibrio siguiente:



la constante de equilibrio para esta reacción es la siguiente:

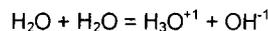
$$K_c = \frac{[NH_4^{+1}][OH^{-1}]}{[NH_3][H_2O]}$$

puesto que la reacción se produce con una amplitud muy pequeña, se consume muy poco  $H_2O$  y su concentración es esencialmente constante. Por ello, se puede definir una nueva constante de equilibrio más conveniente,

$$K_c \times [H_2O] = K_b = \frac{[NH_4^{+1}][OH^{-1}]}{[NH_3]}$$

en donde a  $K_b$  se le denomina constante de disociación o de ionización para la base débil.

Por su parte, el agua muestra características tanto de ácido como de base, cuando reacciona consigo misma para establecer el equilibrio dinámico:



para el cual la expresión de equilibrio (suponiendo que  $[H_2O]$  sea constante) es:

$$K_c \times [H_2O]^2 = K_w = [H_3O^{+1}][OH^{-1}]$$

aquí a  $K_w$  se le conoce como el producto iónico del agua y su valor numérico es de  $1 \times 10^{-14}$ .

Otra simbología útil es la referida a la escala exponencial. El simbolo pX se define como

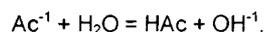
$$pX = - \log [X],$$

es decir, pH, pOH,  $pK_a$  y  $pK_w$  son los logaritmos negativos de la concentración del ión hidronio, de la concentración del ion de oxhidrilo, de la constante de disociación ácida y del producto iónico del agua, respectivamente. Usando la definición de  $pK_w$  se tiene

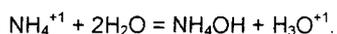
$$pH + pOH = pK_w = 14$$

lo cual define la escala de acidez o alcalinidad para cualquier solución.

Por último, deben considerarse las reacciones de hidrólisis, es decir las producidas por las sales cuyo origen sea la neutralización de un ácido o una base débiles, y en las que generalmente se forma muy poco producto, a no ser que dicho producto sea un electrolito extremadamente débil. Por ejemplo, el acetato de sodio, una sal resultante de la neutralización de un ácido débil con una base fuerte puede hidrolizarse para dar una solución alcalina:



Por otra parte, la hidrólisis de  $NH_4Cl$ , una sal derivada de HCl y  $NH_4OH$ , es decir, una base débil neutralizada con un ácido fuerte produce un incremento en la acidez de la solución:



Puesto que estas reacciones no son irreversibles, también existe una constante de equilibrio  $K_c$  y su correspondiente constante de hidrólisis  $K_h$  :

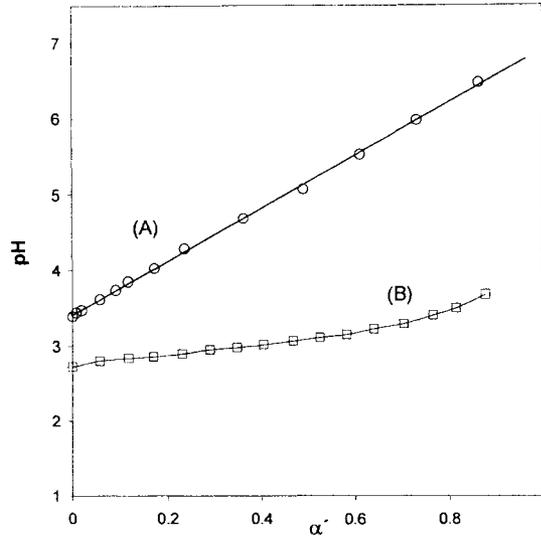
$$K_h = K_c \times [H_2O]^2$$

Lo anterior explica la creciente acidez de las soluciones de sales cuando la base de la que provienen es cada vez más débil; y viceversa, conforme el ácido que da origen una sal soluble es menos fuerte, las soluciones de tales sales son cada vez más alcalinas, siempre y cuando el único compuesto adicionado en la preparación de tales soluciones sea la sal en cuestión.

La influencia de las propiedades electroquímicas de los grupos electrolíticos de una cadena macromolecular puede observarse en las curvas de titulación de ácidos débiles como el PAA. La titulación de los ácidos débiles correspondientes de BPM da curvas de titulación de pH contra el grado de neutralización  $\alpha'$  las que están caracterizadas por una región amortiguadora alrededor de  $\alpha' = 0.5$ , donde el pH de la solución tiene un valor cercano a  $pK_0$ , la constante de disociación del ácido. Estas curvas satisfacen la relación:

$$pH = pK_0 + \log(\alpha/1 - \alpha) + F(I),$$

donde  $F(I)$  usualmente es un pequeño término de corrección que depende de la fuerza iónica  $I$  de la solución y  $\alpha$  es el grado de disociación, el cual es igual a  $\alpha'$  si las correcciones por hidrólisis o autodisociación son despreciables. En cambio, la titulación de PAA muestra la ausencia de una región amortiguadora y un incremento monótono del pH medido con  $\alpha$  o  $\alpha'$  -figura 1.4-. Más aún, el comportamiento de titulación es bastante sensible a la concentración de sal inerte adicionada.



**Fig. 1.4.** Curva de titulación (pH vs. grado de neutralización  $\alpha'$ ) de un poliacido débil y otro fuerte por medio de NaOH. (A): Ácido poliacrílico  $c_p = 5.5 \times 10^{-3}$ , (B): ácido poliestirensulfónico  $c_p = 8.5 \times 10^{-3}$ . Las unidades son mol/dm<sup>3</sup> y la solución es 0.1 N NaCl[2].

Una forma útil de demostrar la diferencia en el comportamiento de titulación entre un ácido débil ordinario y un poliacido débil es determinar la dependencia del logaritmo de la constante de disociación aparente  $K$ , definida por la ecuación:

$$pK = \text{pH} - \log(\alpha/1 - \alpha)$$

sobre el grado de disociación. En el caso de un ácido débil de BPM,  $pK$  se incrementa sólo muy ligeramente sobre un amplio rango de valores de  $\alpha$  y permanece cercano a  $pK_0$ . En el caso del PAA, el valor de  $pK$  se incrementa continuamente con  $\alpha$ .

## Referencias.

1. Salamone, J.C. and Rice, W.C. in *Encyc. of Polym. Sc. & Eng.* (Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G. and Menges, G. editors) "Polyampholytes", 1988, Wiley & Sons, New York, 514.
2. Mandel, M. in *op.cit.* "Polyelectrolytes", 739.
3. Staudinger, H.; *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*, 1932, Springer, Berlin.
4. Morawetz, H.; *Macromolecules in Solution* in High Polymers Series (Mark, H, Marvel, C.S. and Melville, H.W., editors)- vol. 21, 1975, Wiley Intersc. Pub, New York, pp. 344-348.
5. Tanford, C.; *Physical Chemistry of Macromolecules*, 1961, Wiley and Sons, New York.
6. Oth, A. and Doty, P.; *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, pp. 43.
7. Noda, N., Tsuge, T. And Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 710.
8. Fuoss, R. M.; *Disc. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 125.
9. Fuoss, R. M.; *J. Polym Sci.*, 1948, **3**, 603.
10. Pals, D. T. F. and Hermans, *Rec. Trav. Chim.*, 1952, **71**, 433.
11. Alexander, P. and Hitch, S. F.; *Biochim. Biophys. Acta*, 1952, **9**, 229.
12. Eisenberg, H.; *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 579.
13. Ander, P. y Sonessa, A. J.; *Principios de Química*, 1989, Limusa, México, D.F.
14. Yamanaka, J. *et al*, *J. Am. Chem Soc.*, 1990, **112**, 587.
15. Oosawa, F., *Polyelectrolytes*, 1970, Marcel Dekker Inc., New York.
16. Fixman, M., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4995.
17. Mandel, M., *Eur. Polym. J.*, 1983, **19**, 911.

## **Capítulo 2**

### ***Las arcillas expandibles***

## 2.1. Generalidades sobre arcillas.

Todas las arcillas son minerales residuales, el resultado de mucho tiempo de exposición a la intemperie de feldespatos y de otras rocas que no contienen feldespatos pero que se vuelven plásticas al hidratarse. El análisis químico de las arcillas muestra que esencialmente son sílica, alúmina, y agua asociadas a cantidades diversas de hierro, álcalis, y metales alcalino-térreos.

La estructura cristalina de los minerales arcillosos consiste de capas de silicatos, que a su vez están formadas por láminas de sílice tetrahédrico  $[\text{SiO}_4]$  y láminas de arreglos octaédricos  $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ , donde Me : Metal[1].

La unidad básica de los silicatos es un tetraedro de silicio -fig. 2.1(a) -, el cual está compuesto por un átomo central de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) y cuatro átomos de oxígeno o grupos hidroxilos equidistantes de éste. Las fuerzas que unen entre sí a estos átomos se reparten en enlaces iónicos y covalentes; mediante dicho arreglo el oxígeno sólo tiene siete electrones en lugar de ocho disponibles en su capa externa. Para balancear esta diferencia se aceptan iones positivos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Li}^+$ . En el caso de que se formen iones  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , en el cual cada oxígeno puede compartir un par de electrones con un segundo silicio, se forman grupos con número de coordinación igual a cuatro. El tetraedro individual está conectado con tetraedros adyacentes compartiendo tres esquinas (los tres oxígenos basales) constituyendo una red hexagonal – figura 2.1(b) -. La cuarta esquina del tetraedro apunta en dirección normal a la hoja. Este oxígeno (oxígeno apical) forma parte de la hoja tetraédrica.

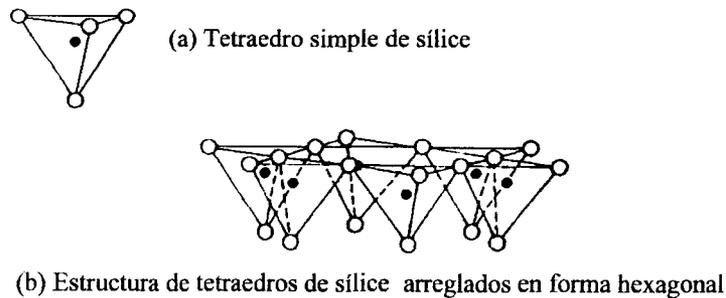
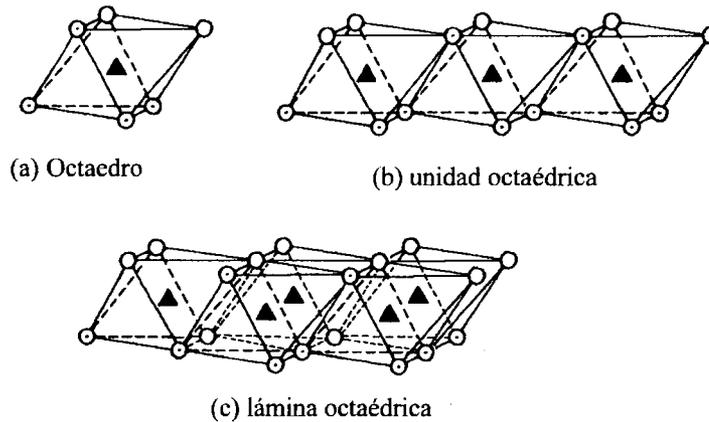


Fig. 2.1

Las hojas octaédricas contienen cationes de tamaño mediano en su centro (usualmente Al, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y oxígeno en sus seis vértices. El octaedro individual – *figura 2.2(a)* – está unido lateralmente con un octaedro vecino y verticalmente con un tetraedro compartiendo átomos de oxígeno.

La unidad estructural más pequeña de la hoja octaédrica contiene tres octaedros – *figura 2.2(b)* -. Si los tres octaedros tienen cationes octaédricos en sus centros (iones bivalentes como Mg<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup>), la hoja es llamada trioctaédrica, si sólo dos octaedros están ocupados y uno está vacante (iones trivalentes como Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup>), la hoja es llamada dioctaédrica.



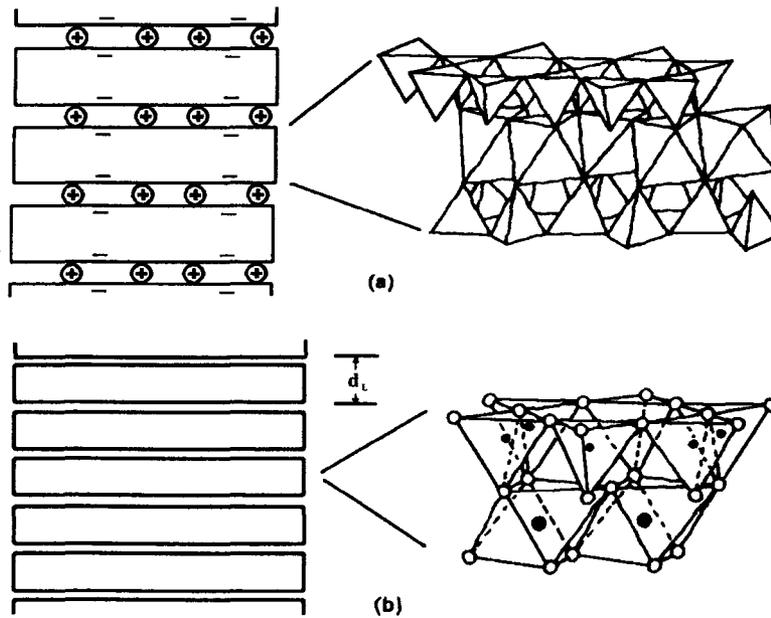
**Fig. 2.2**

La estructura resultante del ensamble de láminas tetraédricas y octaédricas se llama capa, pudiendo ser del tipo 2:1 -dos láminas tetraédricas y una octaédrica- o del tipo 1:1 -una lámina tetraédrica y otra octaédrica- (tabla 2.1).

En los minerales de tipo 2:1 (*figura 2.3a*), las capas de silicato consisten de una lámina octaédrica central emparedada entre dos láminas tetraédricas, de forma tal que los iones oxígeno de la lámina [Me(O, OH)<sub>6</sub>] también pertenecen a las láminas tetraédricas. Cationes comunes son Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup>. Los minerales con Me = Al<sup>3+</sup> o Fe<sup>3+</sup> son clasificados como dioctaédricos, mientras aquellos con Me = Al<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup> como trioctaédricos

**Tabla 2.1. Minerales arcillosos[2]**

TIPO DE CAPA	GRUPO MINERAL	SUBGRUPO MINERAL	ESPECIES MINERALES	HINCHAMIENTO INTRACRISTALINO
1:1	Serpentina-caolinita	Caolines	Caolinita	Nulo
2:1	Talco-pirofilita	Talcos	Talco	Nulo
		Pirofilitas	Pirofilita	Nulo
	Esmectitas	Saponitas	Saponita, hectorita	Máximo
		Montmorillonitas	Montmorillonita, beidelita	Máximo
	Vermiculitas		Vermiculita	Mediano
Micas	Ilitas	Moscovita, biotita	Pequeño, y sólo después de intercambiar cationes potasio	



Estructuras cristalinas de (a): arcillas tipo 2:1 : micas, vermiculitas, esmectitas; (b) arcillas tipo 1:1 : caolinita.  $d_c$  es el espaciamiento entre capas.

**Fig. 2.3**

La unidad estructural contiene dos "unidades químicas"  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  o  $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ , cuya fórmula química general puede escribirse como:

Dioctaédrica:  $\{\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\}$  – pirofilitas

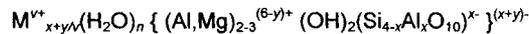
Trioctaédrica:  $\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\}$  – talcos.

Las capas tanto en el talco como en la pirofilita son electrostáticamente neutras.

Una gran variedad de minerales resultan de sustituciones isomórficas y de cargas negativas de las capas. Las cargas de las capas surgen de alguna combinación de cuatro mecanismos:

- (1) sustitución de  $\text{Me}^{3+}$  (frecuentemente  $\text{Al}^{3+}$ ) en lugar de  $\text{Si}^{4+}$  en las láminas tetraédricas.
- (2) sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Me}^{2+}$  (frecuentemente  $\text{Mg}^{2+}$ ) en la lámina octaédrica (en hectorita y en la laponita sintética:  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ )
- (3) existencia de lugares sin ocupar en sitios octaédricos.
- (4) existencia de defectos de protón ( $\text{O}^{2-}$  en lugar del ión  $\text{OH}^-$ ).

Despreciando los defectos de protón, la fórmula general[2] es:



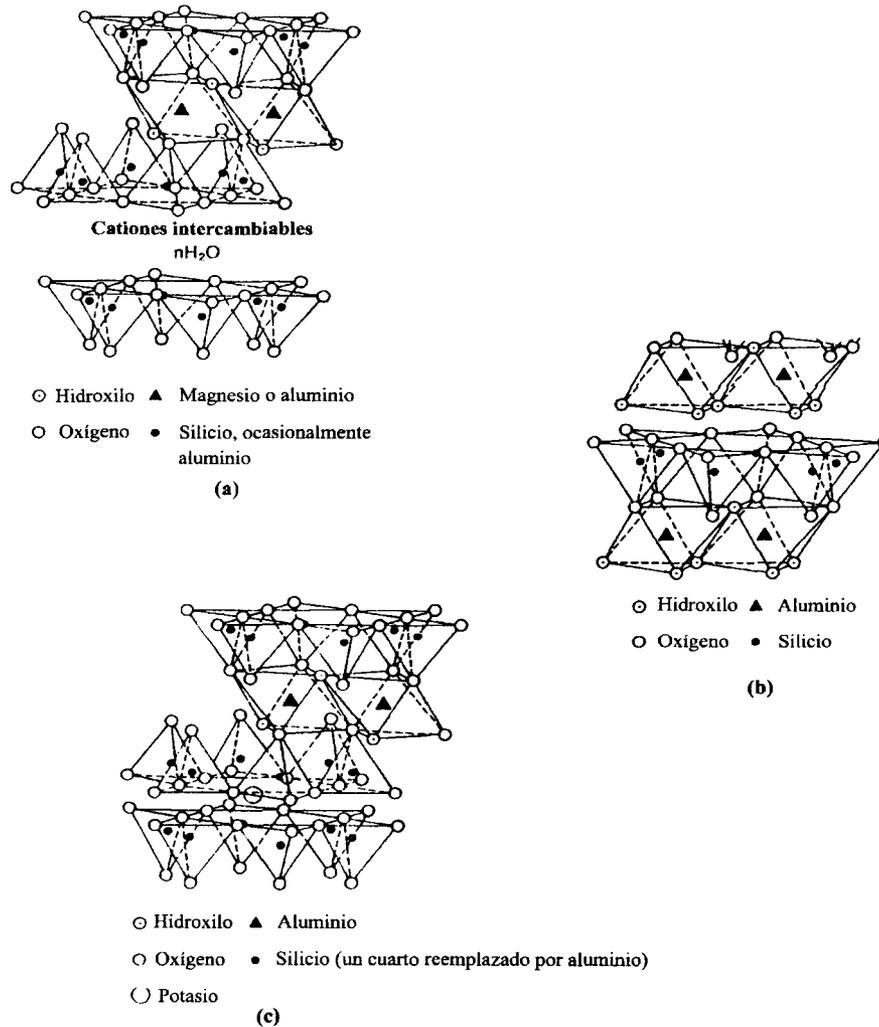
donde  $(x + y) = \xi$  es la carga de la capa o planar (en  $\text{eq}/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ ). Los cationes intercapa  $\text{M}^+$  balancean las cargas planares y son intercambiables por otros cationes. También, comúnmente se retienen moléculas de aguas entre las capas de vermiculitas y esmectitas.

Además de los arcillas tipo capa 2:1 existe el grupo de los silicatos tipo capa 1:1 (grupo serpentinas-caolines). Las láminas de silicatos consisten de una hoja tetraédrica y una octaédrica (fig. 2.3b). Las composiciones idealizadas son

Dioctaédricas	$\{\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5\}$	minerales caoliníticos
Trioctaédricas	$\{\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5\}$	minerales serpentínicos.

Las capas no tienen carga y sólo pueden hallarse pequeñas cantidades de cationes como defectos entre las capas. La cohesión entre las capas se origina principalmente a partir de enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de van der Waals.

De todo lo anteriormente expuesto, puede entenderse porqué no todas las arcillas presentan el fenómeno de hinchamiento. En primer lugar, las capas 1:1 se encuentran unidas por fuerzas de naturaleza no iónica, que no son afectadas por fuerzas de solvatación, ni tampoco por fuerzas hidrodinámicas o iónicas. De ello se desprendería que las arcillas formadas por capas 2:1 deberían presentar un gran hinchamiento intracristalino. Esto sólo es cierto para las arcillas que tienen cationes intercampa fácilmente intercambiables, como la montmorillonita –fig. 2.4(a)- . En el caso de los



**Fig. 2.4**

minerales pirofiliticos, al ser eléctricamente neutras las capas, no existen fuerzas iónicas entre las superficies que puedan afectar su espaciamento (*figura 2.4(b)*), mientras que en el caso de las illitas, el catión potasio se encuentra demasiado unido a las cargas interlaminares para ser desplazado fácilmente por algún otro catión o molécula (*fig. 2.4(c)*).

## **2.2. Particularidades de las esmectitas.**

### **2.2.1. Lutitas y esmectitas.**

Las lutitas (también llamadas "shales" en Inglés) son los estratos minerales que comúnmente contienen mayor cantidad de arcillas expandibles. Las lutitas están constituidas principalmente por cuatro tipos de arcillas: esmectitas (generalmente montmorillonita), illitas, caolinitas y clorita. La estructura y comportamiento de las illitas y los caolines ya se discutió en líneas anteriores. La clorita tiene también una estructura 2:1, y se caracteriza porque las láminas están unidas con hojas de brucita ( $MgOH_2$ ) y además por el reemplazo de silicio por aluminio en las hojas tetraédricas.

La montmorillonita tiene las cualidades más distintivas, particularmente el cambio en el espaciamento de la estructura cristalina que resulta de añadir agua. Estudios de rayos X han mostrado que el espaciamento cristalino en la dirección del eje Z puede cambiar desde 9.6 Å hasta 21.4 Å cuando el contenido de humedad varía de 0 a 30%.

Por años se creyó que la montmorillonita tenía la misma fórmula química que la pirofilita. Sin embargo, análisis químicos precisos mostraron consistentemente que con la molécula de montmorillonita estaban asociados cationes de calcio o de magnesio. Las conclusiones fueron que la única diferencia química entre la pirofilita y la montmorillonita era la presencia de magnesio en el último mineral, y que este catión era el responsable de las cualidades únicas de la montmorillonita como arcilla hidratable y de fácil dispersión en el agua. Lo que aparentemente ocurre es que un átomo de magnesio teniendo una valencia de 2+ sustituye a un átomo de aluminio de valencia 3+, lo que crea un desbalance eléctrico que resulta en un exceso de cargas negativas. Esta carga negativa es satisfecha entonces por un ión de valencia única que, dependiendo del ambiente mineral circundante, puede ser sodio o la mitad de un átomo de calcio divalente. Los átomos de sodio o de calcio ubicados en la superficies externas de las láminas de silicatos representan una base intercambiable y convierten a un mineral arcilloso eléctricamente balanceado e inerte en uno con propiedades eléctricas y de hidratación notables. Si bien estas propiedades son perjudiciales cuando

la esmectita está ubicada en la pared del pozo, en la preparación de fluidos de perforación que contienen bentonita, se busca que ésta presente tales propiedades en un grado elevado.

Como se verá en el capítulo 3, estas arcillas se vuelven componentes de los fluidos de perforación de dos formas: aquellas que se adicionan en la superficie y aquellas que se obtienen de las formaciones perforadas. Diversos tipos de arcillas –mayormente bentonita Wyoming- se adicionan al agua para obtener propiedades deseadas de viscosidad y de reducción de pérdidas del fluido de perforación. Las arcillas obtenidas de formaciones que se están perforando pueden ser mezclas de bentonita, caolinita e illita. Estas arcillas suelen ser de inferior calidad a la bentonita comercial en las propiedades buscadas para los lodos, y afectan de manera adversa a la velocidad de perforación. Por esta razón se intenta eliminar o disminuir sus efectos. Debe entenderse que las bentonitas son minerales que tienen un contenido muy elevado de esmectitas, muchas veces superior al de las lutitas.

### **2.2.2. Estructura, tamaño y forma de las esmectitas.**

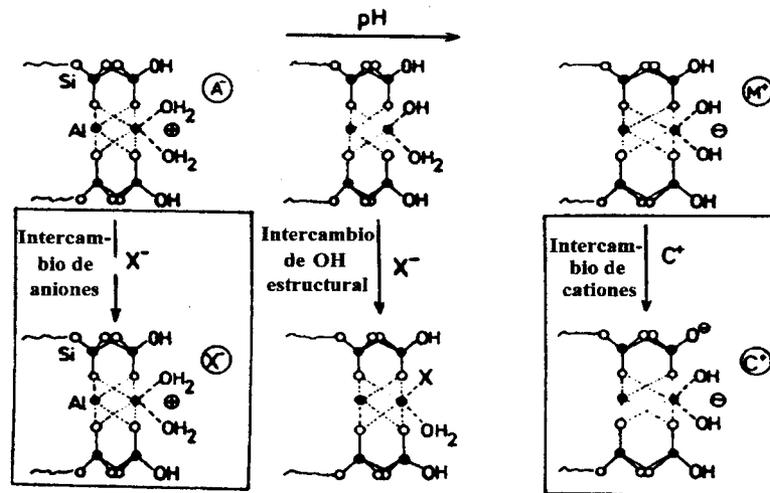
En vista de que los minerales arcillosos más hidratables son las esmectitas, la mayoría de los estudios se han enfocado en ellas. Las variadas propiedades de las esmectitas son causadas, al menos parcialmente, por sus diferentes orígenes e historia.

La principal arcilla presente en las bentonitas es la montmorillonita (típicamente 20-95%). Juntos están el cuarzo (algunas veces la cristobalita), micas, cloritas, feldespatos, carbonatos (incluyendo calcita, dolomita y siderita) y pequeñas cantidades de minerales de capas mixtas, óxidos de hierro y materiales orgánicos. Unas pocas bentonitas contienen un pequeño porcentaje de caolinita. Los óxidos de hierro y materiales orgánicos pueden removerse por reacciones químicas y los carbonatos pueden descomponerse con ácidos diluidos. Puesto que no puede lograrse una separación completa de las esmectitas de todos los otros minerales adjuntos, una bentonita se fracciona usualmente por medio de técnicas de sedimentación. La fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  contiene frecuentemente esmectita pura y sólo una pequeña cantidad de impurezas.

Las microfotografías electrónicas de las esmectitas generalmente muestran láminas onduladas muy delgadas; las partículas individuales son escasamente distinguibles, así que no pueden obtenerse dimensiones confiables de los cristales individuales a partir de microfotografías. Los experimentos de sedimentación ofrecen diámetros equivalentes de Stokes que no representan la verdaderas dimensiones del cristal.

La carga superficial  $\xi$  de las esmectitas es de alrededor de  $0.3 \text{ eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ . Las capas que forman un cristal no poseen exactamente ni la misma densidad de carga, ni la misma distribución de densidad de carga[3]. Fácilmente puede imaginarse que el grado y tipo de sustituciones y defectos varían como resultado del origen natural. También es probable la existencia de variaciones dentro de las capas, por ejemplo del centro a los bordes, o áreas donde densidades de carga elevadas pueden alternar con partes de baja carga. Un caso extremo ocurre con capas de silicato que tienen distribuciones de densidades de carga de asimetría pronunciada. La rectorita y los minerales de tipo rectorita están formados por capas que exhiben diferentes densidades de carga en ambos lados[4].

En los bordes cristalinos, se atenúa la acumulación de cargas por la absorción de protones por los iones  $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$  (fig. 2.5). Por lo general la compensación no es completa, por lo que cationes o aniones, como contraiones, balancean las cargas en los bordes. En solución, las cargas de los bordes dependen del pH. A  $\text{pH} < \text{pzc}$  (punto de carga cero) un exceso de protones carga los bordes positivamente; cuando  $\text{pH} > \text{pzc}$  los bordes obtienen carga negativa. El pzc de las superficies esmectíticas probablemente está entre pH 4 y 5. Las cargas de las aristas dependientes del pH provocan una capacidad de intercambio catiónico adicional –intercambio aniónico a  $\text{pH} < \text{pzc}$ , intercambio catiónico a  $\text{pH} > \text{pzc}$ . El intercambio de grupos OH estructurales parece promoverse a valores de pH cercanos al pzc.



Reacciones en los bordes de las capas arcillosas

Figura 2.5

La interacción de cargas de borde positivas con cargas superficiales negativas favorece la agregación de las placas arcillosas. Estos agregados forman estructuras gelatinosas que tienen influencia decisiva en las propiedades reológicas[5,6].

### **2.3. Reactividad de las esmectitas.**

#### **2.3.1. Reacciones intracristalinas.**

Los compuestos mejor conocidos entre las estructuras laminares con reactividad intracristalina son los minerales tipo capa 2:1. Niobatos, titanatos, molibdatos, uranatos y fosfatos pueden mencionarse como estructuras laminares reactivas de diferente naturaleza química [7-9]. Sus espacios intercapa son accesibles a iones o a moléculas neutras. El espaciamiento (espaciamiento basal,  $d_L$ , fig. 2.3) entre las capas es variable y sigue los cambios de la estructura intercapas. Puede obtenerse fácilmente a partir de los valores de  $d$  de las reflexiones basales que generalmente son distinguibles en los patrones de rayos X de muestras pulverulentas.

El listado que aparece especificado a continuación no implica que un compuesto laminar particular participe en todos los tipos de reacción. La reactividad de las arcillas 2:1 es muy variable. Las micas sólo permiten reacciones intracristalinas restringidas, mientras que las esmectitas son altamente reactivas hacia todo tipo de reactivos.

Las reacciones intracristalinas pueden clasificarse como sigue:

- (1) Intercambio de los cationes intercapa por cationes inorgánicos y orgánicos.
- (2) Hidratación o solvatación reversibles de los espacios intercapas.
- (3) Desplazamiento de moléculas intercapa (agua, moléculas orgánicas neutras) por otros compuestos neutros.
- (4) Complejamiento de los cationes intercapas.
- (5) Cambios conformacionales de iones o moléculas intercapas.
- (6) Reacciones redox.

Las reacciones intracristalinas de compuestos laminares neutros (arcillas tipo capa 1:1) son menos variadas. Incluyen

- (7) Intercalado de moléculas neutras.

(8) Reacciones de desplazamiento.

### 2.3.2. Intercambio de cationes.

Las esmectitas y las vermiculitas intercambian fácilmente sus cationes interlaminares (en muestras naturales éstos son comúnmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ ). Entre los iones inorgánicos, la preferencia entre los iones sodio y potasio se incrementa con la carga planar y es particularmente fuerte para vermiculitas y micas altamente cargadas. Los iones de potasio están tan fuertemente ligados entre las capas de mica que son desplazadas las películas de hidratación, y el intercambio de cationes requiere de condiciones especiales. Esta fijación de los iones potasio se explica por un ajuste óptimo dentro de los hexágonos de los átomos de oxígeno.

Las esmectitas se unen con una gran variedad de cationes orgánicos. El espaciamiento basal, después de un secado apropiado, es determinado por las dimensiones de los cationes y es prácticamente independiente de la densidad de empacamiento, en tanto los cationes se acomodan en monocapas. Si se excede la capacidad monocapa y se forman bicapas, el espaciamiento interlaminar se incrementa en aproximadamente el diámetro del catión. Frecuentemente se observan espaciamientos intermedios por dos razones particulares:

- (1) los cationes retienen un alto grado de flexibilidad en el espacio entre capas (la orientación o la conformación pueden cambiar con la densidad de empacamiento), y
- (2) el número de cationes entre capas varía aleatoriamente (con ciertos límites) al pasar de un espacio intercapa al siguiente espacio intercapa.

Como consecuencia de la distribución de carga heterogénea, para las esmectitas predomina el efecto de la aleatoriedad de la distribución de densidad catiónica. Una variación regular de la densidad de cationes intercapas puede llevar a superestructuras con espaciamientos bastante agrandados.

**La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)**, normalmente medida en meq/100 g) está relacionada a la carga de la capa, o carga planar,  $\xi$ . Para la mayoría de las esmectitas el peso molecular de la unidad fórmula es

$$360 + \xi \cdot \text{MM}_{\text{cation}} = 372 \text{ g/mol}$$

para  $\xi = 0.3$  e iones de calcio (masa molecular  $\text{MM}_{\text{cation}} = 40 \text{ g/mol}$ ). Entonces

$$CIC = \frac{\xi \times 1000}{372} \times 100 = 269\xi(\text{meq / 100g})$$

Una esmectita con  $\xi = 0.3$  (eq/ (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) tiene una capacidad de intercambio catiónico interlaminaar de 81 meq/100 g. La C.I.C. generalmente es mayor porque los cationes en las aristas cristalinas contribuyen a la C.I.C. Para muchas esmectitas la C.I.C. intercapas es aproximadamente el 80% de la C.I.C. total (medida a un valor de pH cercano a 6)[10].

Las arcillas 2:1 altamente cargadas (ilitas, micas) no intercambian sus cationes interlaminares (tabla 1); en lugar de eso, la C.I.C. observada resulta de cationes superficiales externos. Con cationes orgánicos puede lograrse un intercambio completo pero se requieren tiempos de reacción muy largos, p. ej. , hasta varios meses para micas.

### 2.3.3. Hidratación interlaminaar.

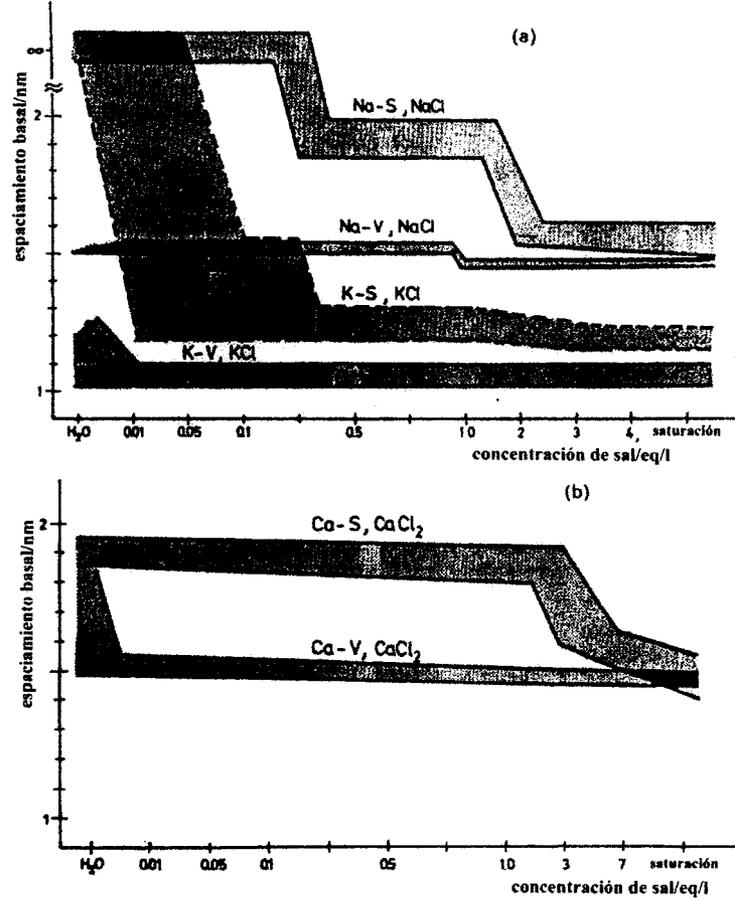
El espacio entre capas de esmectitas y vermiculitas contiene cantidades variables de agua, dependiendo de la humedad relativa o de la concentración salina en soluciones iónicas. La fuerza impulsora para el incremento de agua es la hidratación de los cationes interlaminares. Moléculas de agua no coordinadas entre los cationes hidratados completan el llenado de los espacios intercapas.

Se ha obtenido mucha información respecto a la estructura entre capas recientemente, incluyendo la coordinación del agua alrededor de los cationes, posiciones de los cationes interlaminares y su movilidad[11-18]. Las propiedades del agua interlaminaar difieren de las propiedades del agua en un medio continuo. Una diferencia particular es que se incrementa la acidez del agua interlaminaar[19,20].

El estado de hidratación se expresa comúnmente como el número de capas acuosas, i.e., uno, dos o cuatro correspondientes a los espaciamientos aproximados de 1.2, 1.5 y 2.0 nm, respectivamente. Sin embargo, éstas no deben ser consideradas como capas fuertemente organizadas. El grado y tipo de hidratación, las posiciones de los cationes, las densidades catiónicas, la orientación de las moléculas de agua sobre la superficie silicatosa y la densidad de empacamiento del agua son afectados por el tipo de cationes de la esmectita, la carga laminaar, y la distribución de

carga laminar. Los estados de hidratación adscritos a una, dos y cuatro capas acuosas pueden por lo tanto encontrarse dentro de espacios de 1.2 - 1.3 nm, 1.5 - 1.6 nm y 1.9 - 2.0 nm, respectivamente.

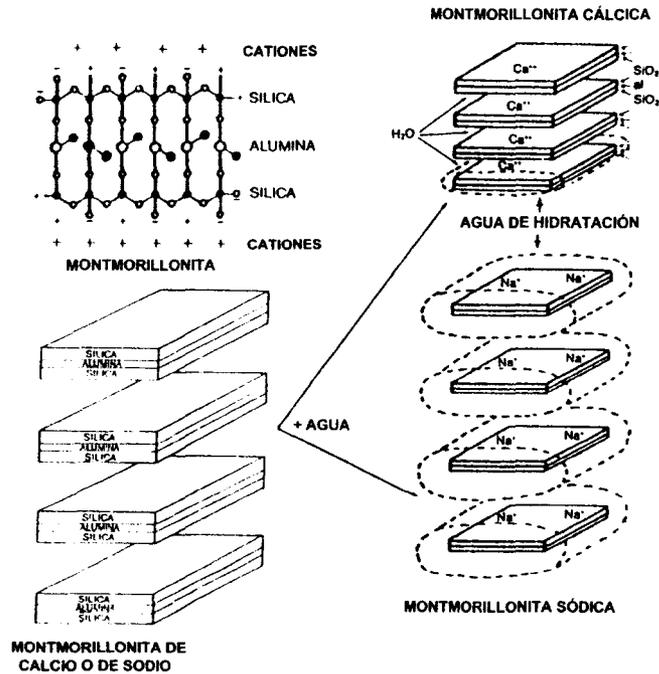
Los distintos estados de hidratación se obtienen variando la presión de vapor de agua o sumergiendo la esmectita en soluciones salinas. Los espaciamientos entre las placas - figura 2.6-



Espaciamientos basales de esmectitas (S) y vermiculitas (V) en contacto con soluciones acuosas de sal (datos de alrededor de 25 distintas esmectitas y de alrededor de 5 distintas vermiculitas ) [21].

Figura 2.6

son producidos por una distribución aleatoria de los espacios intercapa en diferentes estados de hidratación, los cuales surgen originados principalmente como consecuencia de heterogeneidades de carga[21]. Son evidentes los diferentes estados de hidratación de las esmectitas sódicas y cálcicas – figura 2.7 [22]-, y se ha demostrado claramente el comportamiento particular de los iones potasio. Aún a bajas concentraciones de sal potásica, el espaciamiento puede reducirse a 1.1 – 1.3 nm. Vermiculitas potásicas más cargadas colapsan hasta 1.0 – 1.1 nm a concentraciones de KCl tan bajas como 0.01 M o menores.



**Figura 2.7. Hidratación de montmorillonita de calcio y de sodio [22].**

Debe dirigirse atención particular al comportamiento de las esmectitas sódicas, potásicas y líticas en agua o soluciones salinas diluidas. A “hinchamiento indefinido” ( $d_L \rightarrow \infty$ ), los espaciamientos exceden 2 nm. Las reflexiones basales en el patrón de rayos X están muy ensanchadas o completamente ausentes, y no puede medirse ningún espaciamiento intercapa regular. De acuerdo con Norrish[23], el espaciamiento de la montmorillonita sódica se incrementa

linealmente con  $1/c^{1/2}$  ( $c$  : concentración de la sal). Este “espaciamiento” ciertamente no es un espaciamiento verdadero sino un valor promedio. El estado de “hinchamiento indefinido” puede describirse como una dispersión de láminas de arcilla desintegradas dentro de agregados muy delgados consistentes de pocas, y a veces sólo una, capas silicatadas. El grado de dispersión es sensiblemente dependiente de las condiciones experimentales. Los cationes interlaminares no residen ya en la superficie silicatada, sino se distribuyen en capas iónicas difusas alrededor del agregado. El sistema es una dispersión coloidal y debe describirse por la teoría de la estabilidad coloidal[24-29].

En presencia de cantidades limitadas de agua se forman geles físicos, que consisten de estructuras formadas por aniones silicatados macromoleculares. Los geles contienen capas de silicato aisladas –usualmente alrededor de 20 a 30%- y agregados formados por varias capas (p.ej., cinco capas para una montmorillonita sódica de Wyoming), dependiendo del catión intercapa y del tipo de esmectita[18,30].

#### **2.3.4. Solvatación interlaminar.**

Al igual que las moléculas de agua, moléculas orgánicas polares neutras (es decir, sin iones) pueden solvatar a los cationes interlaminares. En principio, el modelo estructural es el mismo: cationes solvatados y moléculas de solvente entre las capas de solvatación. La magnitud de la solvatación depende de la densidad del catión, el tipo de esmectita y la fuerza de la estructura líquida.

Los líquidos polares exhiben estructuras líquidas distintas con interacciones intermoleculares fuertes. Las fuerzas intermoleculares tienen que competir con las fuerzas de solvatación de los cationes y con el campo resultante de las cargas superficiales. Las fuerzas de solvatación y la “tendencia autopreservativa” del líquido promueven capas de solvatación extensas. Un ejemplo ilustrativo es el proporcionado por Annabi-Bergaya *et al.*[31]. Las moléculas de metanol en estado sólido están asociadas en cadenas en forma de zig-zag. Se supone que en el metanol líquido existen agrupamientos similares. Esta clase de asociación subsiste sobre la superficie de la esmectita-Li<sup>+</sup>, pero se deshace totalmente en superficies de esmectita-Ca<sup>+2</sup> por el fuerte campo eléctrico de los iones Ca<sup>2+</sup>.

Una pregunta relacionada con la solvatación interlaminar es la ubicación de los cationes intercapas. Los cationes pueden residir en la superficie silicatada, con algunos de sus sitios de coordinación ocupados por iones de oxígeno superficiales, o pueden estar totalmente rodeados por

moléculas de solvente. Los resultados de mediciones de resonancia electrónica de espín[32] apoyan el último concepto de solvatación intercapa. Para interacciones fuertes catión-solvente los cationes están completamente solvatados; de otra forma permanecen unidos a la superficie.

### **2.3.5. Reacciones de desplazamiento.**

Las esmectitas y vermiculitas solvatadas se preparan frecuentemente a partir de muestras secadas al aire, siendo un recurso el tratamiento con etilenglicol y glicerol. Esta reacción es usada ampliamente para identificar esmectitas y vermiculitas[1,33]. Las moléculas de solvente, usualmente presentes en exceso, tienen que desplazar moléculas de agua de los cationes intercapas. Con solventes “débiles”, algunas moléculas de agua pueden permanecer coordinadas con los cationes y no se logra una sustitución completa del agua interlaminar por los líquidos orgánicos[32].

Pueden introducirse líquidos incapaces de desplazar al agua de solvatación, p. ej. nitrilos, exponiendo las muestras secas al líquido o a su vapor. El número de estos líquidos es limitado porque muchas veces la apertura de los espacios intercapas está cinéticamente impedida.

### **2.3.6. Formación de complejos.**

Como en el caso de un catión dentro de una solución, el solvatación o hidratación de un catión interlaminar puede considerarse también como la formación de un complejo. Puede encontrarse fácilmente una diferencia entre cationes hidratados o solvatados y la formación de verdaderos compuestos complejos. En el caso de complejos catiónicos verdaderos todas las moléculas intercapas están coordinadas con los cationes, mientras que en regiones interlaminares solvatadas se presentan moléculas de solvente entre los cationes solvatados. Debería notarse que el término “complejo” es usado indiscriminadamente (“complejos” glicólicos, “complejos” de alcanoles) y que no forzosamente implica la formación de un verdadero compuesto complejo.

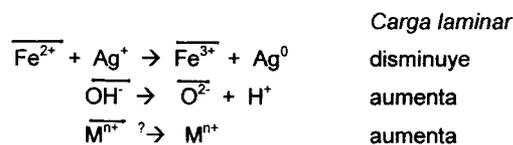
El primer complejo interlaminar verdadero fue preparado por Weiss y Hofmann[34], quienes hicieron reaccionar batavita- $Ni^{2+}$  con diacetil dioxima para formar un complejo de  $Ni^{2+}$  interlaminar. Recientemente, varios tipos de complejos se han vuelto de interés para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, se han propuesto sistemas interfaciales para la ruptura fotosensible del agua. Se encontró un sistema coloidal complejo que contenía esmectitas coloidalmente dispersas con complejos bipyridínicos-  $Ru(II)$ . Se ha enfatizado particularmente la importancia de la arquitectura del sistema para la transferencia fotoinducida de electrones y para reacciones catalíticas[35].

En la búsqueda de catalizadores heterogéneos selectivos, se desarrollaron complejos interlaminares rodio-fosfónicos, los cuales, por ejemplo, catalizaron la hidrogenación de olefinas terminales[36,37]. Otros nuevos catalizadores de arcillas intercaladas son arcillas pilareadas en las cuales los aniones de silicatos macromoleculares están separados por pilares de iones  $Al^{3+}$  policondensados o cationes de hidroxizirconio. Pilares de otros materiales inorgánicos se obtienen por hidrólisis de cationes de silicio o de acetilacetato de hierro, o de cationes cúmulo-halógeno, como  $Nb_6Cl_{12}^{2+}$  o  $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ , que se hidrolizan en los óxidos respectivos[37-39].

### 2.3.7. Reacciones adicionales.

El cambio conformacional de moléculas intercaladas mejor conocido es la isomerización rotacional de compuestos de cadena larga.

Muchas reacciones redox proceden por transferencia de electrones entre especies intercapas e iones de  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  estructurales. Iones  $Fe^{2+}$  octaédricos en micas oxidan iones de  $Ag^+$  que penetran desde una solución de  $AgNO_3$  en las intercapas expandidas de las micas (moscovita y flogopita, en la forma de  $Ba^{2+}$ )[40]. La plata metálica, al estar coloidalmente dispersa, desarrolla un color azul intenso. La pérdida de cargas laminares negativas se balancea parcialmente por la desprotonación de iones hidroxilo estructurales y probablemente por desalojo de cationes octaédricos; en las siguientes ecuaciones descriptivas se indican los iones estructurales por medio de una barra:



Las reacciones de arcillas coloreadas son controladas frecuentemente por transferencia de electrones. La reacción colorida de benzidina con silicatos laminares es el sistema más ampliamente estudiado y puede servir como ejemplo para tales reacciones. Este campo ha sido explorado por Theng[41].

## Referencias.

1. Brindley, G.W. and Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, 1990, Mineralogical Society, London.
2. Lagaly, G. in *Developments in Ionic Polymers –2*. (Wilson, A.D. and Prosser, H.J. editors); 1986, Elsevier Appl. Sc. Publ., London; pp. 81.
3. Lagaly, G. and Weiss, A.; *Proc. Internat. Clay Conf. Mexico 1975*, (S. W. Bailey Ed.) 1976, Applied Publishing, Wilmette, Ill., U.S.A., pp. 157.
4. Lagaly, G.; *Clays Clay Min.*, 1979, **27**, pp 1.
5. van Olphen, H.; *Clay Colloid Chemistry*, 1977, J. Wiley and Sons, New York.
6. Lagaly, G.; in *Zum Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, (W.-M. Kulicke, Ed.), 1986, Hüthig u. Wepf Verlag, Basel-Heidelberg-New York, pp. 147.
7. Beneke, K. and Lagaly, G.; *Z. Naturforsch.*, 1978, **33b**, 564; *Am. Min.*, 1981, **66**, 432; *Clay Min.*, 1982, **17**, pp 175.
8. Lagaly, G.; *Naturwiss.*, 1981, **68**, pp 82.
9. Rösner, C. and Lagaly G.; *J. Solid State Chem.*, 1984, **53**, pp 92.
10. Lagaly, G.; *Clay Min.*, 1981, **16**, pp 1.
11. Hougardy J., Stone, W. E. E. and Fripiat J. J.; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, pp 3840.
12. Giese, R. F. and Fripiat, J. J., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1979, **71**, pp 441.
13. Suquet, H., Prost R. and Pezerat, H.; *Clay Min.*, 1982, **17**, pp 231.
14. Sposito, G. and Prost, R.; *Chem. Reviews*, 1982, **82**, pp 553.
15. Ormerod, E. C. and Newmann, A. C.; *Clay Min.*, 1983, **18**, pp 289.
16. Tuck, J. J., Hall, P. L. and Hayes, M. H. B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**, pp 309.
17. Fripiat, J., Cases, J., Francois, M. And Letellier, M.; *J. Colloid Interf. Sc.*, 1982, **89**, pp 378; Fripiat, J. J., Letellier, M. and Levitz, P.; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1984, **A311**, pp 287.
18. Tschoubar, C. T.; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1984, **A311**, pp 259.
19. Mortland, M. M. et al.; *J. Chem. Phys.*, 1963, **67**, pp 248.
20. Cady, S. S. And Pinnavaia, T. J.; *Inorg Chem.*, 1978, **17**, 1501.
21. Lagaly, G. in *Developments in Ionic Polymers –2*. (Wilson, A.D. and Prosser, H.J. editors); 1986, Elsevier Appl. Sc. Publ., London; pp. 87.
22. Lummus, J. L. and Azar, J. J.; *Drilling Fluids Optimization –A Practical Field Approach–*, 1986, Penn Well Pub. Co., Tulsa, Oklahoma, 98-100.
23. Norrish, K.; *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **18**, 120.
24. Cebula, D. J. and Ottewill, R. H.; *Clays Clay Min.*, 1981, **29**, 73; Lubetkin, S. D., Middleton, S. R. and Ottewill, R. H.; *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1984, **A311**, 353.

25. Kleijn, W. B. and Oster, J. D.; *Clays Clay Min.*, 1982, **30**, 40.
26. Helmy, A. K., Natale, I. M. and Mandolesi, M. E.; *Clays Clay Min.*, 1982, **30**, 49.
27. Schramm, L. L., and Kwak, J. C. T.; *Clays Clay Min.*, 1982, **30**, 40.
28. Viani, B. E., Low, P. F. and Roth, C.B.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 1983, **96**, 229.
29. Frey, E. and Lagaly, G.; *Proc. Internat. Clay Conf., Oxford 1978*, 1979, Elsevier Scientific, Amsterdam, p. 131; *J. Colloid Interf. Sci.*, 1979, **70**, 46.
30. Pons, C. H., Rousseaux, F. and Tschoubar, D.; *Clay Min.*, 1981, **16**, 23; 1982, **17**, 327.
31. Annabi-Bergaya *et al*; *Clay Min.*, 1981, **16**, 115.
32. Berkheiser, V. and Mortland, M. M.; *Clays Clay Min.*, 1975, **23**, 404.
33. Brindley, G. W.; *Clay Min.*, 1966, **6**, 237.
34. Weiss, A. and Hofmann, U.; *Z. Naturforsch.*, 1951, **6b**, 405.
35. Nijs, H. *et al.*; *J. Molecular Catalysis*, 1983, **21**, 223.
36. Farzaneh, F. and Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2216.
37. Pinnavaia, T. J.; *Science*, 1983, **220**, 365.
38. Oades, J. M.; *Clays Clay Min.*, 1984, **32**, 49-57.
39. Yamanaka, S. *et al.*; *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**, 161.
40. Sayin, M., Beyme B. and Graf von Reichenbach, H.; *Proc. Internat. Clay. Conf. Oxford 1978*, 1979, Elsevier Scientific, Amsterdam, Oxford, New York, pp. 177.
41. Theng, B. K. G.; *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, 1974, Adam Hilger, London.

## **Capítulo 3**

### ***Fluidos de perforación y su desempeño***

### 3.1. Generalidades sobre los fluidos de perforación.

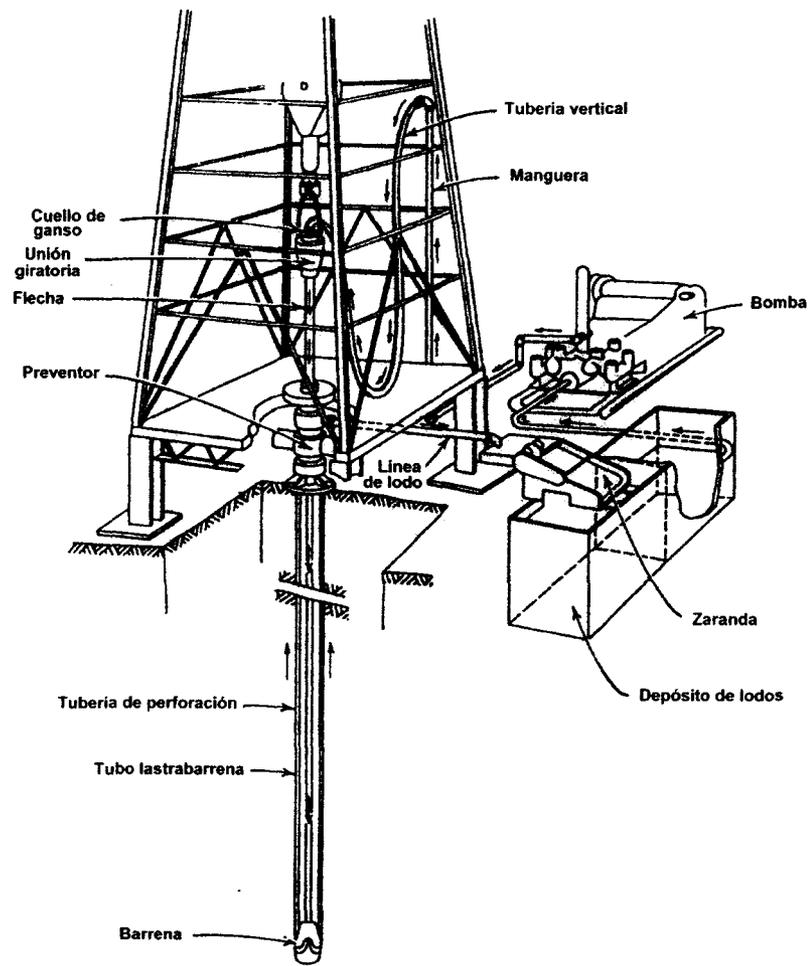
El uso de fluidos como ayuda en la perforación de pozos es muy antiguo. Se cree que los primeros en usar agua y aire para retirar los materiales desprendidos al excavar un pozo fueron chinos y egipcios[1,2]. Sin embargo, el estudio científico de su desempeño e interacción con el sustrato que se atraviesa es relativamente reciente, iniciándose alrededor de 1920. Fue al iniciarse las perforaciones profundas con los primeros pozos excavados para la extracción de petróleo en el este de los Estados Unidos en la década de 1860, que comenzó a darse atención a las cualidades del fluido usado en las perforaciones, pues empezaron a utilizarse minerales arcillosos en las perforaciones rotatorias. En 1897 se descubrió el que sigue siendo el principal aditivo usado en los fluidos o lodos de perforación, la bentonita. En ese tiempo era poco frecuente distinguir entre lodos “densos” y lodos “espesos”, y mucho de lo que ahora llamaríamos ingeniería de perforación era en realidad un arte. Posteriormente se diversificaron las clases de fluidos y de aditivos empleados, hasta llegar a la gran variedad que existe actualmente[3].

Pese a ello, desde esa época los barrenadores y técnicos se dieron cuenta de que en algunas etapas de la perforación era bastante difícil mantener la integridad del pozo, y evitar la pérdida del fluido de perforación utilizado; o peor aún, de la perforación entera. Esto ocurría particularmente al atravesar un depósito de lutitas, y al usar lodos con agua, pues al hincharse dichas arcillas, se desintegraban. La solución más expedita era –y continúa siendo- utilizar fluidos que en lugar de agua contengan aceite, aunque este tipo de fluido no tenga otras ventajas inherentes a los lodos de perforación formulados con agua. Se ha llegado a emplear aire comprimido o espumas en algunas perforaciones; pero siempre que es posible continúan prefiriéndose los lodos a base de agua, por la simplicidad de su manejo, además de ser poco contaminantes y de bajo costo.

A fin de que exista mayor claridad al discutir el comportamiento de los lodos de perforación, en la página siguiente se muestra un esquema de una torre o sistema típico de perforación rotatoria (figura 3.1).

Cualquier fluido de perforación debe cumplir con algunas funciones, siendo las más importantes:

- a). Arrastrar los recortes de rocas y material sedimentario resultantes de la operación de barrenado a la superficie.

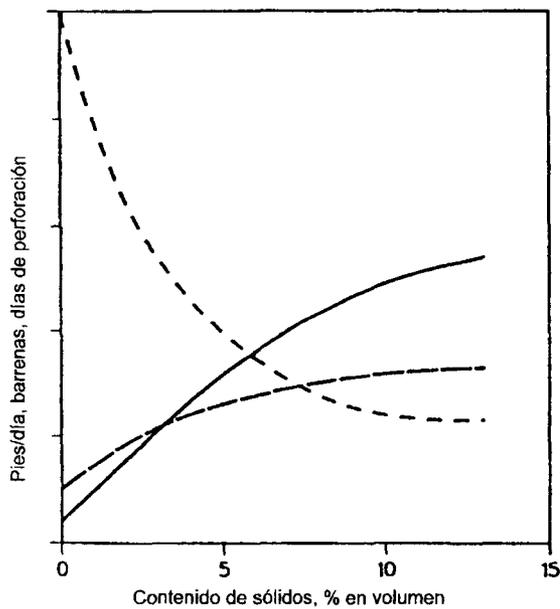


**Fig. 3.1. Componentes principales de un sistema de perforación rotatoria[4].**

- b). Retirar el calor generado por la fricción.
- c). Enfriar y lubricar la barrena y la sarta de perforación.
- d). Obturar o reducir la permeabilidad de las formaciones que constituyen las paredes del pozo, por medio del enjarre y de materiales que evitan la pérdida de fluido.

- e). Equilibrar la presión geostática del pozo, afectada por el retiro de la columna de sólidos extraídos. A su vez, esto evita tanto la invasión de fluidos de la formación circundante hacia el interior del pozo como los derrumbes.
- f). Mantener la integridad del pozo cuando la formación es químicamente inestable.
- g). Aligerar el peso de toda la sarta de perforación.

Lógicamente el cumplir con todas estas funciones dependerá tanto de la formación que se está perforando como del período durante el cual se use el fluido. Por ejemplo, hace ya tiempo se descubrió que a mayor cantidad de sólidos suspendidos en el lodo de perforación, menor rapidez de avance de la barrena[5-6] –*figura 3.2*. Esto promovió el uso de lodos de agua fresca, es decir lodos que en su formulación no contienen ningún sólido suspendido; cuando las características de la formación lo permiten. De manera general, el uso de un tipo de fluido de perforación en lugar de otro depende de las condiciones bajo las que se realice el trabajo de barrenado.



**Figura 3.2. Efecto de los sólidos contenidos en el lodo. Clave: — barre-  
nas usadas; — días de perforación; -- avance en pies por día [5].**

Dada la gran diversidad de fluidos de perforación comentada anteriormente, puede dificultarse hacer una clasificación concisa, sin embargo, podemos decir que lo más común es clasificar a los lodos de acuerdo a su fase continua, ya sea ésta líquida, como en el caso del agua o del aceite, o gaseosa como cuando se usa aire comprimido. Dentro de los fluidos en fase líquida pueden encontrarse mezclas, emulsiones directas (aceite en agua) o inversas (agua en aceite) y dispersiones más o menos concentradas de sólidos coloidales (lodos bentoníticos). Dentro de la clasificación también pueden considerarse las sustancias adicionadas a la fase continua, o aditivos, como lo muestra la tabla siguiente:

**Tabla 3.1**

TIPO DE FLUIDO DE PERFORACIÓN		FASE CONTINUA	FASE DISPERSA	PRINCIPALES ADITIVOS
Base agua	Lodos de agua fresca	Agua	-	Compuestos solubles, si son requeridos
	Salmueras	Agua	-	Sales inorgánicas, principalmente NaCl o KCl
	Lodos bentoníticos	Agua	Bentonita	Diversos, principalmente densificantes
	Lodos extendidos	Agua	Poca o ninguna bentonita	Polímeros viscosificantes
	Emulsiones	Agua	Aceite	Emulsificantes
Base aceite	Aceites de perforación	Aceite crudo o diesel	-	-
	Emulsión inversa	Aceite	Agua	Emulsificantes
Fluidos neumáticos	Gas a presión	Aire u otro gas	-	-
	Niebla	Aire	Agua	-
	Espumas	Agua	Aire	Agentes tensoactivos
	Espumas estables	Agua	Aire	Agentes tensoactivos y endurecedores de película

### **3.2. Propiedades de los fluidos de perforación.**

Las principales propiedades que se busca mejorar o conferir a los fluidos de perforación son las siguientes:

- (a). Densidad.
- (b). Propiedades de flujo.
- (c). Tamaño de partícula, forma y propiedades coloidales.
- (d). Propiedades de filtración.
- (e). Inhibición de lutitas.

#### **3.2.1. Densidad.**

La densidad de un fluido de perforación es un parámetro muy importante ya que de ella depende en gran medida la estabilidad mecánica del pozo. El peso del lodo debe ser suficiente para reemplazar los esfuerzos a los que estaba sujeta la formación antes de ser perforada, pero no debe exceder la resistencia mecánica de la roca porque ocasionará fallas en la formación.

Se utilizan minerales como la barita que proporcionan mayor densidad, no aumentan la viscosidad considerablemente y no interfieren químicamente con el fluido; la barita permite aumentar libremente la densidad del fluido hasta 2.64 g/ml que es suficiente para realizar las operaciones de perforación.

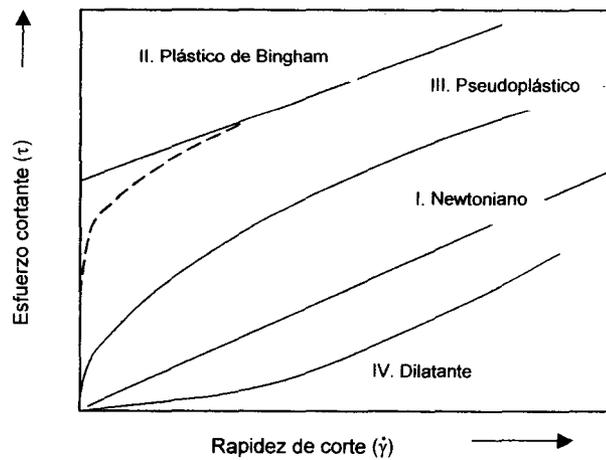
#### **3.2.2. Propiedades de flujo.**

Las propiedades de flujo de un lodo de perforación juegan un papel fundamental en el éxito de las operaciones de perforación. Estas propiedades son las principales responsables de la remoción de recortes del fondo del pozo, pero también afectan al proceso de perforación en otros aspectos, como la velocidad de perforación, el ensanchamiento del agujero, la pegadura de tuberías, la pérdida de circulación, y aún los brotes imprevistos. El comportamiento del flujo de fluidos está gobernado por el régimen de flujo, y por las relaciones entre las fuerzas inerciales y de fricción. Existen dos regímenes, uno de ellos es el flujo laminar, el cual prevalece a bajas velocidades de flujo, que es poco afectado por las propiedades inerciales del fluido; y el segundo es el flujo turbulento, siendo éste gobernado por las propiedades de inercia y sólo indirectamente influido por la viscosidad. Las propiedades de flujo no sólo incluyen los valores reológicos como la viscosidad plástica y aparente, sino también su

dependencia respecto al tiempo (comportamiento tixotrópico), que se evalúa mediante la fuerza de gel o gelatinosidad. A continuación se detallan cada uno de estos parámetros.

**Viscosidad.** La viscosidad es una propiedad que de manera general se define como la fricción interna generada por un fluido cuando se le aplica una fuerza externa para obligarlo a desplazarse. El esfuerzo necesario para vencer esta fricción interna ocasionada por la atracción existente entre las moléculas del fluido, es conocido como esfuerzo cortante; cuanto más grande la resistencia, mayor la viscosidad. El esfuerzo de corte se expresa en  $\text{din}/\text{cm}^2$  o en Pascales, y se representa por  $\tau$ . Cuando se aplica la fuerza para desplazar al fluido, el efecto resultante es conocido como rapidez de corte o rapidez de deformación. Se define como el gradiente de velocidad existente entre capas de fluido adyacentes en un flujo laminar. La rapidez de corte tiene las dimensiones de  $(\text{m}/\text{s})/\text{m}$ ,  $(\text{ft}/\text{s})/\text{ft}$  o  $\text{s}^{-1}$ , y se escribe usualmente en  $\text{s}^{-1}$ . El símbolo para la rapidez de corte es  $\dot{\gamma}$ , y en palabras sencillas puede pensarse como la rapidez a la cual una capa de fluido se desliza sobre otra capa adyacente.

La figura 3.3 muestra la relación entre el esfuerzo cortante( $\tau$ ) y la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes tipos de fluido. Para *fluidos newtonianos* (curva I) la viscosidad, que es proporcional a la pendiente de la curva de esfuerzo cortante vs. rapidez de corte, es un valor constante. Los fluidos newtonianos algunas veces son llamados fluidos verdaderos o fluidos viscosos, y están caracterizados por la expresión matemática  $\tau = \mu \dot{\gamma}$ .



**Figura 3.3. Relaciones entre esfuerzo cortante y rapidez de corte para distintos tipos de fluido en flujo laminar.**

Los *fluidos plásticos* o *de Bingham* están representados por la curva II. Estos fluidos no fluirán hasta que se aplique un esfuerzo cortante o presión mayor que la cedencia, es decir, la fuerza en  $\text{din/cm}^2$  requerida para iniciar el movimiento. Cuando el fluido empieza a moverse, la gráfica se vuelve lineal, y la pendiente se llama viscosidad plástica (PV). El otro término que describe el comportamiento de un fluido plástico Bingham es el esfuerzo o punto de cedencia (YP), el valor mínimo del esfuerzo de corte requerido para iniciar el movimiento del fluido. La descripción general matemática de la relación esfuerzo-rapidez de corte para este tipo de fluidos es:

$$\tau = (YP) + \mu_p \dot{\gamma}$$

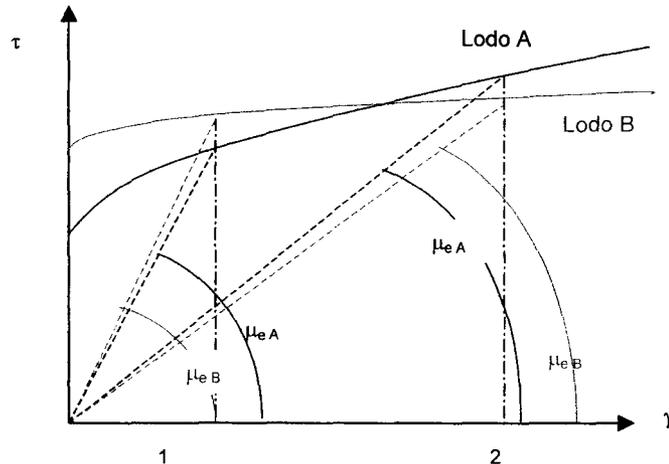
donde  $\mu_p$  es la viscosidad plástica. El modelo de Bingham aproxima a muchos fluidos de perforación en un intervalo bajo de rapidez de corte.

La relación esfuerzo-rapidez de corte para fluidos pseudoplásticos y dilatantes se muestra en las curvas III y IV de la figura 3.2. La pendiente de estas curvas cambia continuamente, mostrando que la viscosidad tiene diferentes valores a distintas rapidez de corte. El comportamiento de fluidos pseudoplásticos y dilatantes está descrito matemáticamente por la expresión:

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n$$

la cual también es referida como el modelo de ley de potencia. La constante K es un coeficiente determinado por el intercepto extrapolado hasta un valor de 1 para la rapidez de corte en una gráfica logarítmica de la curva  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$ . El exponente (n) es una medida de la desviación del comportamiento newtoniano. Este factor es constante para un fluido de perforación particular y se determina a partir de la pendiente de la curva esfuerzo-rapidez de corte en escala logarítmica.

**Viscosidad efectiva o aparente.** El esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte – a cualquier rapidez de corte dada – es conocido (en la terminología técnica relacionada con los fluidos de perforación) como viscosidad aparente o efectiva –fig. 3.4-. Sin embargo, como lo muestra la figura, la viscosidad aparente no es un parámetro que sirva para caracterizar de forma precisa a un lodo de perforación, ya que no está relacionada directamente con la resistencia al flujo que presenta un sistema del tipo de los fluidos de perforación, y esta resistencia al flujo forma parte precisamente del concepto de viscosidad.



**Figura 3.4. Viscosidades efectivas ( $\mu_e$ ) a las rapideces de corte 1 y 2. El lodo A tiene una menor viscosidad que el lodo B en 1 pero el orden se invierte en 2.**

**Viscosidad plástica.** La viscosidad plástica es una medida de la resistencia interna a fluir que resulta de la interacción de sólidos contenidos en el interior de un fluido de perforación. Se piensa que es sólo un efecto mecánico, que depende del número, tipo y tamaño de partículas sólidas. Cuando el contenido de sólidos crece, la fricción entre partículas se incrementa, y el esfuerzo cortante necesario para producir una tasa de corte unitaria sobre el punto de cedencia de los fluidos también se incrementa. Si los sólidos añadidos son más pequeños que  $1 \mu$ , el esfuerzo cortante requerido para iniciar el movimiento será mayor que si las partículas fueran mayores que  $1 \mu$ . También habrá un incremento en la viscosidad plástica si los sólidos son reducidos por dispersión química o rozamiento mecánico. Los métodos efectivos para disminuir el contenido de sólidos y la viscosidad plástica son la dilución con agua, el uso de equipos de separación de sólidos, de agentes encapsulantes para recubrir los recortes y minimizar la dispersión, y de agentes floculantes para remover partículas menores a  $10 \mu$ .

**Esfuerzo o punto de cedencia.** El esfuerzo o punto de cedencia es una medida de la resistencia interna de un fluido para empezar a fluir. Esta resistencia es creada por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals que mantienen juntas a las partículas. La magnitud de la resistencia depende del tipo, tamaño y cantidad de las partículas submicrónicas. En general, el punto de cedencia es la principal

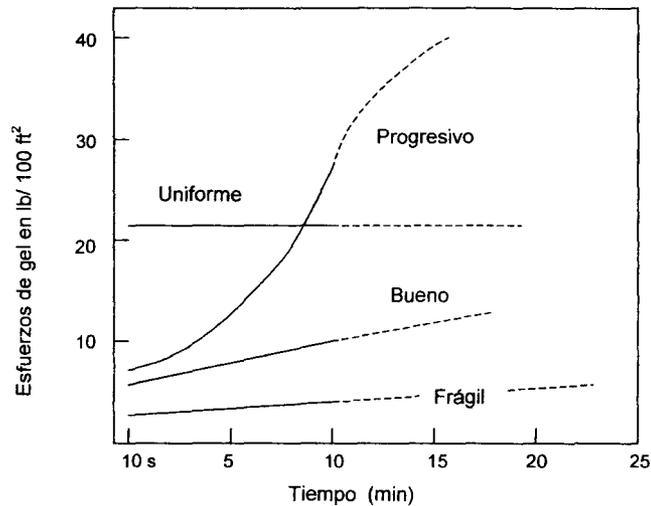
propiedad que influye en las pérdidas por fricción, densidad equivalente, la transición entre flujo laminar y turbulento y la eficiencia de remoción de recortes.

El control del valor de cedencia dentro de un rango óptimo depende de: (1) remoción eficiente de los sólidos perforados antes de que se dispersen en el fluido, y (2) el tipo y cantidad de materiales coloidales adicionados al lodo. Ciertos datos parecen mostrar que el punto de cedencia depende más del carácter coloidal de los sólidos presentes que de su cantidad[7], a diferencia de la viscosidad plástica, que en sistemas dispersos puede ser relacionada directamente con el contenido de sólidos de baja densidad. Puesto que los sólidos arcillosos provenientes de la perforación son neutralizados en los lodos dispersos, el valor de cedencia puede incrementarse adicionando bentonita Wyoming o aditivos poliméricos. Para disminuirlo, pueden tratarse los lodos diluyéndolos con agua, con equipo mecánico de control de sólidos o reduciendo el tratamiento químico.

**Esfuerzo de gel.** La mayoría de los lodos de perforación no newtonianos exhiben un comportamiento de flujo que depende del tiempo. Estos fluidos tienen una estructura interna que se forma en reposo o bajo una rapidez de corte constante. Cuando un fluido de este tipo se deforma a rapidez de corte constante, su estructura en forma de gel se rompe en un tiempo breve y por lo tanto pueden aplicarse los modelos anteriormente discutidos para aproximar su comportamiento una vez que la estructura de gel se ha disipado. Si vuelve a quedar en reposo, la estructura interna vuelve a formarse conforme transcurre el tiempo, y presentará un esfuerzo de cedencia más o menos apreciable. El valor del esfuerzo de gel es el valor máximo del esfuerzo de cedencia registrado por un viscosímetro al iniciar el desplazamiento de un fluido que ha estado en reposo durante 10 segundos o durante 10 minutos. Antes de iniciar el período de reposo de 10 segundos o 10 minutos, el fluido es sometido a una agitación intensa durante 10 segundos. Puede entonces decirse que el esfuerzo de gel es una medida de las fuerzas eléctricas atractivas que se desarrollan dentro del fluido bajo condiciones estáticas. El esfuerzo de gel es similar al valor de cedencia en el sentido de que las fuerzas atractivas entre partículas influyen ambas mediciones. La diferencia radica en que los esfuerzos de gel son dependientes del tiempo durante el cual el fluido ha permanecido en reposo.

Los esfuerzos de gel son clasificados cuantitativamente en varios tipos, basados en el rango 10s / 10 min y en la diferencia entre estos valores. La figura 3.5 es una generalización de los tipos de comportamiento gelatinoso. Los geles frágiles poseen valores muy bajos donde los valores 10 s/10 min son casi idénticos, p. ej. 1/1, 2/2, 2/3. Los geles favorables son aquellos con valores de gelatinosidad a 10 s bajos o medios que crecen a valores intermedios en 10 min, por ejemplo 2/4, 3/6,

4/8. Los geles progresivos poseen valores de 10 s de bajos a intermedios, los cuales crecen rápidamente a valores altos en 10 min, p. ej. 3/20, 6/35, 8/50. Los geles uniformes tienen gelatinosidades a 10 s y 10 min casi idénticas pero con valores de medios a elevados, p. ej., 13/15, 20/21, 30/32 (en lb/100 ft<sup>2</sup>).



**Figura 3.5. Generalización de los esfuerzos de gel [7].**

Los esfuerzos de gel deben mantenerse dentro de un rango favorable por las siguientes razones:

(a). Si el esfuerzo de gel es demasiado bajo, los fluidos en reposo no suspenderán adecuadamente los recortes y otros detritos y permitirán que se asiente material densificante, el cual puede ser costoso.

(b). Si la gelatinosidad es muy elevada, la presión requerida para iniciar el flujo puede fracturar alguna formación débil y crear condiciones propicias para brotes imprevistos.

(c). Las fluctuaciones elevadas de presión producidas por movimientos de la tubería en fluidos que poseen esfuerzos de gel altos pueden ocasionar efectos cíclicos en la presión muy indeseables.

### 3.2.3. Tamaño de partícula, forma y propiedades coloidales.

Las propiedades reológicas y de filtración de los fluidos de perforación dependen del tamaño, forma y estructura molecular de las partículas suspendidas en él. Las partículas pueden dividirse

convenientemente en tres grupos de acuerdo a su tamaño: (1) coloides desde aproximadamente 0.005 hasta 1 micrón (micra, micrómetro,  $\mu\text{m}$  o  $\mu$  :  $10^{-6}$  metros), los cuales imparten propiedades de filtración y viscosidad, (2) caliza y barita (algunas veces llamados sólidos inertes) desde 1 hasta 50  $\mu$ , y (3) arena desde 50 hasta 420 micras, cuyas partículas aparte de desestabilizar ciertas formaciones porosas son altamente abrasivas.

La química de los fluidos de perforación coloidales está en constante cambio debido a que la proporción de recortes de perforación respecto a coloides comerciales añadidos en la superficie siempre varía. Los coloides incluyen una amplia variedad de materiales que pueden permanecer suspendidos en otro medio debido a sus tamaños de partícula extremadamente pequeños, y a fuerzas superficiales inusuales. Los ejemplos en lodos incluyen bentonita, algunas arcillas minerales, almidón, carboximetilcelulosa sódica, gotas de emulsiones oleosas y gomas naturales y modificadas. Los coloides que absorben grandes cantidades de un líquido y se expanden o hinchan son llamados liofílicos o emulsoides. Si el líquido es agua, es coloide es llamado hidrofílico.

Una suspensión coloidal es estable si las partículas permanecen suspendidas por largos períodos. Con los tamaños de partícula extremadamente pequeños de los coloides, un gran monto de superficie es expuesto a una pequeña cantidad de agua. Si la combinación de cargas eléctricas no balanceadas y el agua absorbida es mayor que la atracción de las partículas entre sí, las partículas coloidales tienden a repelerse una a otra, ayudadas por la colisión de moléculas líquidas, y permanecen en suspensión. Si las cargas eléctricas sin contrarrestar no producen un efecto repelente, y la hidratación no es completa, las partículas quizás tiendan a adherirse al chocar, a unirse progresivamente y pueden finalmente asentarse. Ya sea que esto ocurra naturalmente o que se desencadene por medio de compuestos químicos que alteren el ambiente electrostático, se dice que la solución coloidal es inestable.

La arcilla bentonítica, el coloide de mayor interés en la química de lodos, está compuesta de partículas planas, con aspecto de placas con dos superficies distintas. La superficie frontal o planar está cargada negativamente y la superficie de los bordes está cargada positivamente. Las arcillas bentoníticas también tienen cationes rodeando a las moléculas de arcilla. La combinación de estos cationes cargados positivamente y de las cargas negativas y positivas asociadas con la estructura arcillosa constituye el campo eléctrico que rodea a las partículas de arcilla, el cual determina cómo interactúan éstas. La bentonita tiene más superficie planar expuesta y por lo tanto más cargas negativas; por ello, el campo eléctrico alrededor de las moléculas de arcilla es predominantemente negativo, produciendo un efecto neto de repulsión entre partículas. El introducir materiales ionizables

que cambien el campo eléctrico o a los cationes que circundan a las moléculas de arcilla afectará la estabilidad de la suspensión coloidal en diversos grados.

#### **3.2.4. Propiedades de filtración.**

Las propiedades de pérdida de fluido de los lodos de perforación han sido investigadas ampliamente desde principios de 1930[7]. El consenso general es que la rapidez y cantidad de fluido perdido hacia las formaciones mientras se perfora un pozo están directamente relacionadas con la velocidad de penetración, las áreas de lutitas inestables, los daños a la formación en depósitos sensibles al agua, y las pegaduras diferenciales en zonas permeables. Pueden presentarse uno o todos los factores arriba mencionados. Por eso es que se enfatiza el control de las propiedades de filtración de un fluido de perforación en el campo.

En una operación de perforación ocurren dos tipos de filtración: estática y dinámica.

La filtración dinámica ocurre cuando el lodo está en circulación. La pérdida estática de fluido es la pérdida de fluido en estado estable hacia el interior de una formación permeable, a través de un medio poroso (torta de filtrado). La velocidad de pérdida de fluido estático está descrita y gobernada por la ley de Darcy de un fluido que atraviesa un medio poroso, modificada para incluir los efectos de filtración a través de un medio poroso. La ecuación modificada no toma en cuenta la pérdida o derrame inicial, es decir, la cantidad de filtrado que se pierde antes de que se forme la torta. La cantidad de filtrado del derrame inicial junto con la pérdida en estado estacionario se incluye en el valor total de filtrado. La filtración dinámica varía según el fluido de perforación se encuentre en flujo laminar o turbulento. Bajo condiciones de flujo laminar, puede formarse una torta de filtrado similar a la que se desarrolla durante la filtración estática; pero debido a que existe una erosión continua, la pérdida de fluido será mayor que la que existe en una celda de filtración estática. En flujo turbulento, la torta de filtrado se expondrá a fuerzas erosivas aún mayores, aumentando la pérdida dinámica de fluido. Pese a que se han hecho extensos estudios de laboratorio, no parece haber ninguna correlación entre las pérdidas de fluido dinámicas y estáticas para un mismo lodo. No hay duda de que las pérdidas de fluido dinámicas son mucho más grandes (particularmente bajo condiciones de flujo turbulento) que las pérdidas estáticas en pruebas de laboratorio, pero las correlaciones de datos en campo no parecen justificar los resultados de laboratorio. Este asunto es más bien discutible puesto que no se ha desarrollado una herramienta práctica para medir la filtración en la pared del pozo.

Varios factores afectan las propiedades de pérdida de fluido de un lodo de perforación, incluyendo temperatura; tipo, cantidad y tamaño de los sólidos presentes; compresibilidad de la torta y tiempo.

Las temperaturas elevadas reducen la viscosidad de la fase fluida de los lodos de perforación, lo que resulta en un incremento nominal de las pérdidas de filtrado. De igual manera, temperaturas superiores a 175 °F (79 °C) disminuyen la eficiencia de varios aditivos reductores de pérdidas de fluido. En general, el tratamiento con lignito-lignosulfonato proporciona una tolerancia máxima a la temperatura y un mejor control de la pérdida de filtrado en lodos dispersos. El poliacrilato de sodio en combinación con polímeros acrílicos o copolímeros de acrilato-acrilamida se ha usado en lodos no dispersos a temperaturas que varían a partir de 175 a 350 °F (79-159 °C). Fluidos base aceite y emulsiones inversas tienen excelentes propiedades de pérdida de fluido, aún a temperaturas más elevadas que 400 °F (204 °C).

El tipo, tamaño y cantidad de los sólidos en un fluido de perforación juegan un rol importante en la formación de una torta de filtrado de baja permeabilidad que sea compresible y resistente. La distribución de tamaño de partícula, desde submicrones hasta alrededor de 10  $\mu\text{m}$ , es esencial en formar un sello inicial en las aberturas de poro más grandes y en llenar los espacios existentes entre partículas mayores depositadas sobre una formación permeable.

El grado de compresibilidad en tortas de filtrado formadas por pérdida de filtrado depende de (1) la magnitud de la presión diferencial, (2) los cambios en la permeabilidad y porosidad de la torta conforme prosigue la filtración, y (3) las características de los sólidos que forman la torta de filtrado. Las tortas compresibles (que se deforman bajo presión) se compactarán cuando la presión diferencial se incremente. Este compactamiento causará reducciones de la permeabilidad y de la porosidad y una disminución del flujo del filtrado a través de la torta. Las tortas de filtrado incompresibles experimentan poco cambio en la permeabilidad y porosidad cuando se incrementa la presión diferencial; incrementándose como resultado las pérdidas de filtrado.

Las características de los sólidos en una torta de filtrado determinan el grado de compresibilidad, la estructura física (delgada, dura), y la rapidez de filtración durante un intervalo determinado de tiempo. La torta debe contener una cantidad mínima de bentonita Wyoming porque sus partículas planas con forma de placa y su distribución de tamaño variable producen tortas de baja permeabilidad y compresibles. En contraste, porcentajes elevados de sólidos perforados y de barita desarrollan tortas no compresibles y con altas permeabilidades y porosidades.

Los primeros estudios de los fluidos de perforación mostraron que la pérdida de fluido es influida por el tiempo tal como lo es por otros factores. Con el advenimiento de sistemas más nuevos que de manera consistente tienen pérdidas iniciales elevadas debido a su contenido mínimo de sólidos, los investigadores compararon diferentes tipos de lodos base agua y desarrollaron métodos para calcular las filtraciones iniciales en periodos prolongados basados en datos obtenidos de la prueba API estándar. Como se dijo previamente, la pérdida inicial es el volumen de fluido que atraviesa un medio de filtración antes de que se forme la torta de filtrado y es ventajosa desde el punto de vista de la velocidad de penetración.

La relación entre el volumen filtrado y el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$Q = C\sqrt{T} + (PI) \quad [23]$$

donde:

Q: Volumen de filtrado

T : tiempo

C : una constante

PI : volumen de pérdida inicial

Esta ecuación afirma que si todos los factores restantes –temperatura, presión, tipo de partícula y tamaño- son iguales, la pérdida de fluido total será función de la pérdida inicial más la raíz cuadrada del tiempo de filtración transcurrido en condiciones de estado estacionario. Si un lodo no presenta pérdidas iniciales, el volumen filtrado dependerá de la raíz cuadrada del tiempo, es decir, el filtrado se duplicará cuando el tiempo se cuadruplica.

### **3.2.5. Estabilización de lutitas.**

Los primeros trabajos en la estabilización de lutitas enfatizaron el uso de fluidos inhibidos para los problemas presentados por las lutitas en la perforación. La idea era preservar la arcilla en su estado original para evitar su desintegración y desprendimiento hacia el interior del fluido. Sin embargo, pronto se observó que el problema de la estabilidad de lutitas implicaba más que perforar con un fluido altamente inhibido. Kelley [8] hizo las aseveraciones siguientes, basándose en sus estudios que ponían en tela de juicio el concepto de que ciertos fluidos de perforación podían suprimir la hidratación de las lutitas: (a) algunas formaciones lutíticas pueden perforarse con seguridad con fluidos inhibidos, mientras otras formaciones similares se desintegran fácilmente al usar el mismo fluido; y (b) algunas lutitas pueden perforarse con lodos de agua fresca, mientras un fluido altamente

inhibido puede ocasionar que esas mismas arcillas se desintegren. Algunas arcillas se desintegrarán en sistemas de fase oleosa, que es probablemente el máximo sistema inhibido.

La conclusión obvia es que no puede realizarse la estabilización de formaciones lutíticas problemáticas usando sólo fluidos inhibidos. Profundizando lo anterior, en años recientes se han comercializado un buen número de fluidos inhibidores de lutitas. En el documento de O'Brien y Chenevert[9], las causas de los problemas de las lutitas se enlistan junto con cuatro pruebas de laboratorio diseñadas para clasificar el comportamiento de las lutitas. Esta información es resumida en la tabla 3.2. Estos autores proponen el uso de un fluido de perforación base potasio para la inhibición química de las lutitas.

**Tabla 3.2 [10].**

<b>Causas de problemas por lutitas</b>	<b>Pruebas para clasificar comportamiento de las lutitas</b>
1. Hidratación de lutitas e hinchamiento	1. Difracción de rayos X para contenido cualitativo mineral
2. Dispersión de la lutita	2. Isotermas de adsorción para cantidad de arcilla hinchable
3. Lutitas sobrepresurizadas	3. Pruebas de hinchamiento para caracterizar la lutita actual
4. Tiempo usado en el agujero abierto	4. Pruebas de dispersión, rotado en caliente por 16 h en fluido de prueba para % de recuperación en tamices # 10, 20, 50 y 80 (número de malla).
5. Esfuerzos in situ	
6. Acciones mecánicas y erosivas	

En otra dimensión, Cagle y Schwertner informaron sobre estabilización mecánica de lutitas[11]. Ellos encontraron que la gilsonita, que tiene un punto de fusión entre 142 y 163 °C, fluye en frío dentro de las fracturas finas bajo las altas temperaturas y presiones existentes dentro de un pozo, y que sella efectivamente a la lutita de posteriores invasiones del fluido de perforación. La capacidad obturante de fracturas de la gilsonita posibilita el uso de lodos menos densos. Un tercer enfoque, propuesto por Anderson y Edwards, clasifica a las lutitas de acuerdo a los iones de intercambio disponibles basándose en la prueba de MBT ("Methylene Blue Test", capacidad de intercambio catiónico medida con azul de metileno)[12]. Proponen que la reactividad de una lutita puede expresarse por la cantidad de arcilla equivalente a bentonita que contiene. Ellos clasifican a las lutitas en dos tipos generales: lutitas de baja MBT (aquellas conteniendo 15 lb/bbl o menos de arcillas equivalentes a bentonita/100 lb lutita); y arcillas de alta MBT (aquellas conteniendo más de 15 lb/bbl de arcillas bentonina-equivalentes/100 lb lutita).

Las conclusión básica de Anderson y Edwards es que para estabilizar a las lutitas se necesita un ataque en tres frentes: (1) inhibición química con cloruro de potasio, (2) recubrimiento de la lutita, y (3) sellamiento mecánico de las minifracturas con gilsonita. Para fundamentar aún más que hay un número mayor de aspectos involucrados con el problema de la inestabilidad lutítica que el uso de un fluido altamente inhibido, los argumentos contra una teoría simple de la hidratación se resumen a continuación:

- Algunas lutitas pueden perforarse con lodos de agua fresca base sodio (conteniendo pequeñas cantidades de compuestos sódicos como aditivos). Estas mismas arcillas pueden desmoronarse cuando se exponen a un ambiente muy inhibido.
- Los lodos base aceite protegen a algunas lutitas pero causan que otras se desintegren.
- Los fluidos inhibidos, tales como un lodo basado en KCl, pueden reducir la tendencia de las lutitas a desintegrarse durante un cierto período, pero después pueden desarrollarse problemas con las lutitas en el mismo pozo.
- Algunas arcillas se desintegran a velocidades anulares elevadas pero permanecen razonablemente estables a velocidades anulares bajas. Un lodo base agua con pérdida de filtrado extremadamente baja no asegura la estabilidad de formaciones lutíticas sensibles al agua. La estabilización mecánica con gilsonita o materiales asfálticos a veces es efectiva en estabilizar lutitas sensibles al agua.

Los mismos argumentos muestran que los programas de estabilización deben basarse en el conocimiento de las características químicas y físicas de la lutita y en sus reacciones a diversos ambientes. Sin embargo, los estudios de laboratorio por sí solos no necesariamente conducirán a una conclusión correcta. Por ejemplo, un problema de inestabilidad podría atribuirse a una inhibición inadecuada del fluido, pudiendo ser la causa otros factores tales como esfuerzo tectónico, el buzamiento (grado de inclinación) de las formaciones o la presión de poro. El enfoque adecuado es hacer un estudio de los registros de perforación del área donde se estén experimentando problemas con lutitas y, usando estos datos y los aportados por pruebas de laboratorio, clasificar a la lutita encontrada y diagnosticar el problema y su posible solución.

### 3.3. Principales componentes de los fluidos de perforación.

En esta sección se mencionarán los aditivos más comunes utilizados sólo en los fluidos de perforación base agua, pues debido a que es el tipo de fluido que más interactúa con las arcillas hinchables, será el único tipo de fluido considerado de aquí en adelante.

#### 3.3.1. Densificantes.

Cualquier sustancia que sea más densa que el agua y que no afecte adversamente otras propiedades del fluido del lodo puede añadirse para elevar la densidad hasta cierto grado. El costo es importante, pero hay otras restricciones prácticas en el material a elegir. Por ejemplo, en el caso de las sales, su solubilidad limita el uso de algunas de ellas, y con los compuestos iónicos, como los cloruros de sodio y potasio, deben tomarse precauciones especiales para evitar la corrosión. Obviamente es de importancia primordial la gravedad específica del agente densificante, especialmente en lodos densos. El volumen fraccional ocupado por el sólido añadido es el principal factor limitante en su uso. Además, existen consideraciones adicionales. En primer lugar, la sustancia debe estar disponible en grandes volúmenes. Debe poder reducirse fácilmente a la distribución de tamaño de partícula deseada, y ser poco abrasiva. También debe tener un costo moderado, y no ser dañina para los trabajadores o el medio circundante. Los factores anteriores, junto con su inactividad química y alta gravedad específica, han hecho que la barita sea el principal mineral usado como densificante.

La **barita** pura (sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ ), contiene 58.8 % de bario y tiene una gravedad específica de 4.5. La barita comercial tiene una gravedad específica menor debido a que están incorporados otros minerales. Usualmente también contiene varios minerales de hierro, algunos de los cuales pueden incrementar la gravedad específica promedio del producto. La barita es virtualmente insoluble en el agua, y no reacciona con otros componentes del lodo.

Otros aditivos utilizados en menor cantidad para densificar fluidos de perforación son los minerales de hierro -principalmente el óxido férrico o hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el carbonato de hierro o siderita ( $\text{FeCO}_3$ )-, los carbonatos alcalinos -calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )-, y ocasionalmente sales solubles como los cloruros de sodio, calcio o potasio. También ha llegado a usarse galena (PbS) en la preparación de lodos muy densos.

### 3.3.2. Agentes reológicos.

**Bentonita.** El término bentonita se derivó del nombre de la localidad donde se encontró el primer depósito comercial en los Estados Unidos (Fuerte Benton, Wyoming, 1888) [13]. Se creyó que se originaba por la desvitrificación y alteración química de la ceniza volcánica, pero esta deducción es inadecuada, porque existen muchos depósitos de bentonita que no tienen origen volcánico[14]. La definición preferida es la de Grimm y Nüven[15]: "cualquier arcilla compuesta predominantemente por un mineral arcilloso de tipo esmectítico, y cuyas propiedades físicas son regidas por dicho mineral". También ha sido definida como cualquier arcilla de grano fino que no contenga menos de 85% de montmorillonita. En cuanto a las características de los minerales esmectíticos y de la montmorillonita ya se ha hablado (capítulo 1 de la tesis presente).

La bentonita se adiciona a los lodos base agua para los propósitos siguientes: incrementar la capacidad de arrastre del lodo; (2) reducir la infiltración de agua hacia el interior de las formaciones permeables; (3) formar una torta de filtrado delgada de baja permeabilidad; (4) promover la estabilidad del agujero en formaciones pobremente cementadas y (5), evitar pérdidas de circulación excesivas[16].

En la terminología de los lodos de perforación, la bentonita se clasifica como bentonita sódica o bentonita cálcica, dependiendo del catión intercambiable dominante. En términos de desempeño, la bentonita es clasificada como de "baja cedencia" y "de alta cedencia", y también en función de su origen geográfico –"occidental" y "sureña" para las bentonitas provenientes de U.S.A.-, puesto que es bien reconocido que las bentonitas originarias de los depósitos de Wyoming, Dakota del Sur y Montana (llamadas "occidentales") tienen cualidades superiores a las provenientes de cualquier otra parte del mundo. La bentonita suministrada a la industria petrolera debe satisfacer ciertas especificaciones API[17]. Cuando la bentonita extraída no cumple tales requerimientos, como en el caso de la bentonita "sureña" generalmente se le trata con carbonato de sodio o poliacrilatos, y también cuando se desea incrementar el efecto viscosificante para una bentonita que ya posea una calidad elevada. A esta bentonita se le llama peptizada, beneficiada o de ultra-alta cedencia. El polímero elegido se mezcla con la bentonita seca antes de su molienda. Las cantidades usadas varían de acuerdo al tipo de polímero y a su efecto sobre la bentonita en particular, pero las concentraciones usuales están entre 0.1 y 2% en peso.

**Otros minerales.** Un aditivo de uso menos común que la bentonita es la arcilla atapúlgica o atapulgita, que consiste de aproximadamente 80 a 90% del mineral atapulgita, un silicato de

magnesio hidratado, con algunas sustituciones del magnesio por aluminio, hierro y otros elementos. La atapulgita no se hincha en el agua como la bentonita, pero debido a su estructura fibrosa puede dispersarse mediante una agitación vigorosa, formando partículas aciculares (en forma de aguja). Estas partículas tienden a amontonarse para formar una estructura aleatoria la cual mediante el entrapamiento de agua puede formar una suspensión estable e incrementar la viscosidad. Otro mineral que se comporta de forma similar es el asbesto, que al igual que la atapulgita, puede usarse cuando el agua del fluido de perforación tiene una salinidad demasiado elevada como para permitir un empleo efectivo de la bentonita.

**Polímeros.** Entre los polímeros más frecuentemente usados, no sólo como viscosificantes, sino también para impartir propiedades de filtración, se encuentra la goma guar, la goma xantámica, los derivados de la celulosa -carboximetilcelulosa de sodio (CMC) e hidroxietilcelulosa (HEC)-, y los polímeros acrílicos como la poliacrilamida.

### 3.3.3. Aditivos adelgazantes (“thinners”).

Las sustancias que se mencionan a continuación han sido llamadas comúnmente adelgazantes o “thinners”. Los adelgazantes se adicionan al lodo para reducir su resistencia al flujo y el desarrollo de una estructura tipo gel. Sin embargo, la experiencia ha mostrado que algunos de los así llamados adelgazantes realizan otras funciones significativas, frecuentemente de mayor importancia que mejorar las propiedades de flujo del lodo. Específicamente, algunas de estas sustancias se usan para reducir la filtración y el espesor de la torta de filtrado, anular el efecto de sales, minimizar el efecto del agua en las formaciones barrenadas, emulsificar el aceite en agua, y estabilizar las propiedades del lodo a temperaturas elevadas. Por lo tanto sería más apropiado el término *agente acondicionador* que el término adelgazante[16]. Típicamente un adelgazante posee un componente aniónico relativamente grande que se adsorbe en sitios positivos de la partícula de arcilla, reduciendo por tanto las fuerzas atractivas entre partículas sin afectar la hidratación de la arcilla. Esta acción es antifloculante o dispersante, por eso también se les conoce a estas sustancias como *dispersantes*.

Los materiales comúnmente usados como adelgazantes para sistemas arcilla-agua pueden clasificarse a grandes rasgos como: (1) taninos vegetales, (2) polifosfatos, (3) lignitos, y (4), lignosulfonatos.



Los términos *lignito* y *carbón pardo* son usados indistintamente para los carbones de bajo calor de combustión (menores a 4 610 Kcal/kg).

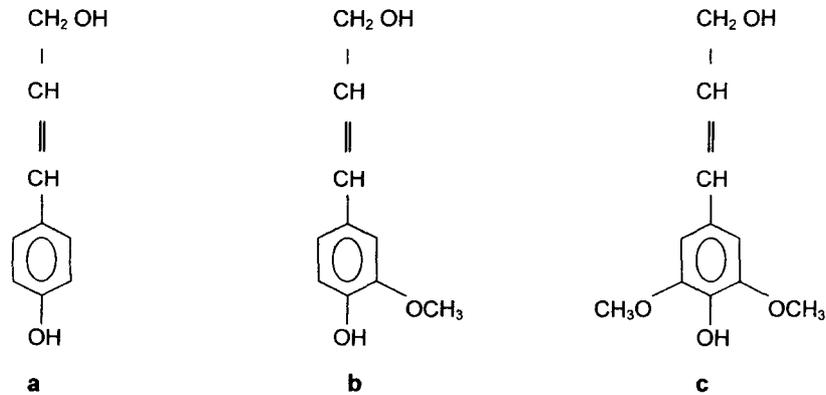
La *leonardita* es lignito naturalmente oxidado, resultado de una prolongada exposición a la intemperie. La leonardita no es una especie mineral simple. El nombre se aplica a todos los productos de la oxidación del lignito que tienen un alto contenido de ácidos húmicos. Los *ácidos húmicos* son compuestos fenólicos carboxílicos estrechamente relacionados, probablemente asociados por medio de enlaces de hidrógeno. Los pesos moleculares varían desde 300 hasta 4 000 daltons. El término ácido húmico es a veces extensamente aplicado a la materia orgánica del suelo que es soluble en álcalis e insoluble en ácidos minerales y alcohol. Los ácidos húmicos han sido estudiados tanto como constituyentes importantes de la materia orgánica del suelo como sustancias intermedias en la transformación de la vegetación a carbón. Por causa de la complejidad de las materias de origen, no es de admirar que no existe acuerdo sobre los detalles de la estructura del ácido húmico. Uno de los posibles modelos está basado en la estructura de la hidroxiquinona.

El material lignítico usado en lodos de perforación es la *leonardita*. Lo que distingue a la leonardita del lignito es el contenido más elevado tanto de oxígeno como de humedad. Debido a su estabilidad térmica puede usarse en pozos profundos en donde existan temperaturas más altas que lo común. El lignito es menos ácido que el quebracho, por lo que se requiere usar menos sosa caústica cuando se adiciona al lodo de perforación. El álcali se añade para mantener el pH del lodo arriba de 8, lo que produce más lignito sódico soluble. Los ácidos orgánicos no son tan efectivos como adelgazantes a bajos valores de pH. De acuerdo a Chilingarian y Vorabutr[20], esto se debe a que a valores bajos de pH, los ácidos orgánicos no se disocian hasta el grado requerido para formar un número de iones negativos lo suficientemente grande para cubrir las partículas de arcilla, no pudiendo aumentar de esta forma su repulsión, y por ello no logran dispersar a esas partículas. El lignito no funciona eficazmente en lodos con presencia abundante de cationes divalentes, como calcio o magnesio, ni puede usarse en medios salinos, por el efecto floculante del cloruro de sodio.

**Lignosulfonatos.** Los lignosulfonatos son subproductos del proceso sulfítico para la separación de la pulpa de celulosa de la madera. Al separar la celulosa (que constituye alrededor de la mitad de la madera, en base seca) por el proceso sulfítico la lignina y la hemicelulosa son disueltas por una solución caliente de sulfitos ácidos. Los bisulfitos pueden ser de calcio, de magnesio, de sodio o de amonio, pero el bisulfito de calcio es el más común. El licor gastado contiene alrededor de 10% de

sólidos, de los cuales cerca de la mitad provienen de la lignina. El resto de los sólidos son azúcares, ácidos orgánicos y materiales resinosos.

No se intentará describir la química de la lignina ni de los lignosulfonatos aquí, pues es muy compleja. Basta decir que hay consenso en que la estructura es compleja y en que lignina es un término genérico que agrupa a moléculas similares y muy grandes, que tienen al fenilpropano como la unidad monomérica básica. Las unidades primarias, mostradas en la figura 3.6, son el alcohol *p*-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico.



**Figura 3.6. Unidades primarias que constituyen a ligninas y lignosulfonatos: (a) alcohol *p*-cumarílico, (b) alcohol coniferílico y (c) alcohol sinapílico.**

El lignosulfonato de calcio fue introducido como defloculante en la preparación de lodos tratados con calcio alrededor de 1947. Las emulsiones estabilizadas con lignosulfonato empezaron a usarse en 1949. Desde entonces, numerosos productos han ingresado al mercado de los fluidos de perforación para realizar funciones diversas. Estos productos han sido posibles gracias a la reactividad química de la lignina, y en muchos casos utilizan como materia prima al licor sulfítico gastado. Los más valiosos de los derivados de la lignina son los lignosulfonatos de cromo, introducidos en 1955. Los detalles de su preparación se describen básicamente en dos patentes [21]. A grandes rasgos, estas patentes describen varias modificaciones para mejorar la eficacia de los componentes del licor sulfítico gastado en el tratamiento de lodos de perforación por medio de oxidación y formación de sales metálicas.

### 3.3.4. Controladores de pérdida de fluido (reductores de filtrado).

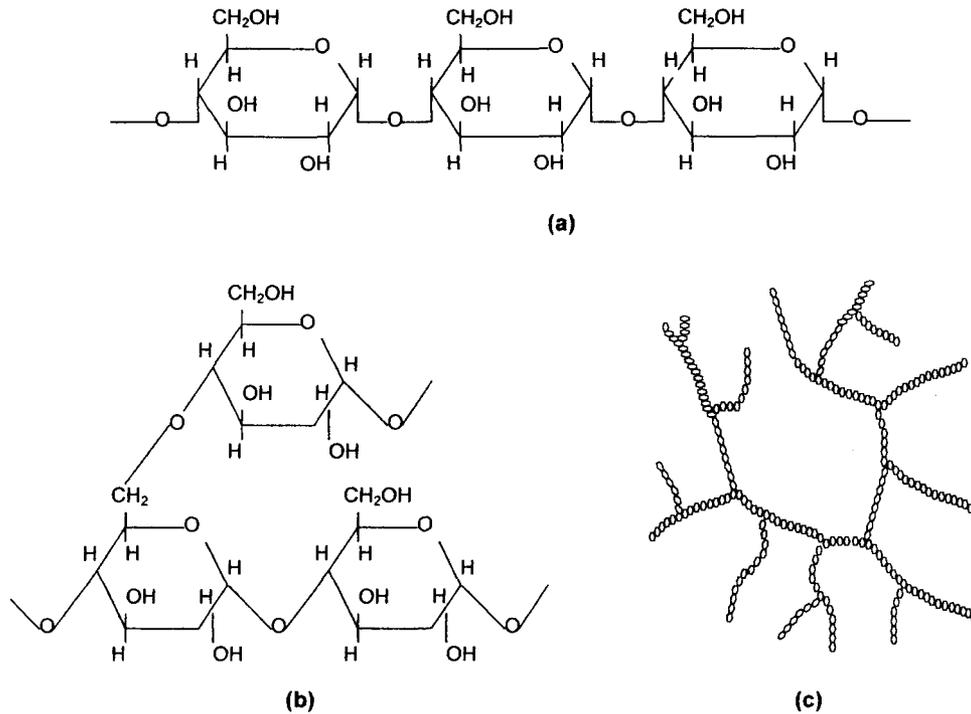
La bentonita Wyoming parece expresamente hecha para el control de filtrado. Su estructura plana, con forma de placa y una excelente distribución de tamaños produce una torta de baja permeabilidad con un mínimo de sólidos. Varios materiales poliméricos, con tamaños de partícula en el intervalo de submicrones, proveen una torta de filtrado más dura y delgada que la que es posible sólo con partículas bentoníticas. Los agentes químicos dispersantes disminuyen la pérdida de fluido al producir partículas submicrónicas; sin embargo, estas partículas tienen un efecto perjudicial en la velocidad de penetración. Para lograr un control máximo de la filtración con el menor número posible de partículas submicrónicas, el enfoque óptimo es usar bentonita Wyoming, y si fuera necesario, polímeros específicos para reducciones adicionales del filtrado.

**Almidón.** El almidón fue el primer polímero usado en cantidades sustanciales en los lodos. Empezando en 1939 con lodos de agua salada en Texas[22], su uso en el control de filtración se extendió rápidamente hacia otras áreas y aplicaciones en todo lugar donde se experimentaron problemas relacionados con pérdida de filtrado. El almidón es todavía la substancia más económica para reducir la filtración en lodos fuertemente alcalinos y saturados de sal para perforaciones poco profundas.

El almidón es el principal componente de los granos de cereales (como maíz, trigo y arroz) y de los tubérculos (tales como papa y tapioca). Los gránulos de almidón están compuestos de carbohidratos, cuya fórmula asignada es  $(C_6H_{10}O_5H_2O)_n$ . Los carbohidratos constituyentes constan de dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina. La amilosa está compuesta de cadenas largas y rectas de restos de  $\alpha$ -glucosa, con pesos moleculares variando desde 10 000 hasta 100 000. La amilopectina, el componente principal, consiste de una mezcla de moléculas ramificadas, como se muestra en la figura 3.7. La amilopectina tiene un peso molecular de 40 000 a 100 000.

El almidón es susceptible de fermentación por muchos microorganismos (levaduras, mohos y bacterias) y, a menos que el lodo esté saturado con sal o que el pH sea de alrededor de 12, debe adicionarse un biocida si el lodo ha de usarse por varios días. La temperatura ambiente afecta la velocidad de descomposición microbiana; si el lodo está frío, o demasiado caliente (arriba de 70 °C), la velocidad es lenta. Puede incorporarse en el procesamiento del almidón el paraformaldehído, u otro biocida, o puede mantenerse en el lodo a concentraciones de alrededor de 0.2 a 0.5 lb/bbl (0.6 a 1.4 kg/m<sup>3</sup>) para evitar la fermentación. El almidón también se degrada por calor o por agitación. Con una

circulación continua dentro del agujero a temperaturas de 200 °F (93 °C) y superiores, el almidón se descompone rápidamente.



**Figura 3.7. Componentes del almidón: (a) amilosa, (b) punto de ramificación en la estructura de la amilosa y (c) esquema estructural de la amilopectina.**

Como muchos otros polímeros, el almidón se coprecipita con calcio cuando al lodo que contiene sales de calcio disueltas se le adiciona sosa cálcica. Cuando se considere necesario reducir la concentración de iones de calcio, puede usarse fosfato de diamonio. Cualquier ajuste en la concentración de iones cálcicos en la preparación inicial del lodo que involucre precipitación debería hacerse antes de que se añada el polímero.

### 3.3.5. Estabilizadores de lutitas (inhibidores de hidratación).

**Sales inorgánicas.** Cloruro de potasio, cloruro de sodio, yeso y cal son usados frecuentemente para reducir la velocidad y magnitud de la adsorción de agua por lutitas. Tanto las pruebas de laboratorio como las de campo indican un mejor comportamiento del potasio respecto del sodio en la estabilización de arcillas hinchables. También se prefieren sobre los iones de sodio los de calcio derivados principalmente del yeso y de la roca caliza, pero son menos compatibles con los otros aditivos del lodo. Los rangos típicos de concentración para esos cationes cuando se utilizan para estabilizar lutitas se encuentran entre 100 -1 000 mg/L para el calcio, 2 000 -100 000 mg/L para el potasio, y 12 000 -125 000 mg/L para el sodio.

**Polímeros.** Los aditivos electrolíticos pueden no brindar la estabilidad adecuada, y frecuentemente se requieren materiales poliméricos. Se han vendido una gran variedad de polímeros solubles en agua como inhibidores de lutitas para uso en fluidos de perforación. La selección del polímero debe hacerse no sólo en base a su capacidad para estabilizar lutitas, sino también en base a su compatibilidad con los otros constituyentes del fluido de perforación y con las condiciones en el interior del pozo, particularmente la temperatura.

Entre los polímeros usados como inhibidores de hidratación de lutitas en las aplicaciones en campo se incluyen polisacáridos naturales, microbianos y procesados, y copolímeros acrílicos sintéticos de alto peso molecular. Destacan entre los polisacáridos la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, el almidón y gomas como la goma xantámica, la linaza, y la goma guar. Los copolímeros sintéticos más comunes son los de acrilato-acrilamida, que también tienen otras aplicaciones. La aplicación específica depende del peso molecular y del grado y magnitud de la carga del polímero.

## Bibliografia.

1. Brantly, J.E.; *History of Oil Well Drilling*, 1971, Gulf Publishing Co., Houston, pp. 41-47.
2. Pennington, J. W.; "The History of Drilling Technology and Its Prospects", *Proc. API*, Sec. IV, Prod. Bull. 235, 1949, pp. 481.
3. Darley, H. C. C. and Gray, G. R.; *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 1988, Gulf Publ. Co., Houston, pp. 45.
4. Chilingarian, G. V. and Vorabutr, P.; *Drilling and Drilling Fluids*, vol. 11 from *Developments in Pet. Sci. (Series)*, 1981, Elsevier Pub. Co., Amsterdam-New York, pp. 9.
5. Lummus, J. L., Fox, J. E. Jr. and Anderson, D. B.; *Oil and Gas J.*, 1961, Dec. 11, pp. 87-91.
6. Estes, J. C. in *Water Soluble Polymers - Beauty with Performance* (Glass, J. E. editor), 1986, Am. Chem. Society, Washington, chap. 9.
7. Lummus, J. L. and Azar, J. J.; *Drilling Fluids Optimization - A Practical Field Approach*, 1986, Penn Well Publ. Co., Tulsa, Okh., chap. 2.
8. Kelley, J. Jr.; *Oil and Gas J.*, 1968, Jun. 3, 10.
9. O'Brien D. E. and Chenevert, M.; "Stabilization of Sensitive Shales Using Inhibited Potassium-Based Drilling Fluids", SPE paper 4232, presented 1973, January, Austin, Tx.
10. Lummus, J. L. and Azar, J. J.; *op. cit.*, chap. 8.
11. Cagle, W. S. and Schwertner, L. F.; *Oil and Gas J.*, 1972, Mar. 27.
12. Anderson, D. B. and Edwards, C.D.; *Petroleum Engineer*, 1977, Sep.
13. Knight, W. C.; *Eng. Min. J.*, 1897, **63**, pp. 600-601; *Eng. Min. J.*, 1898, **66**, pp. 491.
14. Patterson, S. H. and Murray, H. H.; "Clays" in *Industrial Minerals and Rocks* (Lefond, S. J. editor), 1975, AIME New York, pp. 519-585.
15. Grimm, R.E. and Nüven, N.; *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, vol. 24 from *Developments in Sedimentology (Series)*, 1978, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
16. Darley, H. C. C. and Gray, G. R.; *op. cit.*, chap. 11.
17. *Specifications for Oil-Well Drilling Fluid Materials*, API RP13A, American Petroleum Institute, 1979, Dallas.
18. Wayne, T.B.; "Treatment of Drilling Fluids", U.S. Patent No. 2 294 877 (Sept. 1, 1942).
19. Garrison, E.D.; "Drilling Muds", U.S. Patent No. 2 361 760 (Oct. 31, 1944); "Preparation of Drilling Muds", U.S. Patent No. 3 368 823 (Feb 6, 1945).
20. Chilingarian, G. V. and Vorabutr, P.; *Drilling and Drilling Fluids*, vol. 11 from *Developments in Pet. Sci. (Series)*, 1981, Elsevier Pub. Co., Amsterdam-New York, chap. 6.

21. King, E.G. and Adolphson, C.; "Drilling Fluids Composition and Process", U.S. Patent No. 2 935 473 (May 3, 1960); "Process of Improving the Effectiveness of the Components of Spent Sulfitic Liquor and the Products Thereof", U.S. Patent No. 2 935 473 (May 3, 1960).
22. Gray, G.R., Foster, J.L. and Chapman, T.S.; *Trans. AIME*, 1942, **146**, pp. 117-125.
23. Lummus, J. L. and Azar, J. J.; *Drilling Fluids Optimization –A Practical Field Approach*, 1986, Penn Well Publ. Co., Tulsa, Okla., pp. 59.

## **Capítulo 4**

### ***Síntesis y caracterización de polímeros iónicos***

#### 4.1. Introducción.

El contenido de este capítulo puede dividirse en tres partes fundamentales:

1. Conceptos básicos relacionados con las reacciones de polimerización de monómeros iónicos (sección 4.2)
2. La experimentación y los resultados correspondientes a las reacciones de homo y copolimerización del monómero aniónico (ácido acrílico, AA o su sal, acrilato de sodio, AcNa) y su contraparte catiónica (cloruro de dialildimetilamonio, o DADMAC). Esto incluye datos de viscosidad intrínseca, composición de los polímeros y pesos moleculares promedio –estos últimos obtenidos por medio de análisis elemental (secciones 4.3 a 4.5).
3. La caracterización de estos polímeros mediante las técnicas de espectrometría I.R., R.M.N. de protón y  $^{13}\text{C}$ , y los análisis térmico-gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) (secc. 4.6 y 4.7).

El enfoque experimental se ilustra mejor mediante el siguiente esquema:

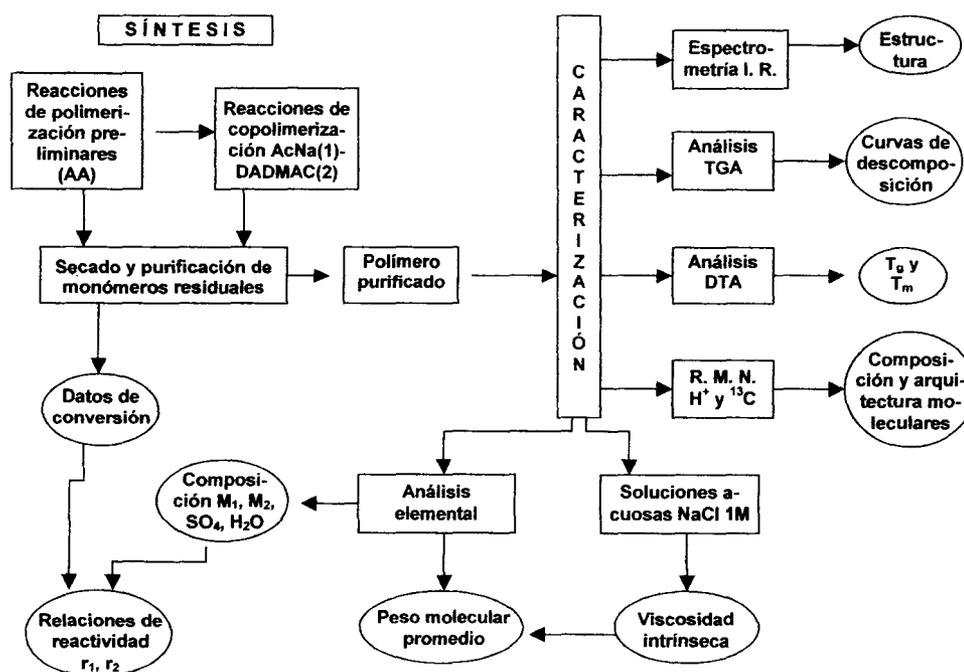


Fig. 4.1. Desarrollo experimental descrito en el capítulo 4.

## 4.2. Conceptos relacionados con la polimerización por radicales libres.

### 4.2.1. Principios de polimerización en cadena.

La polimerización en cadena de monómeros insaturados puede producirse de tres distintas maneras:

- (a). Polimerización por radicales libres.
- (b). Polimerización catiónica.
- (c). Polimerización aniónica.

La polimerización en cadena es iniciada por especies reactivas  $R^*$  producidas por algún compuesto llamado *iniciador*.



Las especies reactivas, las cuales pueden ser un radical libre, un catión o un anión se añaden a la molécula de monómero abriendo un enlace  $\pi$  para formar un nuevo centro radical, catiónico o aniónico de acuerdo al caso. El proceso se repite conforme se adicionan más moléculas para continuar propagando el centro reactivo.

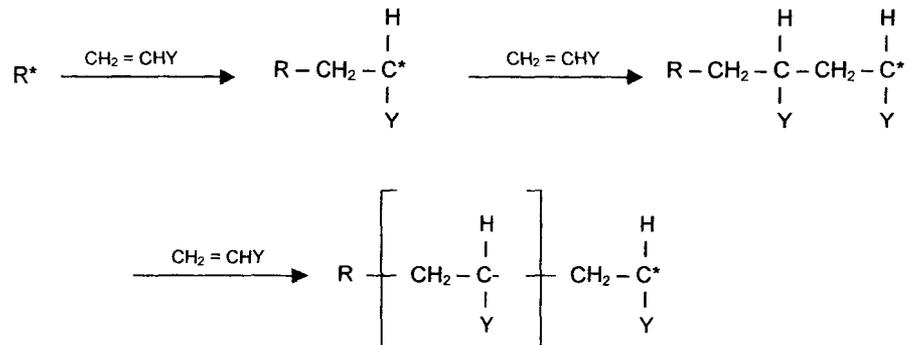


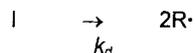
Figura 4.2. Polimerización en cadena.

El polímero termina en algún punto mediante la destrucción del centro reactivo por medio de una reacción apropiada que depende del tipo de centro reactivo y de las condiciones particulares de reacción.

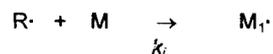
La polimerización en cadena procede por un mecanismo bien distinguible de la polimerización por pasos. La diferencia más significativa es que los polímeros de alto peso molecular se forman inmediatamente en una polimerización en cadena. Un centro reactivo radical, aniónico o catiónico, una vez producido, agrega muchas unidades monoméricas en una reacción en cadena y crece rápidamente hasta un tamaño grande. La concentración de monómero decrece a través del curso de la reacción mientras crece el número de moléculas de polímeros de peso molecular elevado. En cualquier instante la mezcla de reacción contiene sólo monómero, polímero de peso molecular alto y las cadenas crecientes. El peso molecular del polímero se mantiene relativamente sin cambios durante la polimerización, a pesar de que la conversión global de monómero a polímero se incrementa con el tiempo de reacción.

#### 4.2.2. Polimerización en cadena por radicales libres.

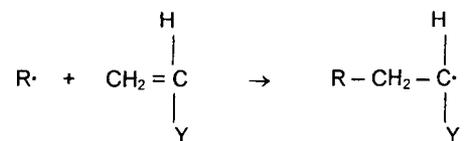
La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena que consiste en una secuencia de tres pasos –*iniciación, propagación y terminación*. Se considera que el paso de iniciación involucra dos tipos de reacciones. La primera es la producción de radicales libres por una de varias reacciones. El caso usual es la disociación homolítica de una especie iniciadora o catalizadora para dar un par de radicales R· :



donde  $k_d$  es la constante de rapidez para la disociación catalítica. La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primer molécula de monómero para producir la especie iniciadora de la cadena  $M_1\cdot$



donde M representa una molécula de monómero y  $k_i$  es la constante de velocidad para el paso de iniciación. Para la polimerización de  $CH_2=CHY$ , la ecuación anterior toma la forma de

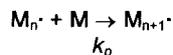


El radical R· es citado frecuentemente como el *radical iniciador* o como *radical primario*.

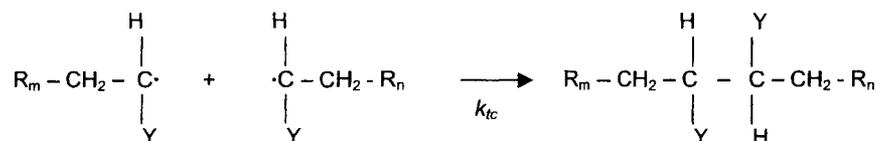
La propagación consiste en el crecimiento de  $M_1\cdot$  por la adición sucesiva de grandes números de moléculas de monómero, de acuerdo a la ecuación anterior. Cada adición crea un nuevo radical, el cual tiene la misma identidad que el previo, excepto que es más grande por una unidad monomérica. Las adiciones sucesivas pueden representarse por



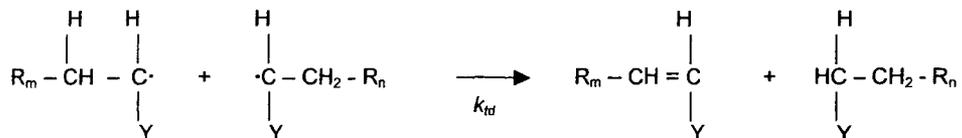
O en términos generales



En algún punto, la cadena propagante polimérica deja de crecer y termina. La terminación con la aniquilación de los centros radicales ocurre por reacciones bimoleculares entre radicales. Dos radicales reaccionan uno con el otro por *combinación* (acoplamiento), como se muestra a continuación:



o, más raramente, por desproporción. En ésta, un radical hidrógeno que está en posición beta respecto de un centro radical es transferido a otro centro radical. Esto resulta en la formación de dos moléculas de polímero –una saturada y la otra insaturada–.



Puede ocurrir también una combinación de acoplamiento y desproporción[1].

Dos parámetros muy usados para cuantificar la polimerización son la *rapidez de polimerización*,  $r_p$ , medida casi siempre por la rapidez con la que se consume el monómero, y el *grado instantáneo de polimerización promediado en número*,  $DP_n$ , el cual es una proporción de la rapidez con la que se consume el monómero respecto de la rapidez con la que se genera polímero terminal o

rapidez de terminación. Esta razón mide el número promedio de unidades incorporadas por cadena de polímero, o en otras palabras, da una estimación del peso molecular. Con ciertas suposiciones, puede deducirse la funcionalidad de estas variables (ver ecuaciones 10 y 11 del apéndice A.1):

$$r_p = k_p [M] \frac{\Phi^{1/2}}{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{r_p}{r_i} = k_p \cdot \frac{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}}{(k_{tc} + 2k_{td})} \cdot \frac{[M]}{\Phi^{1/2}}$$

donde:

$r_i$ : rapidez con la que se destruyen las cadenas radicales, también llamada rapidez de terminación, sus unidades son  $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

$\Phi$ : rapidez de generación de radicales en las mismas unidades de  $r_p$  y de  $r_i$ .

$[M]$ : concentración de monómero, en  $\text{mol L}^{-1}$ .

$k_p, k_{tc}$  y  $k_{td}$  ya definidas en esta sección, y con unidades en  $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

En algunos casos -por ejemplo, a temperaturas moderadas- muchas de las reacciones de terminación ocurren por acoplamiento, por lo que la suma de  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  puede simplificarse a  $k_{tc}$ . A pesar de lo simplificado de este modelo, es suficiente para darse cuenta de tres hechos muy importantes:

- (a). Si la rapidez de polimerización crece sin aumentar la rapidez de las reacciones de terminación, lo que pasaría por ejemplo si se incrementara la concentración de monómero, entonces el peso molecular aumenta.
- (b). Si la rapidez de iniciación se incrementa, la rapidez de polimerización también crece y el peso molecular disminuye.
- (c). Si la rapidez de las reacciones de terminación aumenta, disminuyen tanto la rapidez de polimerización como el peso molecular.

Sin embargo, existen muchos factores que influyen en la cinética de polimerización y que no pueden apreciarse en un modelo como el anterior; como pueden ser el que existan reacciones de transferencia de cadena, que impiden que los radicales libres continúen propagando la cadena. Otro puede ser el medio en el que se efectúa la reacción, el cual puede actuar sobre los radicales libres, atrapándolos, afectando su estabilidad, o incluso promoviendo su interacción con los monómeros o entre sí.

Este último elemento (el medio de reacción) es fundamental tratándose de síntesis de polímeros iónicos en medio acuoso, pues se ha comprobado que variables como el pH, la cantidad de electrolitos de bajo peso molecular presentes, y también su tipo, pueden afectar enormemente la cinética de dichas reacciones. Esto se discutirá mas ampliamente en la siguiente sección.

#### 4.2.3. Polimerización del ácido acrílico y sus sales.

El ácido acrílico es un líquido totalmente soluble en agua (punto de fusión: 13.5 °C y p. de ebullición: 141 °C). Su densidad a 25 °C es de 1.045 g/cm<sup>3</sup> y su peso molecular es de 72.06 g/mol. Su calor de polimerización es elevado (1.08 KJ/g), razón por la cual en estado puro debe manejarse con cuidado.



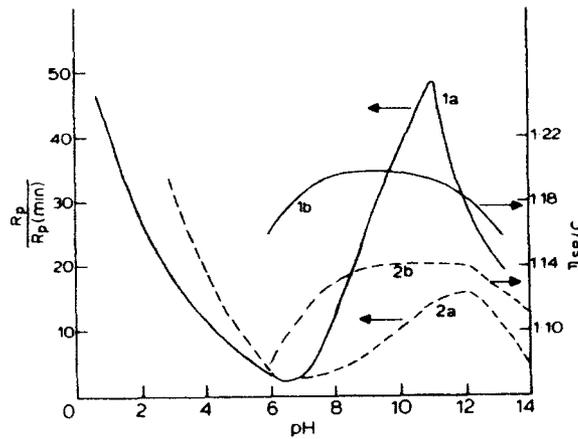
**Figura 4.3. Ácido acrílico (a) y su sal sódica (b).**

Entre sus métodos de polimerización figuran los siguientes [2]:

- (a). Masa. Poco empleado.
- (b). Solventes orgánicos. Puede prepararse en benceno, el cual disuelve al monómero, pero no al polímero, y pueden usarse iniciadores como el peróxido de dibenzoilo (BPO) o azobisisobutironitrilo (AIBN).
- (c). Luz U.V., o radiación ionizante en medio acuoso.
- (d). Hidrólisis de poliésteres.
- (e). Solución acuosa. Es posible el uso de los siguientes iniciadores:
  - Iniciación térmica. Puede usarse peroxidisulfato (también llamado persulfato) de amonio al 0.1-0.2% en peso a 90 °C para soluciones diluidas (10%).
  - Iniciación redox. Es preferible usar iniciadores como peroxidisulfato-bisulfito, peroxidisulfato-sulfoxilato formaldehído o peroxidisulfato-ión metálico en la región de temperaturas de 50-70 °C. Por ejemplo, la adición de 167 partes de una solución 60% de ácido acrílico en media hora a 232 partes de agua conteniendo 0.5 partes de

peroxidisulfato de potasio (persulfato de potasio, PPS) y 0.25 partes de metabisulfito de potasio seguida por otra media hora de calentamiento debe proveer una solución al 25% de ácido poliacrílico con una viscosidad específica de alrededor de 1.5. Los iniciadores redox activados con iones férricos deben inducir fácilmente la polimerización de ácido acrílico, acrilato de amonio o copolímeros con acrilamida desde 10 °C en adelante.

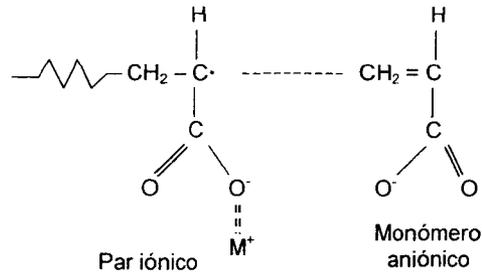
Se sabe que la rapidez de polimerización del ácido acrílico es influida fuertemente por el pH de la solución[3,4] pues a valores intermedios del pH la rapidez de polimerización es mínima, mientras que a pH muy bajos o muy elevados se incrementa[5] –figura 4.4.



**Figura 4.4. Efecto del pH en  $R_p$  y  $\eta_{sp}/C$  de mezclas modelo: 1a,  $R_p / R_{p(min)}$  para AA; 1b,  $\eta_{sp}/C$  para mezcla modelo PAA/AA/NaOH; 2a,  $R_p / R_{p(min)}$  para MAA; 2b,  $\eta_{sp}/C$  para mezcla modelo PMAA/MAA/NaOH [5].**

La explicación de esto es que a valores crecientes del pH la velocidad de adición de los aniones acrilato a las cadenas poliacrílicas disminuye conforme los macroradicales empiezan a disociarse y a tomar carga negativa. Se creía que el incremento posterior (valores de 7 a 11 en pH) obedecía a una disminución en la velocidad de terminación de los radicales poliacrílicos al repelerse mutuamente éstos de forma creciente. Sin embargo, se ha demostrado que la rapidez de terminación permanece casi constante, por lo que es muy probable que el incremento se deba a un aumento en la

rapidez de propagación. Según Kabanov *et al.*[6], esto pasa porque a valores elevados del pH ocurre lo que se llama efecto de pares iónicos. Se supone que los extremos de las cadenas poliméricas "vivas" al unirse a los cationes del medio pueden considerarse como pares iónicos, y que como resultado de la formación de tales pares iónicos disminuye la repulsión electrostática existente entre esos extremos y las moléculas de monómero aniónicas:



**Figura 4.5. Formación de pares iónicos.**

Además, esta hipótesis se comprueba al aumentar la fuerza iónica de la solución en un valor fijo de pH, observándose un incremento notable de la rapidez de polimerización cuando la solución se encuentra en la región alcalina. Esto implica que la mayor cantidad de cationes presentes produce un incremento en el número de pares iónicos, provocando el efecto previamente descrito.

El incremento en la rapidez de polimerización llega a un límite para soluciones neutralizadas con hidróxido de sodio alrededor de pH = 11, pues los macroradicales sufren una contracción en sus dimensiones, cosa que parece llevarlas a una disminución de su rapidez de propagación. La causa más segura de ello es que a esos valores de pH el ácido poliacrílico se encuentra totalmente disociado, y un aumento en la concentración de sal sólo logra incrementar la concentración de electrolitos de BPM, mismos que pueden causar un enmascaramiento de las fuerzas electrostáticas repulsivas que ocasionan la expansión de la cadena. Además, esta saturación de fuerzas iónicas probablemente impida la interacción con los aniones monoméricos.

#### 4.2.4. Cicloadición por radicales libres.

Los aspectos característicos de la polimerización de los dienos no conjugados son las reacciones de ciclamiento interno y las de entrecruzamiento intermolecular, comparados con los *monoenos* o

compuestos vinílicos comunes. Las reacciones de entrecruzamiento llevan a la formación de redes poliméricas tridimensionales, mientras que sólo se obtienen polímeros cíclicos y lineales de las reacciones de ciclamiento primeramente mencionadas. El término **ciclopimerización** se refiere principalmente a este tipo especial de polimerización,

Como se muestra en la *figura 4.6*, en la polimerización por radicales libres de dienos no conjugados, el prepolímero compuesto de unidades no cíclicas y cíclicas -las primeras con dobles enlaces colgantes- se forma en un estado primario de la polimerización donde el entrecruzamiento puede considerarse despreciable[7]. La reacción de entrecruzamiento entre los dobles enlaces colgantes del prepolímero y el radical polimérico creciente se vuelve más importante a medida que la reacción avanza, hasta que eventualmente, ocurre la gelación y repentinamente la viscosidad del sistema crece mucho. Esto se atribuye a la formación de una red tridimensional de un tamaño indefinido.

Sin embargo, contrario a los polímeros de amonio cuaternario altamente entrecruzados que se esperaban, Butler y Angelo[8] encontraron en cambio que la polimerización por radicales libres de sales dialílicas de amonio cuaternario produce polímeros lineales solubles en agua; a esto siguió la propuesta de un mecanismo de propagación de cadena intramolecular-intermolecular alterno, como consecuencia de la no existencia de propagación intramolecular del radical no ciclado al quedar un doble enlace colgante que sería el responsable del entrecruzamiento. Los pasos 2 y 2.1 en la *figura 4.5* ocurren excluyendo al paso 1.1, siendo aquellos pasos lo que comúnmente se denomina ciclopimerización.

Después de que se descubrió el mecanismo de la ciclopimerización, se vió claramente que podría ofrecerse una explicación similar para una copolimerización extraña que producía un copolímero soluble de proporción 1:2 de éter divinílico y anhídrido maleico el cual no contenía ninguna insaturación carbono-carbono. Se propuso entonces un mecanismo que ahora se conoce como ciclocopolimerización, mismo que conduce a unidades bicíclicas, y el cual fue apoyado por evidencia experimental posterior.

Como se aprecia en la *figura 4.6*, la factibilidad de la ciclopimerización de los dienos no conjugados depende básicamente de la competencia estadística entre la rapidez de ciclamiento intramolecular, pasos 2 o 3 y la de propagación intermolecular, paso 1.1 de un radical no ciclado, el cual podría denominarse tipo A.

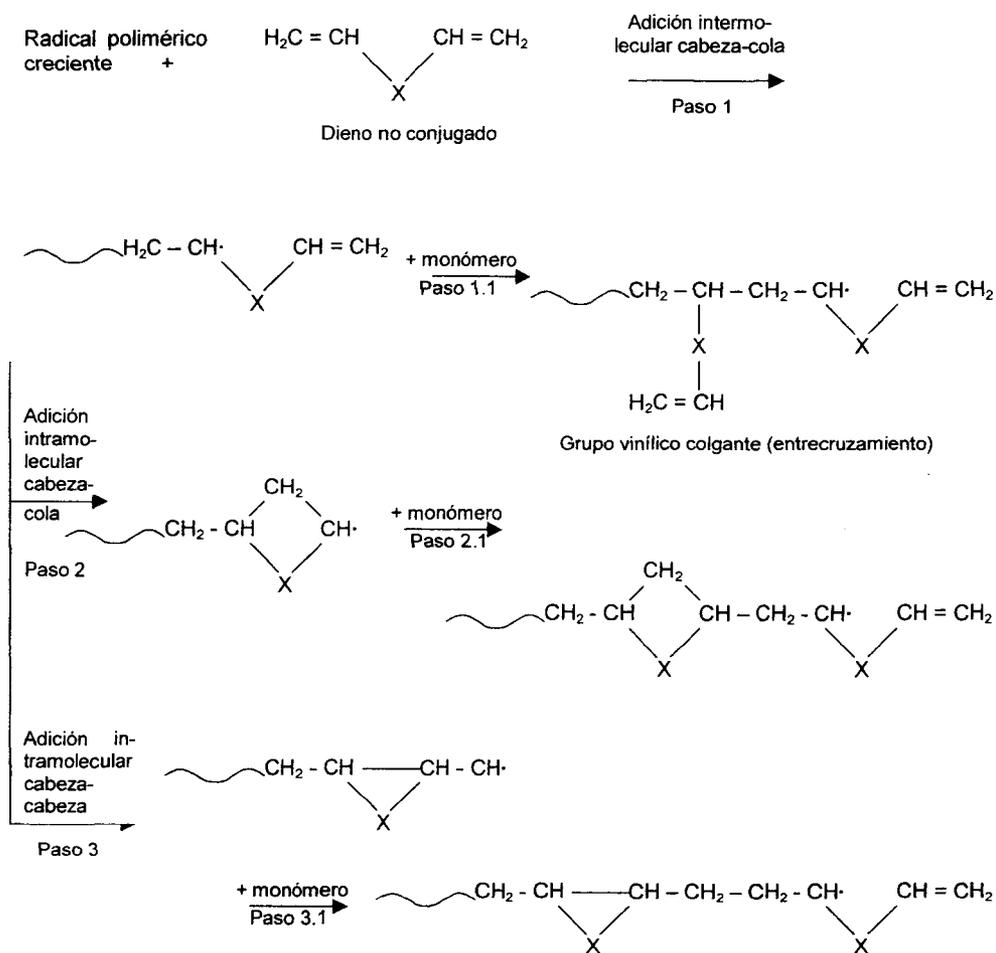


Figura 4.6. Pasos de propagación intramolecular e intermolecular en la polimerización por radicales libres de dienos no conjugados [7].

Como continuación, la capacidad para experimentar la ciclopimerización mejorará si son promovidos los pasos 2 o 3 (radical tipo B) o por supresión del paso 1.1 (tipo C), esto es, una ciclopimerización ideal procederá exclusivamente vía un ciclamiento intramolecular alterno (pasos 2 o 3), y una propagación intermolecular (pasos 2.1 o 3.1).

El explicar porqué algunos compuestos diénicos prefieren un tipo mecanismo en lugar de otro es un asunto complicado, pero se sabe que es determinante la constante de ciclamiento  $K_c$  (la relación de la constante de rapidez de ciclamiento intramolecular respecto de la constante de rapidez de propagación intermolecular de un radical no ciclado). Para los dienos de tipo A, el contenido de unidades cíclicas es gobernado por la cinética de ciclopólimerización, y usualmente puede obtenerse un gel polimérico por los métodos comunes, excepto si se promueve el ciclamiento a bajas concentraciones de monómero. Tocante a los de tipo B, se ha sugerido que la interacción electrónica entre los dobles enlaces no conjugados de los dienos de tipo 1,6 podría proveer una ruta que favoreciera energéticamente al ciclamiento sobre el entrecruzamiento[9], pero estudios cinéticos han mostrado que el paso intramolecular tiene una energía de activación mayor que la propagación intermolecular.

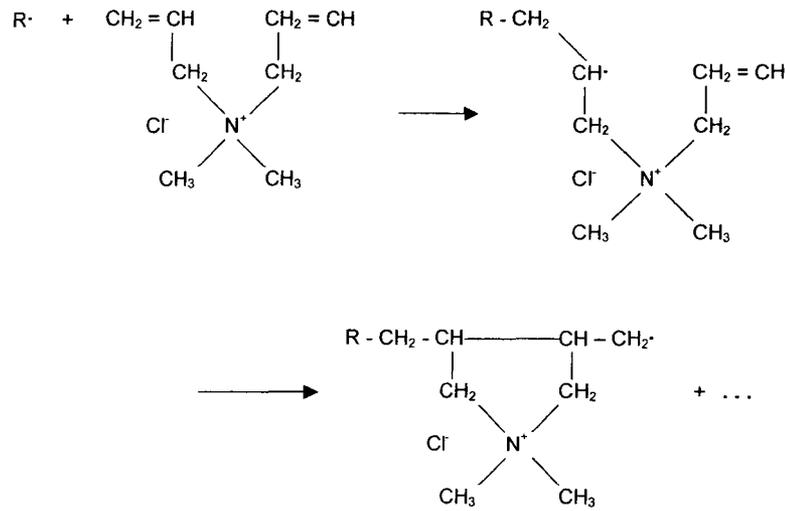
Una consideración adicional a tomar en cuenta es que la constante de ciclamiento se eleva considerablemente en un incremento superior al que se esperaría con la funcionalidad de  $\ln K_c$  vs.  $1/T$ , por lo que Matsumoto y colaboradores propusieron una explicación alterna basados en las reacciones depropagantes[10]. Finalmente, se supone que la supresión de las reacciones de propagación intermolecular de los radicales no ciclados en los dienos tipo C básicamente está relacionada con el efecto estérico de los sustituyentes voluminosos[11], y que esta supresión estérica se incrementa conforme lo hace la longitud de cadena del radical por cierto efecto de la penúltima unidad de la cadena (también llamado efecto penúltimo).

#### 4.2.5. Polimerización del cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC).

El primer ciclopólímero en producirse comercialmente fue el **poli-cloruro de dialildimetilamonio**, o poli-DADMAC. Se supone que en su polimerización se comporta como un radical del tipo C, es decir, que el entrecruzamiento es inhibido por cierto impedimento estérico dado el hecho de que su contraparte monoénica no polimeriza. En un principio se supuso que formaba un anillo de seis átomos, pero estudios de RMN de  $C^{13}$  mostraron que forma anillos pirrolidínicos de cinco unidades con una relación cis-trans de 6:1[12] –figura 4.7–.

Según Boothe y colaboradores[13], una buena manera de efectuar la polimerización es usar como punto de partida una solución de DADMAC en agua desionizada con un pH ajustado a 6.5, y a la cual se le añade una cantidad pequeña –de 0 a 1 200 ppm– de sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético ( $Na_4EDTA$ ). Después de burbujear nitrógeno y calentar la solución hasta

80°C, a ésta se le adiciona de manera continua una solución de persulfato de amonio con una tasa constante denominada Z, la cual equivale a los moles de catalizador divididos entre los moles de monómero y entre el tiempo en minutos. El valor de Z es el de un coeficiente por 10<sup>-5</sup>, con el valor del coeficiente variando entre 2 y 10. El tiempo total de adición se fija en 100 min, y después de ello la mezcla se mantiene en calentamiento y agitación durante otra media hora. Finalmente, el polímero se precipita usando una mezcla de metanol-acetona, y posteriormente se seca sobre pentóxido de fósforo. También se ha informado del uso de sistemas redox como iniciadores[14].



**Figura 4.7. Polimerización por radicales libres del DADMAC.**

Se han hallado muchos usos para el poli-DADMAC. Se ha usado como floculante o coagulante en el tratamiento de aguas, tanto el homopolímero[13,15] como el copolímero, especialmente con acrilamida[16,17]. En particular, el poli-DADMAC fue el primer floculante comercial aprobado por la F.D.A. para su uso en el tratamiento de agua potable[18]. Se han empleado copolímeros de DADMAC y monómeros acrílicos en conjunto con otros floculantes acrílicos para la separación de agua en lodos industriales[19] y en algunos procesos de la industria minera[20]. Los copolímeros de acrilamida y DADMAC han sido usados ampliamente como agentes que ayudan tanto en la retención como en el filtrado de fibras de papel en las máquinas en donde se forma la tira continua de papel[21]. El polímero también se ha usado en recubrimientos electroconductivos para

papel de copiado[22], en fibras de vidrio[23] y como aditivos en líquidos para enjuague del cabello [24]. Por otro lado, el poli-DADMAC se ha usado como agente reductor de erosión y acondicionador de suelos[25,26]. Finalmente, se ha usado como aditivo en lodos de perforación[27] para evitar daños a ciertas formaciones arcillosas o lutíticas.

El área de patentes de IBM informó de más de 120 patentes en E.U. relacionadas con la aplicación del poli-DADMAC o de sus copolímeros. Cerca de 30 de esas patentes han sido registradas después de 1995, incluyendo aplicaciones novedosas para estos polímeros[28].

### 4.3. Síntesis experimental de polielectrolitos por radicales libres.

A manera de experimentos preliminares, se sintetizaron primeramente homopolímeros del ácido acrílico para evaluar la influencia de las condiciones de síntesis, y después se sintetizaron los copolímeros de acrilato de sodio (AcNa) – cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), con el propósito de ser utilizados como aditivos en las pruebas de los fluidos de perforación, según se expone a continuación:

#### 4.3.1. Ácido poliacrílico.

Se utilizó el método referido en la sección 4.2.5, variando sólo las condiciones de síntesis:

Tabla 4.1

Síntesis	[M] total (en peso)	Par redox	Tiempo de adición	Temp. (°C)	Conc. iniciador
R1-A	25 %	Peroxidisulfato de potasio (persulfato de potasio, PPS)– sulfito de sodio	1 h	75	0.1875 %
R2-A	25 %	PPS- metabisulfito de sodio	½ h	70	0.1875 %
R3-A	25 %	PPS- metabisulfito de sodio	1 h	70	0.375 %
R4-A	25 %	PPS- metabisulfito de sodio	1 h	75	0.5625%
R5-A	12 %	PPS- metabisulfito de sodio	1 h	75	0.0935%

#### 4.3.2. Copolímeros de DADMAC y acrilato de sodio.

Para el homopolímero del DADMAC y los copolímeros DADMAC-AcNa se trató de seguir el método de Boothe[13], es decir, adicionar una solución de iniciador a la solución de monómeros, en este caso DADMAC(1) y acrilato de sodio(2), previamente preparada por neutralización de ácido acrílico con NaOH, y con un valor del pH inicial ajustado en 6.5. Las diferencias consistieron en que no se usó Na<sub>4</sub>EDTA, que el tiempo de adición fue de 1 hora, y que el iniciador fue un sistema redox formado por dos partes de PPS y una parte de metabisulfito de sodio disueltas en 75 ml de agua. El tiempo que se continuó la reacción después de finalizar la adición de iniciador fue de una hora. Todas las condiciones anteriores se resumen en la tabla 4.2

Tabla 4.2

Síntesis	[M] inic. (en peso)	[M] final (en peso)	Compos. M <sub>1</sub> (AcNa) en alimentación		Compos. M <sub>2</sub> (DADMAC) en alimentación		Tiempo tot. de reacción	Conc. de iniciador (PPS)		Temp (°C)
			Peso	Mol	Peso	Mol		%Peso	Mol/L	
R1-B	41.7 %	26%	45.8%	59.2%	54.2%	40.8%	2 h	0.503	1.90x10 <sup>-2</sup>	60
R2-B	29.8 %	20.8 %	45.8 %	59.2%	54.2%	40.8%	2 h	0.403	1.52x10 <sup>-2</sup>	68
R3-B	28.6 %	20 %	36.8 %	50%	63.2%	50%	3 ¼ h*	0.403	1.52x10 <sup>-2</sup>	68
R4-B	28.6 %	20 %	80%	87.3%	20%	12.7%	3 h	0.403	1.52x10 <sup>-2</sup>	68
R5-B	28.6 %	20 %	20%	30.1%	80%	69.9%	3 h	0.403	1.52x10 <sup>-2</sup>	68
R6-B	28.6 %	20 %	0%	-	100 %	100%	3 h	0.403	1.52x10 <sup>-2</sup>	68
R7-B	28.6 %	20 %	80%	87.3%	20%	12.7%	3 h	0.129	4.86x10 <sup>-3</sup>	68
R8-B	28.6 %	20 %	50%	63.2%	50%	36.8%	3 h	0.129	4.86x10 <sup>-3</sup>	68
R9-B	28.6 %	20 %	20%	30.1%	80%	69.9%	3 h	0.129	4.86x10 <sup>-3</sup>	68
R10-B	28.6 %	20 %	0 %	-	100%	100%	3 h	0.129	4.86x10 <sup>-3</sup>	68
R11-B	28.6 %	20 %	80%	87.3%	20%	12.7%	3 h	0.057	2.16x10 <sup>-3</sup>	68
R12-B	28.6 %	20 %	50%	63.2%	50%	36.8%	3 h	0.057	2.16x10 <sup>-3</sup>	68

\* En este caso el tiempo de adición fue de ½ hora.

El producto de cada reacción –el cual en todos los casos es una solución más o menos viscosa- requiere ser purificado eliminando el solvente (agua), y cierta cantidad de monómero residual.

La conversión sólo pudo estimarse mediante la cantidad de producto obtenido al final de la purificación, ya que no se pudo conocer la composición de la solución por medio de espectrometría infrarroja para determinar las cantidades precisas de monómeros residuales. Esto se debe a que los monómeros tienen gran tendencia a retener agua, especialmente la sal cuaternaria de amonio, y los espectros se verían interferidos por las señales de absorción del agua. Se entiende que el valor del rendimiento obtenido después de la purificación es menor que el valor real de la conversión, debido que cierta cantidad de polímero se pierde durante el proceso de purificación.

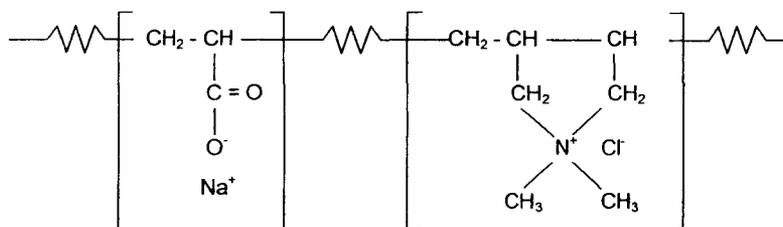
Además, debido a que por la naturaleza higroscópica de las unidades que constituyen a estos polímeros se torna más difícil su purificación cuando las moléculas tienen bajo peso molecular, no se realizó un muestreo del sistema reaccionante a bajas conversiones. En lugar de eso, se midieron únicamente conversiones finales.

El proceso de purificación, para los polímeros en cuya composición está incluido el DADMAC es el siguiente:

- Secado a 60-70°C a presión atmosférica para eliminar la mayor cantidad posible de agua.
- Secado a 60-70°C a vacío.
- Lavado con mezclas de acetona-metanol, en composiciones en volumen que variaron de acuerdo a la proporción de DADMAC incorporado –65/35 % para los polímeros 0/100 y 20/80 AcNa/DADMAC, 50/50 para el 50 AcNa/50 DADMAC, y 70/30 para el 80 AcNa/20 DADMAC-.
- Secado en vacío a 50-60°C
- Repetición de los pasos (c) y (d).

En el caso de los homopolímeros de ácido acrílico, basta con secar a temperaturas moderadas para eliminar el monómero sobrante.

La estructura general de los copolímeros a obtener –sin profundizar en el acomodo aleatorio o en bloque de los comonómeros en la molécula - es la siguiente:



Los datos de conversiones finales para los homopolímeros y copolímeros del DADMAC se encuentran en el *apéndice A.3*, tabla A.1. Esos datos pueden apreciarse de manera resumida en la *gráfica 4.8*:

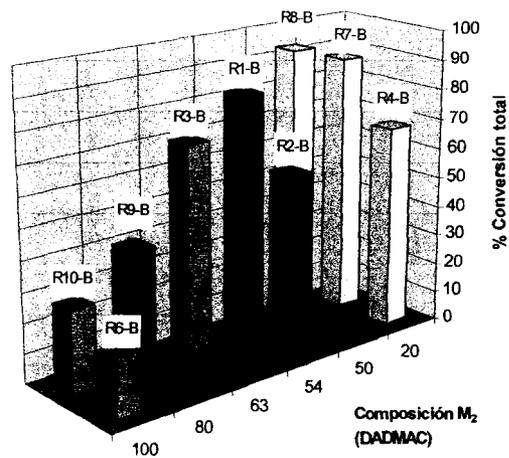


Figura 4.8. Conversiones totales al finalizar la reacción.

Puede notarse cierta regularidad en los datos de conversión, pues conforme aumenta el contenido de DADMAC en el copolímero, disminuye la conversión total. Esta tendencia aparece no sólo en la serie de reacciones R7-B a R10-B, sino también en las reacciones que implicaron distintas condiciones de reacción, pero iguales composiciones de comonómeros (R4-B, R2-B y R6-B).

La causa del descenso en los valores de conversión conforme aumenta la cantidad de polímero catiónico puede deberse no sólo a que la rapidez de polimerización del DADMAC sea menor (en la homopolimerización) sino a que en la copolimerización la unidad acrílica influya fuertemente en la tasa de propagación de los polímeros que tengan como radicales a unidades catiónicas. Esto se discutirá con mayor amplitud más adelante.

Otro conjunto interesante de resultados es el pH medido en la solución una vez que se pone fin a la reacción de polimerización. Los valores numéricos están también en el apéndice, pero pueden apreciarse en la gráfica siguiente:

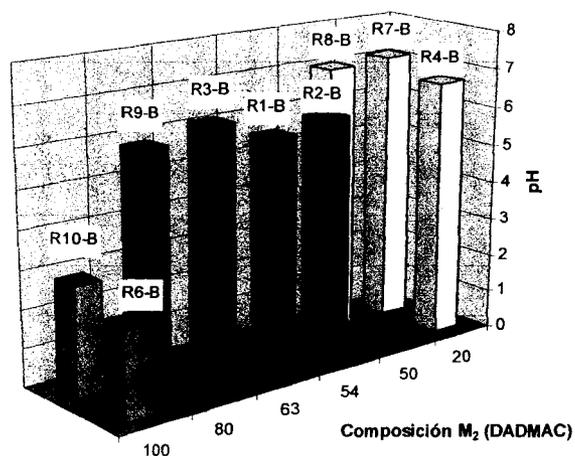


Figura 4.9. Valores de pH al concluir la polimerización.

Aquí también se observa una tendencia decreciente cuando aumenta la proporción del monómero catiónico. De acuerdo a la sección 1.2.4, las sales originadas por la neutralización de una base débil con un ácido fuerte ocasionan una gran acidez al incorporarse a un medio acuoso. Entonces, esta disminución del pH manifestada al aumentar la proporción de DADMAC puede explicarse si se considera al DADMAC como proveniente de un ácido fuerte (HCl) y una base débil (el hidróxido del compuesto cuaternario).

#### 4.4. Composición de los polímeros sintetizados

##### 4.4.1. Análisis elemental de los polímeros sintetizados.

Para poder conocer las composiciones reales de los copolímeros se realizó análisis elemental de los polímeros. El elemento que determina la composición porcentual del DADMAC es el nitrógeno, puesto no se encuentra en el acrilato sódico. Un hecho que deberá siempre tenerse en cuenta en los análisis es que los polielectrolitos son fuertemente higroscópicos, y por eso todas las cantidades deben corregirse al final por base seca de polímero. Las composiciones elementales se determinaron en forma absoluta, es decir, no se determinó ninguna por diferencia respecto al total. Los resultados de este análisis aparecen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3

POLIM.	COMPOSICIÓN ALIM. %AcNa/DADMAC	% PESO S	% PESO C	% PESO H	% PESO N	% PESO O
R7-B	80 / 20	0.046	38.20	5.52	1.32	35.70
R8-B	50 / 50	0.027	44.00	7.50	3.38	30.30
R3-B	37 / 63	0.159	42.24	7.45	3.83	27.13
R9-B	20 / 80	0.079	44.05	8.13	4.60	24.60
R10-B	0 / 100	0.412	49.63	10.00	7.10	15.24

Con base en estos resultados se calculó la composición en peso de cada uno de los monómeros y del agua por medio de cálculos estequiométricos, considerando que el contenido de nitrógeno se debe únicamente al monómero DADMAC, y el de oxígeno tanto al agua como a la unidad acrílica. Por medio de un sistema de ecuaciones estequiométricas, cuya deducción se encuentra en el *apéndice A.2*, se determinó el porcentaje de DADMAC, de acrilato de sodio, del grupo funcional  $\text{SO}_4$  y de agua. Una vez obtenido el contenido de agua, se corrigieron los valores restantes para excluirla de la composición. Los resultados aparecen en la tabla 4.4.

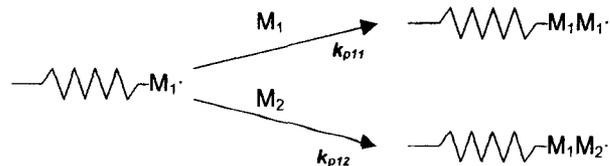
Tabla 4.4

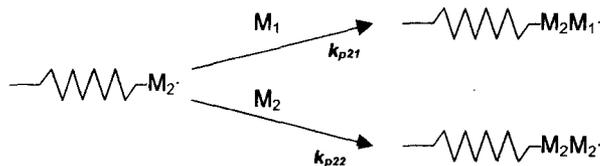
POLÍ- MERO	% Monómero en alimentación al inicio (base húmeda)				% Unidad en polímero (peso, base húmeda)				% Real en polímero (base seca)			
	PESO		MOL		AcNa	DAD-MAC	H <sub>2</sub> O	Gru- po SO <sub>4</sub>	PESO		MOL	
	AcNa	DAD-MAC	AcNa	DAD-MAC					AcNa	DAD-MAC	AcNa	DAD-MAC
R7-B	80.0	20.0	87.30	12.70	74.43	14.91	10.52	0.14	83.31	16.69	89.56	10.44
R8-B	50.0	50.0	63.22	36.78	50.98	36.62	12.33	0.07	58.20	41.80	69.78	30.22
R3-B	36.8	63.2	50.00	50.00	41.72	44.27	13.54	0.48	48.52	51.48	61.83	38.17
R9-B	20.0	80.0	30.06	69.94	32.40	52.78	14.59	0.24	38.04	61.96	51.35	48.65
R10-B	-	100.0	-	100.0	-	84.79	13.93	1.28	-	100	0	100.0

Puede notarse que las composiciones reales del copolímero no son las que existen en el medio de reacción, existiendo siempre una mayor proporción de la unidad acrílica. Esto podría deberse a que la rapidez de polimerización del acrilato de sodio es superior a la del DADMAC, lo que provocaría una incorporación mayor de dicho monómero en las macromoléculas. Lo anterior puede confirmarse si se obtienen las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$  de los monómeros acrilato sódico (1) y DADMAC (2), las cuales miden la rapidez con la que se incorpora cada monómero de acuerdo a la unidad monomérica presente en el extremo que se propaga. Estas relaciones, su obtención y significado se detallan en la sección siguiente.

#### 4.4.2. Relaciones de reactividad $r_1$ y $r_2$ para los copolímeros de acrilato de sodio(1) y DADMAC(2).

Las relaciones de reactividad surgen al considerar el modelo siguiente de copolimerización:





En esta sección, se considerará como monómero (1) al acrilato de Na, y como monómero (2) al DADMAC. Las relaciones de reactividad se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$$

Con el fin de deducir estas relaciones pueden emplearse diversos métodos. Uno de los más usados, el de Fineman-Ross[29] utiliza una regresión lineal de la ecuación

$$\frac{X(Y-1)}{Y} = r_1 \frac{X^2}{Y} - r_2, \quad \text{donde } X = [M_1]/[M_2] \text{ (en la alimentación), y } Y = d[M_1]/d[M_2] \text{ (en el polímero)}$$

Debido a que los datos requeridos para este modelo son composiciones a baja conversión, no es adecuado para la experimentación presente. Otro modelo que relaciona conversiones con cambios en la composición de los comonómeros y que puede usarse a conversiones elevadas es el expuesto por algunos autores como O'Driscoll y Meyer[30,31]:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[ \frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[ \frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma, \quad \text{donde } (f_1)_0 \text{ y } (f_2)_0 \text{ son las fracciones molares de (1) y (2) en}$$

la alimentación (en este caso, en el medio reaccionante) al inicio de la reacción, y  $f_1$  y  $f_2$  están referidas a los valores que tienen estas variables en cualquier momento. Estos últimos valores pueden determinarse mediante un balance de materia para este sistema, ya que se conocen las proporciones de cada monómero incorporadas al polímero, mismas que aparecen en las últimas dos columnas de la *tabla 4.4*. En vista de que también se conocen las cantidades totales de cada monómero, pueden determinarse las cantidades –y proporciones– de cada monómero presentes en el medio reaccionante. Los otros parámetros son:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)}, \quad \beta = \frac{r_1}{(1-r_1)}, \quad \gamma = \frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)} \quad \text{y} \quad \delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)}$$

Se introdujeron diversos valores en esta ecuación por ensayo y error hasta encontrar los valores de  $r_1$  y  $r_2$  que mejor correlacionaban los valores calculados con los datos experimentales de conversión y composiciones molares. Los valores de las relaciones de reactividad hallados son:

$$r_1 = 1.42, \quad \text{y} \quad r_2 = 0.115.$$

El ajuste experimental puede apreciarse en la gráfica siguiente:

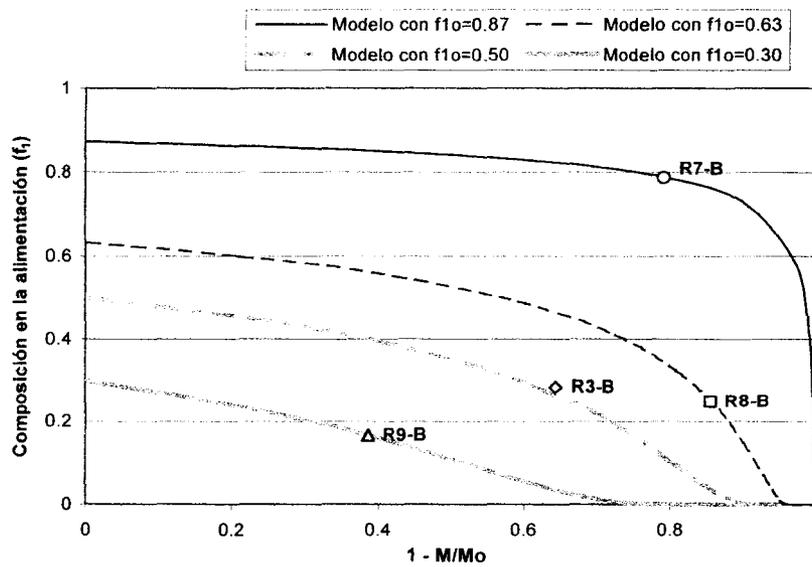


Figura 4.10. Composición en la alimentación del monómero AcNa ( $f_1$ ) vs. conversión total.

Por lo tanto, la hipótesis de que en la copolimerización el AcNa es la unidad que se incorpora de forma preferente sobre el DADMAC se confirma al saber que el valor de la constante  $r_1$  es mayor que el de la constante  $r_2$ . Esto debido a que cuando  $r_2$  es de poca magnitud, el radical polimérico tipo

(2) prefiere reaccionar con el monómero (1) en lugar de reaccionar con el tipo (2). Además, al ser relativamente pequeño el valor de  $r_2$ , se tiende a la alternancia cuando la proporción del monómero (2) es preponderante en el polímero.

#### 4.5. Peso molecular y viscosidad intrínseca de los polímeros sintetizados.

##### 4.5.1. Homopolímeros del ácido acrílico.

Los homopolímeros del ácido acrílico (PAA) se caracterizaron por viscosidad intrínseca de las soluciones de su sal sódica (PANA) para conocer sus pesos moleculares promedio mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:  $[\eta] = k M^\alpha$ . Para el caso del ácido acrílico y su sal sódica se encuentra mucha documentación sobre parámetros viscosimétricos para distintos solventes y contraiones.

En particular, se escogió el sistema usado por Newman[32] para el poliacrilato de sodio a 25°C en solución acuosa 1M de NaCl. Los detalles del método se discuten en la sección 4.5.3, y los valores de  $k$  y  $\alpha$  utilizados fueron:

$$k = 1.547 \times 10^{-4} \text{ dL/g}, \text{ y } \alpha = 0.9$$

Tabla 4.5

Reacción	$[\eta]$ (g/dl)	$M_v$ prom.	D. P.
R1-A	1.1875	20 740	220
R2-A	1.6991	30 881	328
R3-A	1.0489	18 069	192
R4-A	0.7518	12 480	133
R5-A	1.1480	19 975	212

##### 4.5.2. Peso molecular de los copolímeros.

En el análisis elemental también se consideró el contenido de moléculas de iniciador incorporadas en las macromoléculas, determinando el porcentaje de azufre presente. No se sabe si la polimerización

termina por acoplamiento o por desproporción (implicando que existen dos o una molécula de grupo sulfato por molécula de polímero, respectivamente). Por ello el peso molecular promedio en número puede estar entre esos dos valores. De todas formas, se realizaron los cálculos considerando ambas proporciones de grupos terminales, y se llegaron a los valores siguientes:

**Tabla 4.6**

<b>Polímero</b>	<b>Composición inicial en la alimentación AcNa/DADMAC (peso)</b>	<b>Composición real AcNa/DADMAC (molar)</b>	<b>M<sub>n</sub> (considerando acoplamiento)</b>	<b>M<sub>n</sub> (considerando desproporción)</b>
R7-B	80% / 20%	90% / 10%	<b>127 313</b>	<b>63 656</b>
R8-B	50% / 50%	70% / 30%	<b>224 541</b>	<b>112 270</b>
R9-B	20% / 80%	51% / 49%	<b>69 517</b>	<b>34 758</b>
R10-B	0% / 100%	0% / 100%	<b>12 946</b>	<b>6 473</b>

#### **4.5.3. Viscosidad intrínseca de los copolímeros.**

Como ya se dijo en el capítulo 1 -sección 1.2.2-, debe procederse con cuidado cuando se quiere determinar la viscosidad intrínseca de un polielectrolito, pues si la concentración de iones en la solución es muy baja, los valores obtenidos no seguirán la conducta lineal predicha para las soluciones de polímeros no iónicos.

En la preparación de las soluciones de poliácido de sodio se partió de una solución previa de ácido poliacrílico. Esta solución se neutralizó con una cantidad de NaOH estequiométricamente proporcional al número de moles de monómero al cual equivaldría la masa de PAA; y después de efectuada la neutralización, se adicionó el NaCl. Puesto los valores de Mark-Houwink se aplican a soluciones de Pa-Na y no de PAA, debe corregirse la concentración de PAA original:  $[PA-Na] = 1.30517x[PAA]$ . Los resultados se mostraron ya en la sección 4.5.1. El viscosímetro usado fue un Cannon-Fenske no. 50, con un volumen fijo de 7.0 ml.

Además de las mediciones anteriores, también se determinaron valores de viscosidad intrínseca para los copolímeros disueltos en solución acuosa bajo las mismas condiciones (1M de NaCl, 25°C, mismo viscosímetro). El pH se ajustó al valor de 7.0, con variaciones de 0.1 unidades. Aunque no se cuenta con parámetros de Mark-Houwink para los copolímeros, sí existen datos para el

homopolímero de DADMAC en solución acuosa 1M de NaCl, y a temperaturas de 20 y 25°C, aunque no en el intervalo de pesos moleculares bajos:

$$[\eta] = 9.44 \times 10^{-8} M_w^{0.55} \text{ (dL/g) , a } 20^\circ\text{C, } M_w \text{ comprendido entre 200 000 y 1 000 000[33].}$$

$$[\eta] = 4.61 \times 10^{-5} M_w^{0.80} \text{ (dL/g) , a } 25^\circ\text{C, } M_w \text{ comprendido entre 89 000 y 470 000[34].}$$

A objeto de comparación, se determinó la viscosidad intrínseca del homopolímero de DADMAC a esas temperaturas, y el peso molecular obtenido difiere del valor estimado por la técnica de grupos terminales. Debe recordarse que el resultado obtenido por el análisis de grupos terminales es un promedio en número, mientras que el obtenido por viscosimetría es un promedio en peso, y que la relación supuesta entre ambas clases de promedio —o índice de polidispersidad- para polímeros sintetizados por radicales libres debe ser mayor a 1. Es bastante común que este índice esté cercano o sea mayor a 2. En la tabla siguiente aparece la comparación entre esos resultados, donde se incluyeron los valores de  $M_n$  que se supone tendrían los polímeros si terminaran tanto por acoplamiento como por desproporción:

Tabla 4.7

Polímero	Compos. en alim. (AcNa/DADMAC)	[ $\eta$ ] (dL/g)		$M_w$ calculado por viscosimetría		$M_n$ calculado por análisis elemental			
		a 20°C	a 25°C	20°C (ref. [33])	25°C (ref. [34])	Terminación por acoplamiento		Terminación por desproporción	
						$M_n$	Polidispersidad (suponiendo [34])	$M_n$	Polidispersidad (suponiendo [34])
R10-B	0/100	0.335	0.408	$8.1 \times 10^{11}$	85 842	12 946	6.6	6 473	13.3
R9-B	20/80	-	0.819	-	-	69 517	-	34 758	-
R8-B	50/50	-	1.278	-	-	224 541	-	112 270	-
R7-B	80/20	-	0.973	-	-	127 313	-	63 656	-

De los resultados a 25°C para el homopolímero DADMAC, se observa gran diferencia entre los valores de  $M_w$  y  $M_n$ , misma que puede deberse a dos causas:

(a). Los parámetros de las ecuaciones de Mark-Houwink empleadas fueron determinados en un intervalo de pesos moleculares de medios a altos (especialmente en el trabajo de Wyroba[33], con

pesos moleculares arriba de  $10^5$ ), magnitud distinta a la de los pesos moleculares que se están estudiando (cerca de  $10^4$ ).

(b). Existe gran polidispersidad en el homopolímero de DADMAC sintetizado. En cuanto a esto existen referencias[35] que hacen mención de la elevada constante de transferencia de cadena de los radicales alílicos como causa de las reacciones alternas, las cuales por su parte pueden ocasionar desviaciones al peso molecular. La baja tasa de polimerización también se atribuye a que en los sistemas de iniciación redox existen reacciones de combinación del ciclopolímero con átomos de cloro originados por la reacción de iones persulfato con los iones cloruro del monómero[36].

Una conclusión interesante que puede extraerse de los valores de polidispersidad para el homopolímero de DADMAC, es que es más probable que el mecanismo de terminación predominante sea la terminación por acoplamiento. Esto debido a que la terminación por desproporción implicaría un valor muy elevado para el índice de polidispersidad, suponiendo que es válido el estimar a  $M_w$  mediante la ecuación propuesta por Burkhardt (referencia [34]).

## 4.6. Análisis espectrométrico I.R. y de R.M.N.

### 4.6.1. Espectrometría Infrarroja.

Se usó la técnica del análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para muestras de copolímeros R7-B a R9-B, incorporando las muestras en pastillas de KBr. Se utilizó un equipo Nicolet 710, con alcance de 4000 a 400 números de onda. Se encontraron referencias sobre los homopolímeros del DADMAC[38] y del acrilato de sodio[37], mismos que aparecen a continuación:

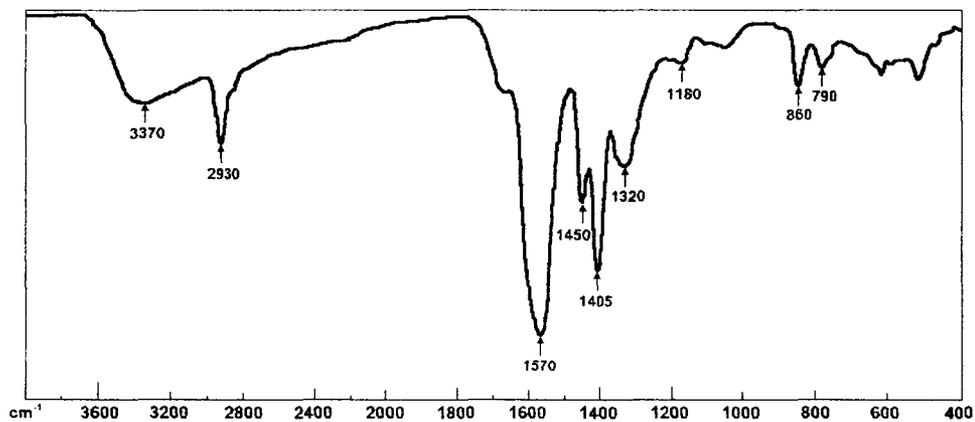


Figura 4.11. Espectro I.R. del poliacrilato de sodio [37].

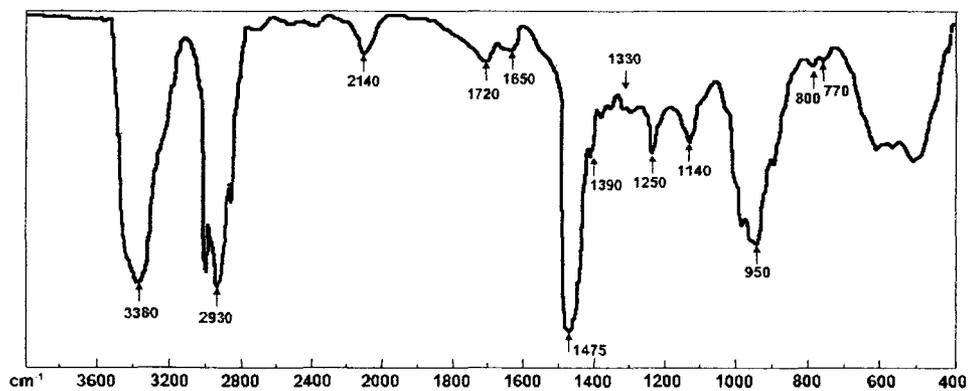


Figura 4.12. Espectro I.R. del poli-cloruro de dialildimetil amonio [38].

Los picos de absorción característicos de los homopolímeros se encuentran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8

Poli-acrilato sódico			Poli-DADMAC		
No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origen	Referencia	No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Origen	Referencia
790	Balanceo de grupos CH <sub>2</sub>	39, 40	770, 800	Balanceo de grupos CH <sub>2</sub>	39, 40
			950	Probable elongación del enlace C-N en la amina cuaternaria	41
1180	Deformaciones en grupos CH <sub>2</sub> (vibraciones esqueléticas)	40	1140	Probable deformación en grupos CH <sub>2</sub> cíclicos	40
			1250	No identificada, probables vibraciones esqueléticas	
1320	Flexiones de enlaces CH en grupos R-CH-R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	40	1300, 1330	Flexiones de enlaces CH en grupos R-CH-R <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	41
			1390	Flexión simétrica C-H en grupos CH <sub>3</sub>	41
1405	Deformación simétrica de anión carboxilato	42			
1450	Flexión C-H en grupos CH <sub>2</sub>	40	1475	Flexión asimétrica C-H en grupos CH <sub>3</sub>	40
1570	Deformación asimétrica de anión carboxilato	42			
			1650	Deformación de doble enlace carbono-carbono (monómero sin reaccionar)	43
			1730	No identificada, probables deformaciones de enlaces C=O, presencia de CO <sub>2</sub>	43
			2140	No identificada, probable deformación de enlaces cíclicos C-N	
2930	Alargamiento enlaces CH	40	2930	Alargamiento enlaces C-H	40
3370	Deformaciones de enlaces puente de hidrógeno (agua y grupos ácido restantes)	39	3370	Deformaciones de enlaces puente de hidrógeno (agua y grupos ácido restantes)	39

Puede apreciarse que en los espectros de los copolímeros obtenidos que aparecen en la figura 4.13 aparecen casi todos los picos mencionados. Sin embargo, los espectros son muy

similares, debido a que las bandas de absorción para los homopolímeros al compararlos entre sí son muy parecidas.

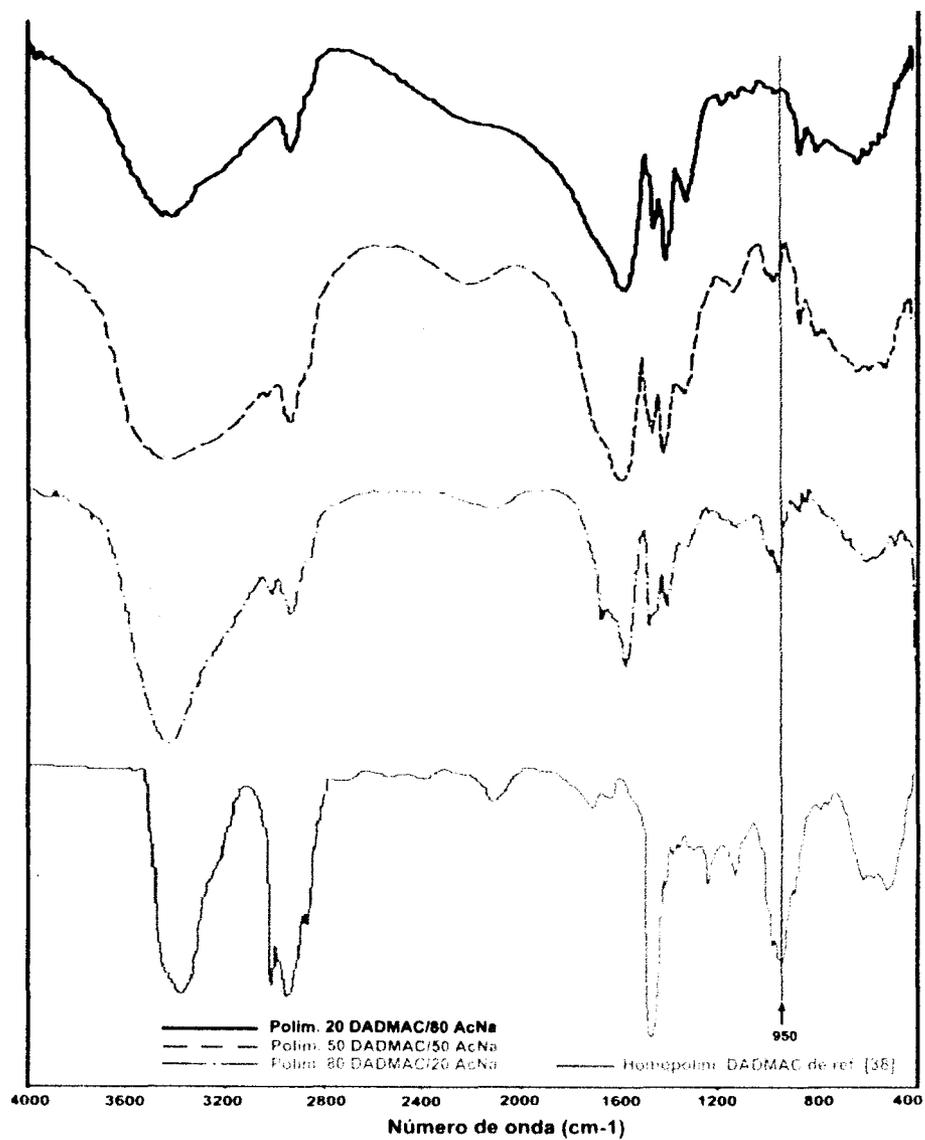


Figura 4.13. Espectros I.R. de copolímeros AcNa/DADMAC

La única longitud de onda que muestra una diferencia significativa es la de  $950\text{ cm}^{-1}$  debida al enlace carbono-nitrógeno cuaternario. Pese a que tiene poca intensidad, puede observarse que conforme se incrementa el contenido del monómero cuaternario, se incrementa la magnitud de tal pico de absorción.

Otra banda en la que se notan diferencias es la de  $1475\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la flexión del enlace C-H en los grupos  $\text{CH}_3$  de las unidades a la amina cuaternaria. La intensidad de absorción en esta frecuencia se incrementa conforme lo hace la proporción de unidades catiónicas en el copolímero. Lo contrario ocurre con la frecuencia de  $1405\text{ cm}^{-1}$ , frecuencia característica del anión carboxilato, pues la absorción de radiación I.R. disminuye al descender la cantidad de unidades acrílicas presentes en la cadena.

La similitud encontrada en los espectros de polímeros de distinta composición justifica el que no se empleara esta técnica en lugar de la técnica de análisis elemental para determinar la composición de los copolímeros (sección 4.4.1).

#### **4.6.2. Resonancia Magnética Nuclear. Espectros de protón.**

El espectro de protón se obtuvo utilizando agua deuterada como disolvente y a temperatura ambiente. Sin embargo, como lo muestra el espectro, no fue posible realizar un análisis estructural preciso debido a que el espectro tiene señales anchas y probablemente sobrepuestas que no presentan multiplicidad, a excepción de unas señales pequeñas cerca de las 6 ppm, las que seguramente corresponden a los radicales metilo del cloruro de dialilidimetilamonio. Tanto para este análisis como para el análisis de Carbono 13, se utilizó un equipo Geol de 300 MHz, ubicado en el laboratorio de resonancia magnética nuclear del I.M.P.

Puesto que se intentó mejorar la calidad del espectro sin resultados aceptables, sólo se efectuó el análisis a un polímero, en este caso, el de composición en la alimentación 50/50 (composición molar real 70 AcNa/ 30 DADMAC).

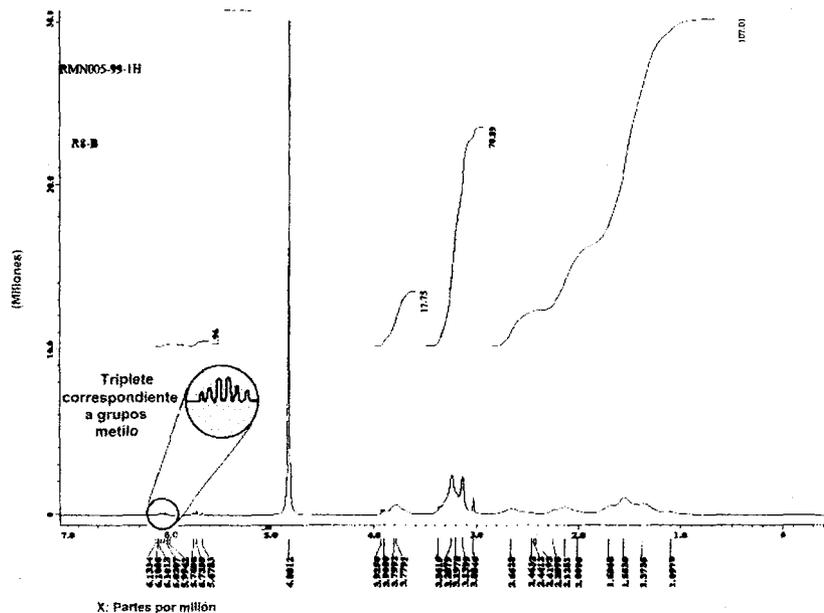


Fig. 4.14. Espectro R.M.N. de protón para el copolímero 50 DADMAC/ 50 AcNa

#### 4.6.3. Resonancia Magnética Nuclear. Espectro de $^{13}\text{C}$ .

El espectro de  $^{13}\text{C}$  para el copolímero 50/50 (70% mol AcNa/ 30% mol DADMAC) confirma la presencia del cloruro de dialildimetil amonio. Se observa una banda atribuible a carbonilo (185 ppm), probablemente de ácido carboxílico, y otras señales en el intervalo de 20 a 80 ppm que, de acuerdo a la literatura, sugieren la presencia de un derivado de cloruro de pirrolidinio o de piperidinio[12]. Esta afirmación debe tomarse con reservas ya que el espectro presenta una baja relación señal/ruido y las señales no se encuentran bien definidas.

En especial, dos señales que parecen indicativas de que existe un anillo de cinco átomos son las que aparecen cerca de las 71 y 72 ppm. Según Lancaster, Baccei y Panzer, quienes sitúan estas señales en 73.2 y 73.8 ppm[12], corresponderían a los dos carbonos metilénicos unidos al átomo de

nitrógeno en el anillo pirrolidínico del poli-DADMAC (en configuración cis y trans). Lo anterior indicaría que **la unidad catiónica existe como parte de una estructura polimérica –al haberse formado el anillo pirrolidínico-, y no sólo como monómero sin reaccionar.** Esto no es tan redundante, ya que **en las síntesis de copolímeros con unidades iónicas de carga opuesta no siempre se obtienen polianfólitos, sino a veces homopolímeros de uno solo de los monómeros iónicos con el otro presente como un contraión monomérico**[44].

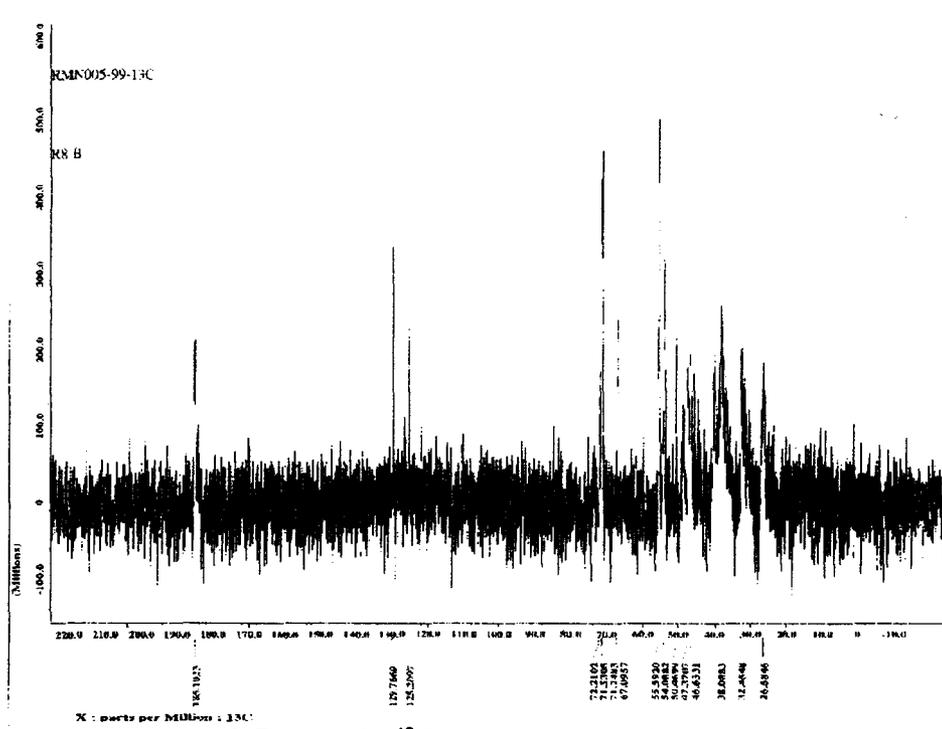


Figura 4.15. Espectro de  $^{13}\text{C}$  para el copolímero 50 DADMAC/ 50 AcNa

Al igual que en el caso de la técnica de protón, se intentó mejorar la calidad del espectro variando temperatura, concentración y tiempos de relajación, pero sin obtener mejoras considerables. Por esta razón, no se continuó analizando el resto de los polímeros. El espectro de  $^{13}\text{C}$  se obtuvo después de 16 000 acumulaciones (21 horas de adquisición) a 80°C.

#### 4.7. Análisis térmico de polímeros.

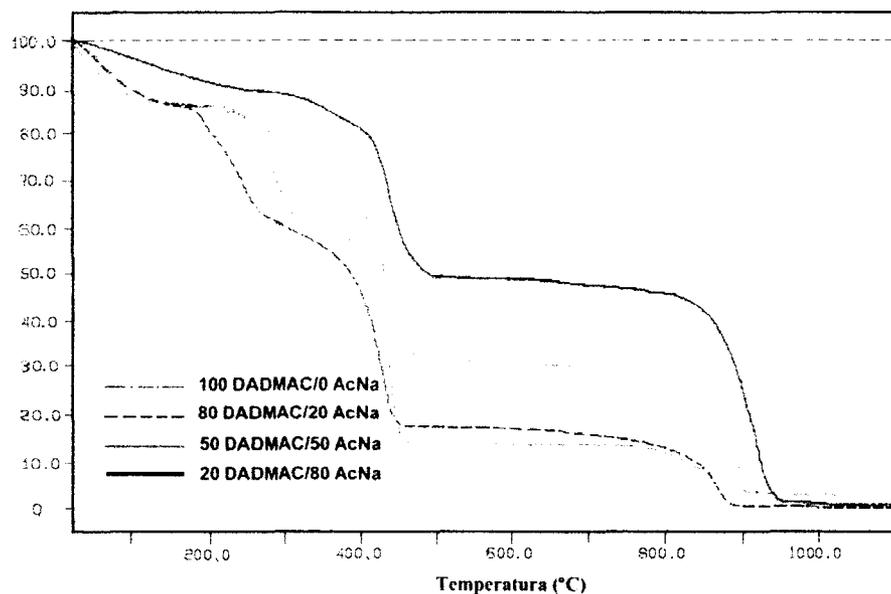
##### 4.7.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA).

Se determinaron las curvas de degradación para la serie de polímeros R7-B a R10-B en un aparato Perkin-Elmer TGA 7 con una rapidez de calefacción de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 4.9

POLÍMERO Y COMPOSICIÓN (en peso)	TEMP. A LA QUE OCURRE MÁXIMA PÉRDIDA DE PESO	INTERVALO DE TEMPERATURAS	PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE PESO	PÉRDIDA ACUMULADA %
Copolímero R7-B 80 % sal sódica del ácido poliacrílico 20 % cloruro de dialil dimetil amonio	99 °C	26 – 280	11.0	11.0
	365 °C	280 – 384	6.41	17.41
	493 °C	384 – 530	33.68	51.09
		596 – 783	2.63	53.72
	920 °C	783 – 964	44.75	98.47
Copolímero R8-B 50%sal sódica ácido poliacrílico, 50%DADMAC	71 °C	28 – 215	14.57	14.57
	297 °C	215 – 332	11.57	26.11
	377 °C	332 – 388	6.77	32.88
	440 °C	388 – 522	35.72	68.6
	864 °C	600 – 1025	30.52	99.12
Copolímero R9-B 20%sal sódica ácido poliacrílico, 80%DADMAC	56 °C	27 – 174	14.64	14.64
	248 °C	174 – 293	24.47	39.11
	322 °C	293 – 348	4.59	43.7
	431 °C	348 – 480	39.48	83.18
	867 °C	614 – 910	15.84	99.02
Homopolímero R10-B 100% DADMAC	56 °C	31 – 157	13.49	13.49
	295 °C	207 – 355	26.42	39.91
	436 °C	355 – 476	45.59	85.5
	852 °C	731 – 1000	10.7	96.2

En general puede apreciarse que las rampas de descomposición de cada polímero se separan conforme aumenta el contenido de DADMAC, señal de la incorporación de dicho monómero en la estructura molecular. Esto implica que la unidad de DADMAC en general es más fácilmente degradable que la unidad acrílica, situación que puede observarse mejor en la *figura 4.16*.



**Figura 4.16. Análisis termogravimétrico**

De la tabla 4.9 y de la figura 4.16 pueden observarse cinco fases de pérdida de peso:

1ª, una pérdida relativamente baja, no superior a 15 %, y a temperaturas por debajo de 100°C, que puede identificarse con evaporación de agua adsorbida por el polímero, dado que son muy higroscópicos.

2ª, una descomposición de 250 a 300°C, la cual crece en magnitud conforme crece la proporción del segundo monómero, exceptuando en el caso del polímero con bajo contenido de DADMAC, en el cual no aparece o está atenuada. En el resto de los copolímeros, puede relacionarse esta pérdida con la ruptura de los enlaces del nitrógeno presente en el anillo interno del poli-DADMAC, tal vez con liberación de amoníaco y algunas aminas con uno o dos átomos de carbono.

3ª, una pérdida arriba de 360°C, pequeña en magnitud, tal vez correspondiente a la descomposición o condensación de la fracción acrílica del copolímero, pues no se nota en el homopolímero de DADMAC. Puede notarse que a menor contenido de acrilato, menor pérdida de peso en este intervalo de temperaturas.

4ª, una pérdida de peso arriba de 420 °C. Esta pérdida se incrementa conforme lo hace la proporción de DADMAC, pero también está presente en el polímero con mayor contenido de unidades acrílicas. Seguramente está relacionada con ambos tipos de descomposición, tanto de las unidades acrílicas como de las pirrolidínicas.

Por último, ocurre una 5ª pérdida alrededor de 700– 900 °C, que seguramente es una combustión-calcinación de las moléculas orgánicas. Esta pérdida es bastante importante para los copolímeros con alta proporción de acrilato, y disminuye en proporción cuando se incrementa la presencia del otro monómero. Esto indica que las fracciones moleculares provenientes de la unidad acrílica son más difíciles de volatilizar que las fracciones que provienen de la sal de amonio cuaternario.

#### 4.7.2. Análisis térmico diferencial (DTA).

Los resultados de los análisis efectuados tanto a los copolímeros como al homopolímero del ácido acrílico (R1-A) se encuentran resumidos en la tabla siguiente.

Tabla 4.10

POLIMERO	INTERVALO DE TEMP. (°C)	TRANSICIÓN
R1-A 0 DADMAC/100 AcNa	220 – 250	ENDOTÉRMICA
	380 – 420	ENDOTÉRMICA
R7-B 20 DADMAC/80 AcNa	320 – 380	ENDOTÉRMICA
	408 – 445	ENDOTÉRMICA
	445 – 480	ENDOTÉRMICA
	620 – 645	ENDOTÉRMICA
	830 – 950	ENDOTÉRMICA
R8-B 50 DADMAC/50 AcNa	410 – 440	ENDOTÉRMICA
	440 – 495	ENDOTÉRMICA
	620 – 645	ENDOTÉRMICA
R9-B 80 DADMAC/20 AcNa	185 – 240	ENDOTÉRMICA
	255 – 320	ENDOTÉRMICA
R10-B 100 DADMAC/0 AcNa	250 – 360	ENDOTÉRMICA

De estas transiciones es poco lo que puede deducirse, pues al estar poco definidas no puede hablarse con certeza de puntos de fusión o de transición vítrea, aunque para el homopolímero de ácido acrílico la segunda transición podría corresponder a una temperatura de transición vítrea comunicada por Eisenberg, Tokoyama y Sambaldo de 379°C [45]. El resto de las transiciones parecen corresponder más bien a degradación o descomposiciones moleculares.

En este análisis se empleó un equipo Perkin Elmer DTA 1700.

## Referencias.

1. Odian, G. *Principles of Polymerization*, 1981, Wiley and Sons, New York, pp. 179-188.
2. Nemeč, J.W. and Bauer, W. Jr. en *Encyc. of Polym. Sc. & Eng.* (Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G. and Menges, G. editors) "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", 1988, Wiley & Sons, New York, pp. 211.
3. Pinner, S.H; *J. Polym. Sci.*, 1952, **9**, 282.
4. Blauer, G.; *J. Polym. Sci.*, 1953, **11**, 189.
5. Thomson, the late R.A.M. en *Developments in Ionic Polymers-2* (Wilson, A.D. and Prosser, H.J. editors) "Preparation of Ionic Polymers", 1990, Elsevier Applied Science Pub., London-New York, pp.10.
6. Kabanov, V.A., Topachiev, D.A. and Karaputadze, T.M.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1973, **42**, 173-183.
7. Matsumoto, A. en *Polymeric Materials Encyc.* (Salamone, J.C., editor) "Cyclopolymerization (Nonconjugated Dienes)", 1996, CRC Press, Boca Raton, Fla., pp. 1758-1765.
8. Butler, G.B and Angelo, R.J.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3128.
9. Butler, G.B.; *J. Polym. Sci.*, 1960, **48**, 279.
10. Matsumoto, A., Tereda, T. and Oiwa, M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1987, **25**, pp.775.
11. Gibbs, W.E. and Barton, J.M.; *Vinyl Polymerization*, vol. 1 (Ham, G.E. editor), 1967, Marcel Dekker, New York, pp. 59.
12. Lancaster, J.E., Baccei, L. and Panzer, H.P; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 1976, **14**, pp. 549.
13. Boothe, J.E., Flock, H.G. and Hoover, M.F; *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1970, **A4(6)**, pp.1419.
14. Hahn, M. and Jaeger, W.; *Angew. Makromol. Chem.*, 1992, **198**, pp. 165-178.
15. Schildknecht, C.E. en *Encyc. of Polym. Sc. & Eng.*, (Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G. and Menges, G. editors) "Diallyl and Related Polymers", 1988, Wiley & Sons, New York, pp. 805.
16. Suen T.J. and Schiller, A.M; U.S. Patent No. 3 171 805 (March 2, 1965).
17. Doyle, C.L.; U.S. Patent No. 4 160 731 (July 10, 1979).
18. Anónimo, 1968; *Chem. Eng. News*, 46, citado por Wandrey, C. en *Adv. Polym. Sc.*, 1999, **145**, pp. 127.
19. Chung, D.K., Shetty, C.S., Ramesh, M.; U.S. Pat. 5 601 725 (1997).
20. Kerr, E.M.; U.S. Pat. 5 603 841 (1995).
21. Biermann, C.J.; *Handbook of pulping and papermaking*, 1996, Academic Press, San Diego.
22. Windhager, R.H. and Hwang, M.H.; Eur. Pat. Appl. 12 517 (June 25, 1980).
23. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 59, 50 053 (Mar. 22, 1984).
24. Boothe, J.E., Morse, L.D. and Klein, W. L., Eur. Pat. Appl. 0 269 243 B1 (Mar. 2, 1993).

25. Bernas, S.M., Oades, J.M. and Churchman G.J.; *Australian J. Soil Research*, 1995, **33**, pp. 805.
26. Bernas, S.M. et al; *Australian J. Soil Research*, 1995, **33**, pp. 369.
27. Laughlin, H.C. and Weaver, J.D.; U.S. Patent No. 4 366 071 (Dec. 28, 1982); U.S. Patent. No. 4 366 072 (Dec. 28, 1982).
28. Wandrey, C., Hernández-Barajas, J., Hunkeler, D.; *Adv. Polym. Sc.*, 1999, **145**, pp. 172.
29. Fineman, M., Ross, S.; *J. Polym. Sc.*, 1950, **V**, pp. 259.
30. Dionisio, J. M. and O'Driscoll, K. F.; *J. Polym Sc. Polym. Lett. Ed.*, 1979, **17**, 701.
31. Meyer, V. E. and Chan, R. K. S.; *J. Polym. Sc.*, 1968, **C25**, 11.
32. *Polymer Handbook* (Brandrup, J. and Immergut, E.H. editors), 1975, Wiley and Sons, New York.
33. Wyroba, A., Siniarska, B., Witek, E.; *Polimery (Warsaw)*, 1996, **41**, 150.
34. Burkhardt, C.W., McCarthy, K.J., Parazak, D.P; *J. Polym. Sc. Polym. Lett. Ed.*, 1987, **25**, pp. 209.
35. Huang, S.Y. and Lipp, D.W. en *Polymeric Materials Encyc.* (Salamone, J.C., editor) "Flocculants (Organic, Overview)", 1996, CRC Press, Boca Raton, Fla., pp. 2430.
36. Jaeger W., Gohlke, U., Hahn, M., Wandrey, C., Dietrich, K.; *Acta Polym.*, 1989, **40**, pp. 161.
37. Hummel, D.O.; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, 1991, vol. 1, Hanser Verlag Publ., Berlin, pp. 327.
38. Hummel, D. O.; *op. cit.*, pp. 326.
39. Crompton, T. R; *Analysis of Polymers -An Introduction*, 1991, Pergamon Press, London, pp.82-89.
40. *The Aldrich Library of FT-I.R.*, 1981, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis., pp. 2-3.
41. *Op. cit.*, pp. 164.
42. *Op. cit.*, pp. 232.
43. Hummel, D.O. and Scholl, F.K.A.; *Analysis of Polymers, Resins and Additives An Atlas*, 1971, Wiley Interscience, New York-Londodn, pp. 59.
44. Butler, G.B., Zhang, N.Z. en *Water Soluble Polymers- A.C.S. Symposium Series*, "Synthetic Methods for Water-Soluble Monomers and Polymers", 1991, **467**, pp. 47.
45. Eisenberg, A., Yokoyama, T. and Sambaldo, E.; *J. Polym. Sci, A-1*, 1969, **7**, pp. 1717.

## ***Capítulo 5***

### ***Comportamiento de fluidos de perforación poliméricos***

## 5.1. Introducción.

En este capítulo se hará mención primeramente de los métodos utilizados para evaluar el desempeño de los fluidos de perforación (sección 5.2), y posteriormente de los resultados obtenidos al realizar esas pruebas (sección 5.3).

## 5.2. Pruebas de desempeño.

### 5.2.1. Reología.

La viscosidad plástica y el punto de cedencia de un fluido plástico o de Bingham se determinan mejor en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos. La ventaja principal de este instrumento es que, a partir de cierta velocidad de rotación el flujo tapón es eliminado, y la curva de consistencia se vuelve lineal. Existen diversos modelos de viscosímetros rotacionales de cilindros concéntricos adecuados para mediciones reológicas de los fluidos de perforación. Todos están basados en el modelo de Savins y Roper, el cual permite calcular la viscosidad plástica y el punto de cedencia simplemente a partir de dos lecturas a 600 y a 300 r.p.m., respectivamente[1]. A estos viscosímetros

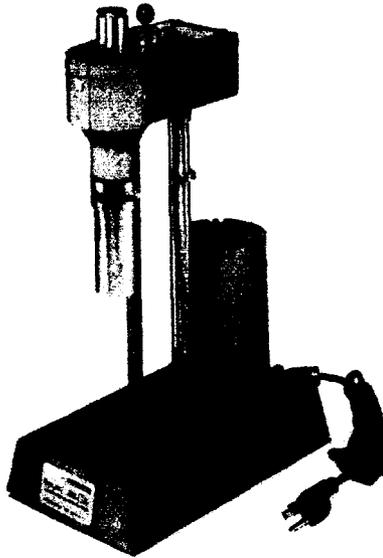


Figura 5.1. Viscosímetro de lectura directa Fann 35

se les conoce como *viscosímetros de lectura directa*. El modelo más conocido para mediciones a presión atmosférica y temperaturas poco elevadas es el Fann 35 –*figura 5.1-*, el cual además de ser capaz de trabajar a las dos velocidades anteriores, también puede tomar lecturas a 200, 100, 6 y 3 r.p.m.

En el viscosímetro Fann 35 la viscosidad plástica y el punto de cedencia (YP) se determinan como sigue [1,2]:

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300}$$

$$YP = \theta_{300} - \mu_p$$

donde  $\theta_{600}$  y  $\theta_{300}$  son las lecturas tomadas a 600 y a 300 r.p.m., respectivamente, y las unidades en las que se obtiene  $\mu_p$  y YP son centiPoises ( $10^{-3}$  Pa·s) y lb/100 ft<sup>2</sup>, respectivamente. La viscosidad aparente se obtiene (en centipoises) dividiendo la lectura obtenida a 600 r.p.m. entre 2:

$$\mu_{ap} = \theta_{600}/2$$

El esfuerzo de gel o gelatinosidad se obtiene con la lectura máxima a la velocidad de rotación mínima (3 r.p.m.) después de dejar reposar al fluido por el tiempo que corresponda a la prueba. Sus unidades también son lb/100 ft<sup>2</sup>. La conversión a Pa se obtiene multiplicando por 0.478. Esta prueba se efectúa bajo la norma API correspondiente [2].

Pueden medirse parámetros reológicos tanto de lodos recién preparados o *lodos frescos*, como de *lodos añejados*. El añejamiento consiste en introducir el fluido en el interior de celdas que son presurizadas con nitrógeno y mantenidas dentro de un horno de rodillos el cual rota a las celdas horizontalmente (llamado “rolado” o “rolling”) por un lapso que generalmente es de 18 horas. Esto se hace para asemejar las condiciones que puede llegar a soportar un fluido de perforación en su trayecto de ida y vuelta al interior del pozo.

### **5.2.2. Prueba de filtración API.**

En esta prueba se introduce cierta cantidad de fluido a las celdas de filtración mismas que constan de una cubierta inferior donde se coloca papel especial para filtración (Baroid no. 987). Estas celdas se

presurizan con nitrógeno a 100 psi (libras/pulgada cuadrada) durante 30 minutos, y la cantidad de fluido filtrado se mide recogiéndolo en una probeta –figura 5.2-.

Esta prueba se efectúa a temperatura ambiente, y bajo la normatividad API correspondiente[2].

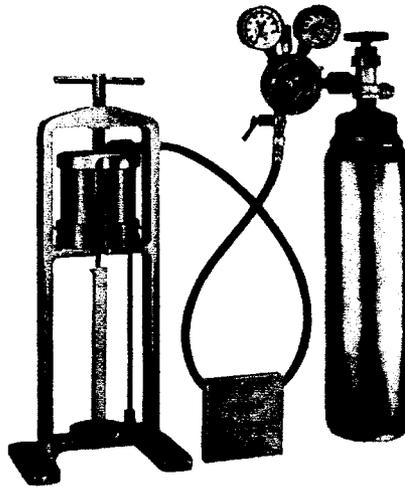


Figura 5.2. Equipo para filtración API

### 5.2.3. Succión capilar.

En esta prueba se trata de medir el grado de interacción que existe entre el fluido filtrado y la lutita, pues el fluido filtrado se pone en contacto con un material poroso (celulosa) a través del cual puede difundirse por capilaridad, y cuando la interacción del fluido con la arcilla crece, debe aumentar el tiempo que tarda en difundirse el filtrado. En la práctica esta prueba es influida por muchas variables, no sólo por la afinidad antes comentada. En esta tesis en particular, el procedimiento es el que se describe a continuación:

Se usa una cantidad de 0.25 g de núcleo lutítico previamente molido y tamizado a través de una malla no. 200. Esta arcilla se agita durante 4 minutos con 5.0 ml de líquido resultante de la prueba de filtración API y la suspensión resultante se coloca en el aparato de succión capilar Fann

44000, el cual tiene dos sensores para medir el tiempo que tarda el fluido en difundirse a través de un área anular de papel celulósico. Para esta prueba, al igual que para las dos que se describen más adelante, no existe una normatividad API.

#### **5.2.4. Dispersión o “rolling test”.**

En esta prueba se corta un núcleo lutítico hasta obtener una muestra de geometría regular y peso aproximado de 20 gramos, y se pone en contacto con fluido que ha sido previamente añejado por 18 horas. Esto se hace en una celda presurizada a 100 lb/in<sup>2</sup> (689 kPa, cerca de 6.8 atm) y a 120 °C. Después de 4 horas de rotación –de manera semejante al método de añejamiento, descrito en la sección 3.4.1- se saca el contenido, y al tiempo que se pasa a través de tres tamices de número de malla 10, 30 y 200, lo que queda retenido se lava con agua destilada.

Después de esto los restos del núcleo arcilloso se secan y posteriormente se pesan para calcular el porcentaje en peso de núcleo retenido:

$$\% \text{ Retención} = (\text{Masa de núcleo retenido} / \text{Masa original del núcleo}) \times 100.$$

#### **5.2.5. Hinchamiento.**

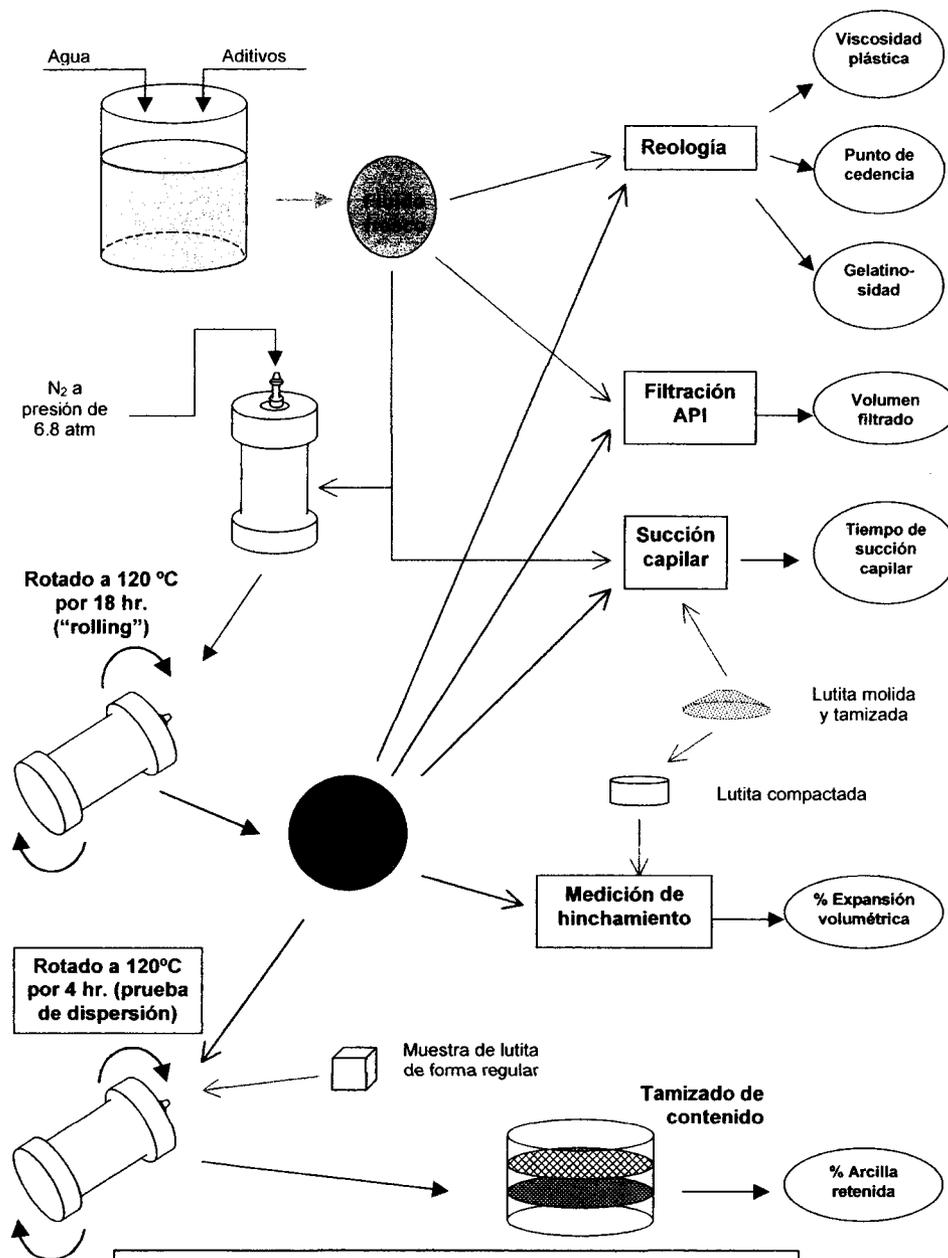
Existen diversos métodos para medir la expansión originada por la hidratación de las lutitas. Por ejemplo, para medir la expansión lineal puede usarse un medidor de deformación. Para medir el hinchamiento volumétrico el espécimen debe quedar confinado en un cilindro para que el desplazamiento de la única superficie libre para moverse pueda observarse mediante el movimiento de un pistón. Puesto que la muestra debe tener dimensiones precisas, lo más común es no utilizar un fragmento de núcleo íntegro, sino molerlo y comprimirlo en la forma requerida.

En particular, para el aparato medidor de hinchamiento que se empleó en el presente trabajo, se usan pastillas de 5 gramos hechas de lutita finamente molida y tamizada (malla no. 200) a las cuales, después de comprimidas, se les mide su espesor para ser colocadas en las celdas del aparato, en contacto con el fluido previamente añejado. En estas celdas puede medirse la expansión longitudinal de la pastilla mediante el desplazamiento de pistones que tienen sensores electrónicos acoplados a ellos. Introducidas las dimensiones, el programa de cómputo del aparato determina el porcentaje de expansión en volumen.

### 5.3. Resultados de las pruebas efectuadas sobre fluidos de perforación poliméricos.

Para realizar las pruebas sobre los fluidos de perforación se desarrolló el siguiente plan de trabajo:

- (a). Preparación de fluido de perforación base, sin inhibidor polimérico, y con un inhibidor comercial, que servirán como fluidos comparativos.
- (b). Preparación de fluidos de perforación incorporando como inhibidores los polímeros de la serie de síntesis R7-B a R10-B.
- (c). Medición de las propiedades de fluidos recientes y añejados. Estas pruebas fueron de dos clases:
  - Pruebas efectuadas sólo sobre el fluido, las cuales fueron: (i) reología, y (ii) filtración API.
  - Pruebas donde el fluido interactúa con la lutita. Éstas fueron: (iii) tiempo de succión capilar, (iv) dispersión y finalmente (v) hinchamiento.
- (d). Comparación de los datos obtenidos en esta tesis contra datos de fluidos cuya literatura indica que fueron preparados y usados en condiciones similares. Al respecto se cuenta con:
  - Datos de fluidos conteniendo monómero y homopolímero DADMAC con la misma formulación excepto en lo concerniente al uso de barita. Dichos fluidos se probaron (entre otros) con núcleos provenientes de la misma perforación de la que procedían los núcleos usados en la presente. Esta información proviene de la tesis de Yáñez[3].
  - Existen también datos de fluidos inhibidos con glicoles (monómero y polímeros) con una formulación idéntica, comunicados por J. Pablo González[4], pero que se probaron con núcleos lutíticos distintos a los usados en la presente tesis. En vista de lo anterior, no es adecuado comparar el desempeño de éstos fluidos con el de aquellos, al menos en las pruebas en las que el fluido interactúa con núcleos lutíticos. Esto debido a que la composición de ambas lutitas es diferente, como lo indican las pruebas de capacidad de intercambio catiónico. Sin embargo, a manera de referencia, se mencionarán los resultados de las pruebas efectuadas sólo sobre el fluido.



**Fig. 5.3. Experimentación desarrollada en el capítulo 5.**

### 5.3.1. Preparación de los fluidos de perforación.

Los fluidos se prepararon con base en la siguiente formulación:

Tabla 5.1

Agua destilada	1 000 ml		
Bentonita	30.0 g	30 min	6 500 +/- 500
Lignito natural	8.0 g	10 min	6 500 +/- 500
NaOH	Necesaria para pH=9.7	10 min	6 500 +/- 500
Reductor de filtrado polimérico	3.0 g	10 min	6 500 +/- 500
Inhibidor de hidratación*	5.0 g polímero seco, 10 g solución comercial	10 min	6 500 +/- 500
Barita*	Necesaria para $\rho = 1.3 \text{ g/cc}$	10 min	6 500 +/- 500

\*En los fluidos probados por Yáñez[3], no se usó barita y se añadieron 10 g de polímero.

Los polímeros referidos por Yáñez se produjeron bajo dos distintas condiciones de síntesis[5] y aunque en ambos casos se trata de poli-DADMAC seguramente tienen pesos moleculares diferentes, pese a que no se efectuó una medición de esa característica. En adelante se les distinguirá como poli-DADMAC (A) y (B), misma nomenclatura usada en la tesis referida, mientras que al homopolímero sintetizado en esta tesis se le llamará poli-DADMAC (C), o simplemente poli-DADMAC. Cuando se requiera distinguir entre fluidos análogos, como lodo no inhibido referido por Yáñez, lodo no inhibido preparado en esta tesis y lodo no inhibido referido por González –por ejemplo-, se usará (A), (C) y (D), respectivamente.

Una vez preparado, se apartó cierta cantidad de fluido fresco, y el resto se sometió a añejamiento, que consiste en introducirlo en hornos de rodillos a 120 °C en el interior de celdas que son rotadas horizontalmente –“rolado” o “rolling”-, previa presurización de las celdas a 100 psi. Este añejamiento se efectúa durante 18 horas.

### 5.3.2. Reología de lodos.

Las propiedades que se midieron fueron: viscosidad aparente, viscosidad plástica, punto de cedencia y gelatinosidad o esfuerzo de gel en un aparato Fann 35, que es un viscosímetro de cilindros

concéntricos de lectura directa. La determinación de estas propiedades se mencionó ya en la sección 5.2.1. Se tomaron lecturas a 600, 300, 200, 100, 6 y 3 rpm. Los resultados aparecen en la tabla 5.2:

$$\text{Viscosidad aparente, } V_{ap} = L_{600}/2$$

$$\text{Viscosidad plástica, } V_{pl} = L_{600} - L_{300}$$

$$\text{Punto (esfuerzo) de cedencia, } P_c = (L_{300} - V_{pl}) \times 0.48$$

$$\text{Gelatinosidad (esfuerzo de gel), } G_e = L_{\text{máx } 3\text{rpm}} \times 0.48$$

Tabla 5.2

FLUIDO Fco.- fluido fresco Añ.- fluido añejado durante 18 h a 120°C		Visc. aparente (cpoise)		Visc. plástica (cpoise)		Esfzo. de cedencia (Pascal)		Esfuerzo de gel 10 s (Pascal)		Esfuerzo de gel 10 min. (Pascal)	
Formu- lación base del fluido	Inhibidor	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.
Tabla 5.1	Ninguno	24	15	21	15	2.4	0.0	1.44	0.96	2.88	1.44
"	Inhibidor Comercial	15.5	19.5	14	16	1.44	3.35	0.48	1.44	1.44	3.82
"	Polímero 100% DADMAC	21.5	14.5	5	10	15.77	4.30	5.74	4.30	6.21	5.26
"	Polímero 51% acrilato, 49% DADMAC (20/80 en peso)	28	22	19	17	8.64	4.80	7.44	5.28	9.6	6.72
"	Polímero 70% acrilato, 30% DADMAC (50/50 en peso)	39	33	33	30	5.76	2.88	1.92	0.96	6.24	1.92
"	Polímero 90% acrilato, 10% DADMAC (80/20 en peso)	26	16	26	16	0.0	0.0	0.48	0.48	0.96	0.48

De la tabla 5.2 pueden deducirse las siguientes características, las cuales serán discutidas con mayor amplitud en el capítulo final de esta tesis:

a). En todos los fluidos la adición del inhibidor comercial y de los dos polímeros con mayor contenido de DADMAC (100% y 49%) provocan disminución de la viscosidad plástica (con respecto del fluido no inhibido). Por otro lado, los polímeros con mayor proporción de unidades acrílicas

incrementaron los valores de viscosidad plástica. Estos valores son importantes por influir directamente en la potencia de bombeo requerida para manejar el fluido.

b). El fluido base presenta un punto de cedencia pequeño, mismo que desaparece con el añejamiento. Otro fluido que tampoco se comporta de acuerdo con el modelo de Bingham es el copolímero 90% acrilato-10% DADMAC (80/20 en peso), aunque desarrolla cierta estructura, como lo indican los valores de gelatinosidad. En el resto de los casos, la adición de inhibidor provoca un incremento en el punto de cedencia. Debe notarse que el esfuerzo de cedencia del fluido 100 % DADMAC es por mucho el más grande de todos.

c). Los valores de gelatinosidad se incrementan con la adición de inhibidor en casi todos los casos, siendo nuevamente la excepción el copolímero 90% acrilato-10% DADMAC. Igual que lo ocurrido con el punto de cedencia, estos valores son más elevados para el fluido que contiene al homopolímero catiónico.

d). La magnitud de los parámetros medidos decrece con el añejamiento de todos los fluidos, excepto en el caso del inhibidor comercial. Para este fluido, todos los valores son mayores después de añejar por 18 horas.

Además de los resultados anteriores, en la tabla 5.3 se comparan los resultados del fluido de perforación que contiene al homopolímero DADMAC sintetizado en el presente trabajo (C) contra los dos fluidos (A) y (B) comentados anteriormente. Estos valores no se incluyeron en la tabla anterior porque a los fluidos preparados por Yáñez no se les añadió barita. Aunque a la barita se le considera un sólido de conducta no coloidal, es decir, cuyas partículas no producen interacciones electrostáticas como las partículas de bentonita, su presencia en forma de partículas de tamaño menor a malla 200 indudablemente afecta la conducta reológica del sistema. Por ello no puede ser adecuada una comparación rigurosa de los sistemas A y B contra el C. Sin embargo, a diferencia de lo que se hace con los resultados de la tabla 5.2, a continuación se discutirá someramente sobre las tendencias observadas en la tabla 5.3.

Se observa que en los lodos base o no inhibidos, al adicionar la barita se incrementa la viscosidad plástica, mientras que disminuye el esfuerzo de cedencia. Esto puede deberse a la mayor cantidad de sólidos presentes, los cuales incrementan la viscosidad plástica, como se comentó en la sección 3.2.2. Puesto que los sólidos añadidos son prácticamente inertes, disminuyen la proporción de partículas que presentan interacciones coloidales, las cuales son precisamente las que provocan

el esfuerzo de cedencia, y por eso dicho esfuerzo disminuye. No obstante, el desarrollo de tales interacciones con el tiempo, que es manifestado por el esfuerzo gel o gelatinosidad, no refleja tal decremento, sino que aparece un incremento en ese parámetro.

Tabla 5.3.

FLUIDO		Visc. aparente (cPoise)		Visc. plástica (cPoise)		Esfzo. de cedencia (Pascal)		Esfuerzo de gel 10 s (Pascal)		Esfuerzo de gel 10 min. (Pascal)	
Fco.- fluido fresco Añ.- fluido añejado durante 18 h a 120°C. (A) Referido por Yáñez [6] (C) Preparado en esta tesis		Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.
Form. base del fluido	Inhibidor	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.	Fco.	Añ.
Tabla 5.1 sin barita	Ninguno (no inhibido A)	19	12	13	10	5.74	1.92	0.96	0.48	1.44	0.96
Tabla 5.1	Ninguno (no inhibido C)	24	15	21	15	2.4	0.0	1.44	0.96	2.88	1.44
Tabla 5.1 sin barita	Inhibidor comercial (A)	17.5	12.5	14	11	3.35	1.44	0.96	0.48	1.92	0.96
Tabla 5.1	Inhibidor comercial (C)	15.5	19.5	14	16	1.44	3.35	0.48	1.44	1.44	3.82
Tabla 5.1 sin barita	Monómero DADMAC (A)	19.5	12.5	13	9	6.21	3.35	2.40	1.44	3.35	1.92
Tabla 5.1	Polímero A 100% DADMAC	18	10.5	15	9	2.88	1.44	0.96	0.96	1.92	1.92
Tabla 5.1	Polímero B 100% DADMAC	12	9	11	8	0.96	0.96	0.96	0.48	1.92	0.96
Tabla 5.1	Polímero C 100% DADMAC	21.5	14.5	5	10	15.77	4.30	5.74	4.30	6.21	5.26

Un descenso similar del esfuerzo de cedencia (de lodos densos vs. no densos) puede apreciarse en los lodos con inhibidor comercial, aunque sólo en los fluidos frescos, y en éstos en pequeña medida, mientras que en los fluidos añejados siempre son mayores tanto el esfuerzo de cedencia como el esfuerzo de gel de los fluidos con barita comparados con los de los fluidos sin ella. Este fenómeno tal vez pudiera atribuirse a que durante el añejamiento se liberen cationes originalmente contenidos en la barita como impurezas, y que estos cationes desarrollen algún tipo de interacciones con el inhibidor polimérico y los coloides presentes en el sistema.

En lo concerniente a los homopolímeros de DADMAC y al monómero, la única tendencia notable aparece al comparar los resultados de los esfuerzos de cedencia y de gel del monómero DADMAC respecto al lodo base (A), y a los polímeros (A) y (B). Existe un aumento considerable en los valores de los esfuerzos de cedencia y de gel correspondientes al monómero tanto en los fluidos frescos como en los añejados, y sólo es comparable con el incremento observado para el poli-DADMAC(C). El hecho de que tal incremento aparezca sólo en el monómero, y no en los polímeros A y B refleja que tal vez la anulación de las repulsiones entre partículas coloidales -fenómeno también llamado *compresión de la doble capa electrostática*-, y el desarrollo de estructura gel sea mayor con iones de bajo peso molecular que con moléculas de gran tamaño.

### 5.3.3. Filtración a alta presión, o prueba de filtrado API a 100 psi.

Se utilizó el procedimiento referido anteriormente, con los siguientes resultados:

Tabla 5.4

Formulación base del fluido	TIPO DE FLUIDO Fco.- fluido fresco Añ.- fluido añejado durante 18 h a 120°C Inhibidor	Cantidad de filtrado (ml)	
		Fco.	Añ.
Tabla 5.1	Ninguno	8.0	9.0
"	Inhibidor comercial	11.0	18.5
"	Homopolímero 100% DADMAC	157.0	170.0
"	Copolímero 51 % acr., 49% DADMAC (20/80 en peso)	14.7	48.0
"	Copolímero 70 % acr., 30% DADMAC (50/50 en peso)	6.5	9.0
"	Copolímero 90 % acr., 10% DADMAC (80/20 en peso)	5.0	5.0

Se aprecia que la adición de inhibidores al fluido de perforación no reduce sustancialmente la pérdida de fluido. En particular, el fluido que contiene al copolímero 51% AcNa- 49% DADMAC se comporta bastante mal, pero no tanto como el que contiene homopolímero DADMAC. Esta pérdida de filtrado aumenta con el añejamiento, y lo que es más interesante, conforme crece la proporción de grupos catiónicos existentes en la molécula de polímero.

La ausencia de barita en los fluidos poliméricos provoca diferencias en la prueba de filtración, pues es un sólido que forma parte de la torta de filtrado, por eso no deben compararse fluidos que contienen material densificante contra fluidos que no lo contienen, y estos valores se muestran de manera independiente en la tabla 5.5. No obstante lo anterior, la tabla siguiente muestra que a pesar de que los fluidos poli-DADMAC (A) y (B) no contienen barita, es lógico suponer que aún con ella su conducta sería similar a la del fluido C; pues al comparar con el volumen filtrado por el fluido testigo (A), que al tampoco tener barita es realmente el único fluido contra el que puede hacerse la comparación, se aprecia el mismo incremento. Además, a manera de referencia, se incluyeron algunos resultados encontrados en la tesis de González[4], cuyos valores confirman los de esta tesis.

Tabla 5.5

TIPO DE FLUIDO (A) y (B)- Fluidos referidos por Yáñez[6] (C)- Fluido preparado en esta tesis (D)- Fluidos referidos por González[4]		Cantidad de filtrado (ml)	
Formulación base del fluido	Inhibidor	Fresco	Añejado
Tabla 5.1 sin barita	Ninguno (no inhibido A)	-	11.0
Tabla 5.1	Ninguno (no inhibido C)	8.0	9.0
Tabla 5.1	Ninguno (no inhibido D)	-	10.0
Tabla 5.1 sin barita	Inhibidor comercial (A)	-	16.0
Tabla 5.1	Inhibidor comercial (C)	11.0	18.5
Tabla 5.1 sin barita	Monómero DADMAC (A)	-	26.0
Tabla 5.1	Monómero Etilén glicol (D)	-	7.0
Tabla 5.1 sin barita	Homopolímero 100% DADMAC (A)	-	137.0
Tabla 5.1 sin barita	Homopolímero 100% DADMAC (B)	-	116.0
Tabla 5.1	Homopolímero 100% DADMAC (C)	157.0	170.0
Tabla 5.1	Polietilenglicol alto peso molecular (D)	-	6.0
Tabla 5.1	Polietilenglicol bajo peso molecular (D)	-	6.5

Los resultados anteriores apoyan la afirmación de que el principal defecto de estos inhibidores catiónicos es el nulo control de filtración, al menos en fluidos con una formulación similar a la usada. Es de notar que no todos los aditivos poliméricos producen un volumen tan grande de filtrado en ausencia de barita, situación que puede notarse en el renglón correspondiente a los inhibidores comerciales (A) y (C), cuyos volúmenes de filtrado no se diferencian entre sí y son menores a los de

los inhibidores catiónicos. Esto también ocurre con los inhibidores no iónicos –en este caso los polietilenglicoles-, los cuales tampoco permiten una gran pérdida de fluido. Las causas de este comportamiento se analizarán en detalle el capítulo siguiente, pero puede preverse que tiene que ver con la interacción existente entre las partículas suspendidas en el lodo, y también con la conducta reológica observada en la sección anterior, en donde el mayor incremento en el esfuerzo de cedencia (además de la mayor disminución en la viscosidad plástica) corresponden de nueva cuenta al fluido que contiene homopolímero catiónico.

#### **5.3.4. Tiempo de succión capilar.**

Para esta prueba se usó el procedimiento referido anteriormente –sección 5.1.3-, es decir, 0.5 gramos de núcleo lutítico molidos hasta atravesar un tamiz de malla no. 200, puestos en contacto durante cuatro minutos con fluido resultante de la prueba de filtración API.

Ya que la variable principal de esta prueba –que es el tiempo que tarda el fluido en atravesar un área fija de papel celulósico- se conduce con cierto grado de aleatoriedad, se incluyeron valores de desviación estándar para los valores de los fluidos preparados en esta tesis.

También se muestran a manera de comparación los resultados comunicados por Yáñez[6], pues al usar sólo fluido filtrado, se supone que la presencia o ausencia de barita en el fluido original no debe afectar los resultados del tiempo de succión capilar. Sin embargo, estas comparaciones deben hacerse con reservas, pues no se sabe con certeza si durante el añejado del lodo denso puedan aparecer otras sustancias en la fase fluida que afecten el comportamiento del sistema en su totalidad. Un ejemplo de estas sustancias podría ser la liberación de cationes contenidos originalmente en la barita como impurezas (aspecto ya comentado en la sección 5.2.1).

En esta prueba aparentemente se mide el grado de interacción que existe entre el fluido filtrado y la lutita, pues el fluido también se pone en contacto con un material poroso (celulosa) a través del cual puede difundirse, y a mayor afinidad del fluido hacia la arcilla, mayor retención del mismo, y mayor tiempo de filtrado. Esto quiere decir que cuanto más agua tienda a permanecer en el medio arcilloso, por la existencia de cierta cohesión o solvatación que favorezca su retención en dicho medio, mayor será el tiempo de filtrado.

Tabla 5.6

FLUIDO (A) y (B)- Fluidos referidos por Yáñez[6] (C)- Fluido preparado en esta tesis		Tiempo de succión capilar promedio (segundos)		Desviación estándar porcentual	
Form. base	Inhibidor	Fresco	Añejado	Fresco	Añejado
Tabla 5.1 sin barita	Ninguno (no inhibido A)	-	493.2	-	-
Tabla 5.1	Ninguno (no inhibido C)	511.4	488.4	31.7%	4.7%
Tabla 5.1 sin barita	Inhibidor comercial (A)	-	644.5	-	-
Tabla 5.1	Inhibidor comercial (C)	404.2	3092.5	7.5%	10.4%
Tabla 5.1 sin barita	Polímero 100% DADMAC (A)	-	11.3	-	-
Tabla 5.1 sin barita	Polímero 100% DADMAC (B)	-	15.6	-	-
Tabla 5.1	Polímero 100% DADMAC (C)	114.0	132.7	6.7%	16.7%
Tabla 5.1 sin barita	Monómero DADMAC (A)	-	144.3	-	-
Tabla 5.1	Copolímero 51% acrilato, 49% DADMAC	378.5	3802.6	17.9%	17.9%
Tabla 5.1	Copolímero 70% acrilato, 30% DADMAC	173.4	326.4	5.4%	32.1%
Tabla 5.1	Copolímero 90% acrilato, 10% DADMAC	420.3	317.5	32.5%	19.7%

La causa más probable de dicha solvatación, aparte de la adsorción real de la fase fluida sobre la lutita, puede ser el campo electrostático presente entre las partículas coloidales dispersas, y entre éstas, los electrolitos y el agua del medio; esto quiere decir que cierta cantidad de electrolitos puede hacer máximo el tiempo de filtrado, mientras que un tipo o cantidad distinta de la anterior podría inducir un tiempo de filtrado menor. Pero debe considerarse que este experimento puede ser influido por otras variables, pues -mencionando un ejemplo- si aumenta la viscosidad del filtrado, el fluido tardará más tiempo en difundirse a través de los poros del papel.

En los casos del fluido no inhibido (C) fresco, del fluido polimérico 70% AcNa -30% DADMAC añejado, del fluido 90% AcNa-10% DADMAC fresco, y probablemente de este mismo fluido añejado, los valores de desviación estándar no permiten hacer un análisis riguroso de los resultados de esta prueba. Sin embargo, trascienden algunas tendencias, mismas que se detallan a continuación:

a). En los fluidos frescos, los aditivos que generaron menores tiempos de succión capilar fueron: primero, los homopolímeros catiónicos y el polímero 70%AcNa- 30% DADMAC, después los copolímeros 51% AcNa-49% AcNa y 90% AcNa-10% DADMAC, luego el inhibidor comercial, y por

último, el lodo no inhibido. El que los homopolímeros catiónicos reduzcan tanto el tiempo de succión capilar probablemente implica una neutralización de las interacciones electrostáticas que promueven la solvatación acuosa hacia las partículas de arcilla, recordando que la mayoría de las áreas superficiales de las arcillas hinchables presentan cargas negativas, que son contrarias a los grupos catiónicos.

b). Para todos los fluidos, exceptuando el fluido no inhibido(C), el tiempo de succión capilar se incrementó con el añejamiento, fenómeno que puede deberse a la presencia de una cantidad mayor de iones, principalmente cationes metálicos, los cuales podrían provenir de los aditivos minerales, como el lignito y la bentonita. Estos cationes favorecerían la solvatación del agua y otros compuestos solubles hacia la fase donde se encuentra la lutita por las razones expuestas en el párrafo superior. En cuanto al fluido base (C) fresco, la desviación experimental es tan grande que no puede hacerse ninguna aseveración.

c). Para los fluidos añejados, los tiempos de succión capilar por lo general son mayores para los fluidos inhibidos que el correspondiente al lodo no inhibido, exceptuando los fluidos 100% DADMAC (A) y (B), con valores muy pequeños, y también el fluido (C), aunque éste en menor proporción. Esta conducta de los homopolímeros catiónicos podría ser explicada por lo ya mencionado en el párrafo (a). De igual forma se explicaría la reducción similar generada por el monómero DADMAC, el cual también es un aditivo catiónico, aunque de menor tamaño molecular.

d). En el otro extremo, para los fluidos añejados que contienen tanto inhibidor comercial como copolímero 51 % acrilato-49% DADMAC los valores son elevadísimos. Es curioso el hecho de que un fluido que contiene a un polímero con buena presencia de grupos catiónicos, como el 49% DADMAC, incremente tanto los tiempos de succión, pero sólo después de añejado. Esto puede deberse a un efecto contrario al expuesto en el párrafo anterior, es decir que el añejamiento incremente tanto las interacciones ya comentadas que favorezca mucho la solvatación y retención del filtrado. Parece que algo similar ocurre con el lodo que contiene inhibidor comercial.

#### **5.3.5. Dispersión.**

El procedimiento es el mismo referido en la sección 5.2.4, por lo que no se volverá a comentar. La propiedad a medir es el porcentaje de sólidos retenidos, que se calcula como sigue:

$$\% \text{ retenido} = (\text{Masa de núcleo retenido} / \text{Masa original del núcleo}) \times 100$$

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla siguiente, conjuntados con los que corresponden a los fluidos preparados por Yáñez[6].

Tabla 5.7

TIPO DE FLUIDO (A) Referido por Yáñez[6] (B) Preparado en la presente	MALLA 10	MALLA 30	MALLA 200	TOTAL
No inhibido (A)	-	-	-	28.7%
No inhibido (C)	31.9 %	13.5 %	13.3 %	58.7 %
Inhibidor comercial (A)				44.5 %
Inhibidor comercial (C)	18.8 %	11.9 %	16.8 %	47.5 %
Monómero DADMAC (A)	-	-	-	62.6 %
Polímero 100% DADMAC (A)	-	-	-	56.9 %
Polímero 100% DADMAC (B)	-	-	-	55.0 %
Polímero 100% DADMAC(C)	2.4 %	14.9 %	27.0 %	44.3 %
Copolímero 51%AcNa, 49% DADMAC	22.0 %	15.7 %	23.6 %	61.3 %
Copolímero 70%AcNa, 30% DADMAC	42.9 %	5.8 %	21.6 %	70.3 %
Copolímero 90%AcNa, 10% DADMAC	32.7 %	9.6 %	13.0 %	55.3 %

La gráfica 5.4 muestra los resultados de los fluidos preparados en esta tesis. A fin de visualizar mejor los resultados, no se incluyeron los valores de los fluidos preparados en la tesis de Yáñez, pero pueden encontrarse en la tabla anterior.

Se aprecia lo siguiente:

a). El porcentaje de recuperación para todos los lodos que contienen copolímeros es mayor en el tamiz más grande, lo cual es buen signo, porque indica que los fluidos preservan en cierta medida la integridad del núcleo. La excepción es el fluido (C) 100% poli-DADMAC, en cuyo caso la mayoría de los sólidos recuperados son de tamaño mínimo. Un porcentaje mayor de partículas más pequeñas recuperadas, además de señalar una mayor desintegración de la lutita, significa también un incremento imprevisto de la viscosidad del lodo con todas las consecuencias indeseables que ello trae consigo.

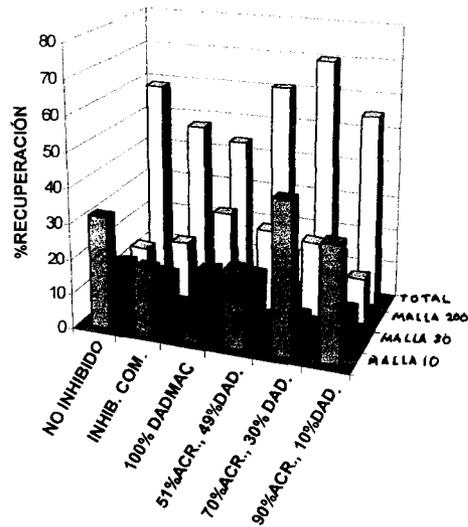


Figura 5.4. Prueba de dispersión

b). El valor total del porcentaje de recuperación del fluido homopolimérico 100% DADMAC (C) es el menor de todos. Este valor de recuperación pequeño se advierte también en los fluidos con poli-DADMAC (A) y (B), siguiendo después el copolímero 90% acrilato- 10% DADMAC, cuyo valor es similar al del lodo base. Después le sigue el copolímero 51% AcNa- 49% DADMAC, luego el inhibidor comercial(C), y el mejor desempeño de todos los inhibidores poliméricos corresponde al 70% AcNa- 30% DADMAC. Sin embargo ese porcentaje de recuperación es superada por el monómero DADMAC, que de manera global es el que mejor funciona. Esto último indica que **es posible que el monómero se adsorba de forma muy eficiente sobre las superficies de la lutita, incluso mejor que los polímeros.**

(c). Como se esperaba, los resultados de los fluidos preparados con el mismo inhibidor comercial son muy parecidos entre sí. Sin embargo, aparentemente los inhibidores comerciales no dan muy buenos resultados en esta prueba, si se compara su desempeño con el del resto de los inhibidores.

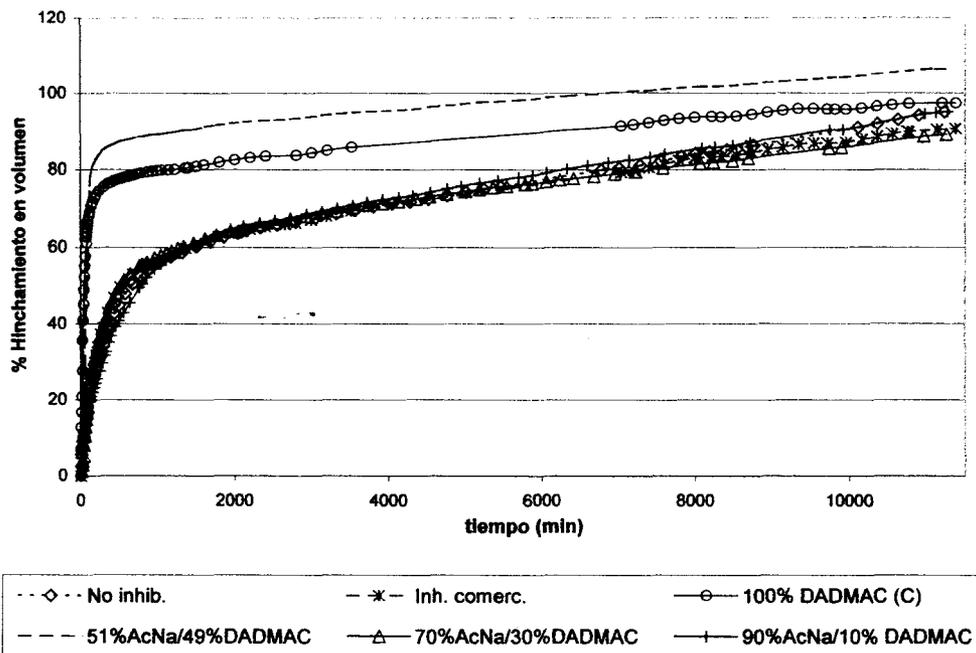
La explicación de estas tendencias se hará en detalle en el capítulo 6, pero al conjuntar estos resultados con los de la prueba de hinchamiento, puede inferirse que la eficiencia inhibitoria de los

copolímeros anfólitos es superior a la del homopolímero catiónico. A pesar de que las cadenas de los copolímeros indudablemente no se adsorben en la misma medida que las cadenas de los homopolímeros catiónicos sobre las superficies activas de la lutita, aparentemente lo hacen de manera más eficiente. Lo anterior también podría explicar el mejor desempeño del fluido que contenía monómero, sólo que en este caso debe considerarse el tamaño pequeño de su molécula. Esta particularidad también se presentó en los resultados de hinchamiento de los que se habla en la siguiente sección, donde se comenta en detalle dicho desempeño.

#### **5.3.6. Hinchamiento.**

El procedimiento es el mismo del que se habla en la sección 5.1.5, es decir, usar pastillas de 5 gramos hechas con lutita finamente molido y tamizado (malla no. 200), que se colocan en las celdas del aparato de hinchamiento, en contacto con fluido previamente añejado.

En la figura 5.5 aparecen de manera gráfica los resultados de efectuar esta prueba durante 120 horas o más:



**Figura 5.5. Expansión volumétrica vs. tiempo**

En la gráfica anterior no se distinguen sino dos tendencias principales, o dos grupos de curvas. Un grupo está formado por los valores de los fluidos poliméricos 100 y 49% DADMAC y cuya magnitud es superior a un segundo grupo de curvas. Este segundo grupo incluye al resto de las curvas, cuyos valores difícilmente pueden distinguirse unos de otros a simple vista. A pesar de ello, puede notarse:

(a). Mientras que para el resto de los fluidos la curva de hinchamiento sigue una pendiente con poca variación, para los fluidos poliméricos 51% AcNa-49% DADMAC y 100% DADMAC el hinchamiento es muy pronunciado al inicio de la prueba y después su pendiente disminuye mucho, aunque no llega a ser cero.

(b). Al final de la prueba los valores de las curvas empiezan a diferir, observándose que el inhibidor comercial presenta poca diferencia respecto al lodo base, que los valores para el fluido polimérico 90% AcNa - 10% DADMAC tampoco son muy distintos, y finalmente, que el copolímero 70% AcNa - 30%DADMAC es el que más contribuye a inhibir el hinchamiento.

Para poder apreciar mejor el comportamiento de estos fluidos se decidió amplificar la parte inicial de la gráfica 5.5, obteniéndose la figura 5.6, y también la parte final de las curvas –figura 5.7:

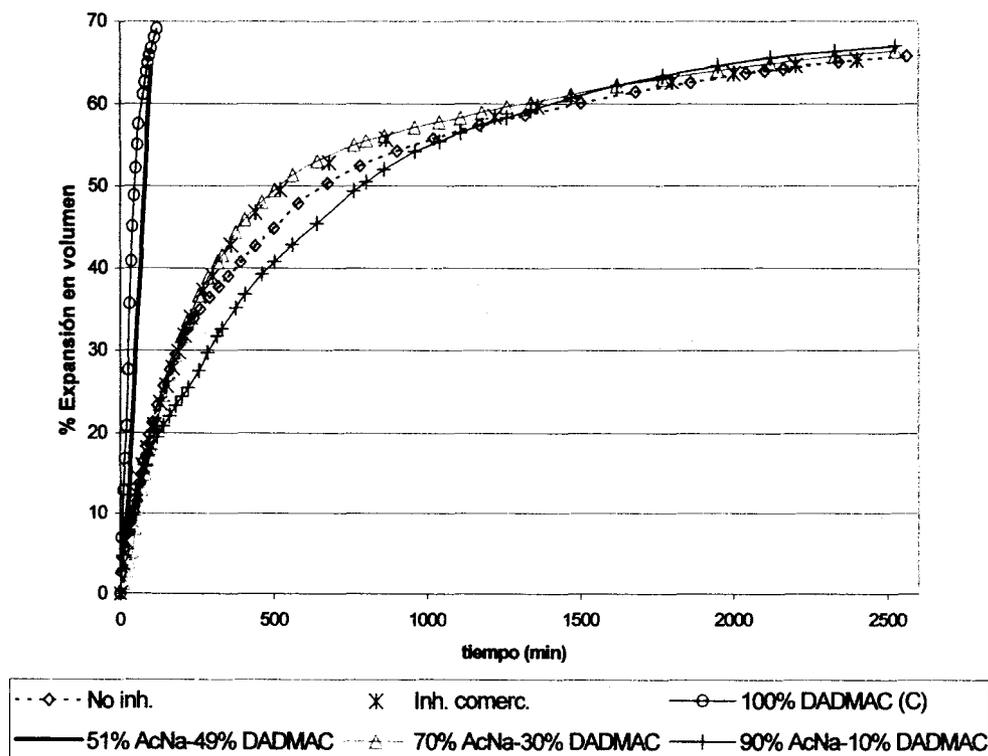


Figura 5.6. Detalle de la figura 5.5.

Puede notarse que conforme aumenta la proporción de grupos aniónicos presentes en los polímeros disminuye la pendiente inicial de la curva de expansión, pues el fluido 90% AcNa-10% DADMAC es el de menor pendiente, siendo ligeramente mayor la pendiente del fluido no inhibido y la del inhibidor comercial. Sin embargo, esta pendiente disminuye poco, al contrario de lo que ocurre con los otros polímeros. Esta variación en la pendiente hace que al final de la prueba la situación de algunas curvas de hinchamiento respecto a otras se invierta. El caso más notable es el copolímero 70% AcNa-30% DADMAC, que al finalizar la prueba produce una menor expansión, según se aprecia en la gráfica siguiente:

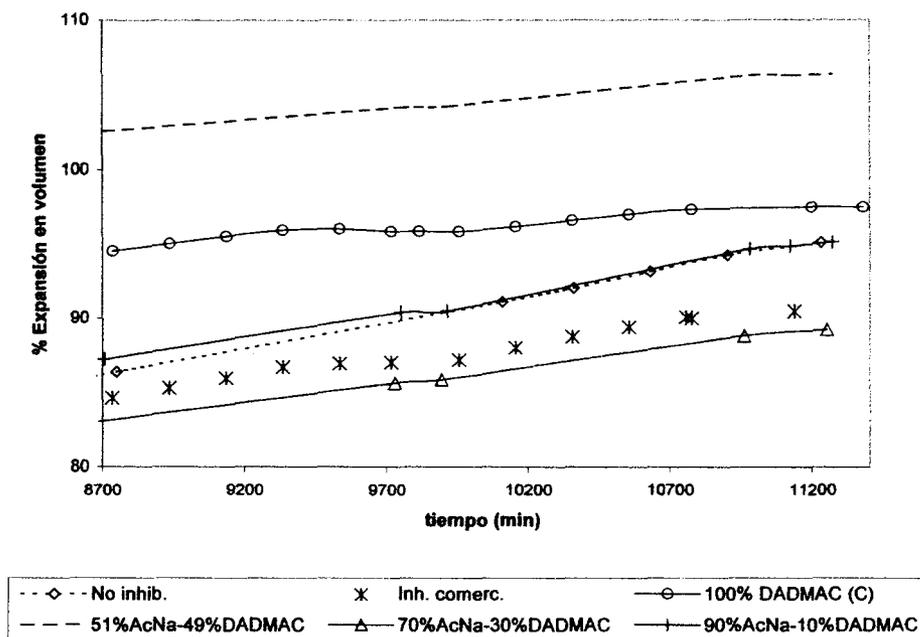


Figura 5.7. Parte final de la figura 5.5

La figura anterior confirma lo que se había dicho concerniente a los polímeros que mejor y que peor inhiben. Las causas de esta conducta se discutirán con más amplitud en el capítulo siguiente.

Por otra parte, si estos datos se comparan con los resultados referidos por Yáñez, se encontrarán diferencias en el comportamiento de fluidos que aparentemente deberían comportarse de

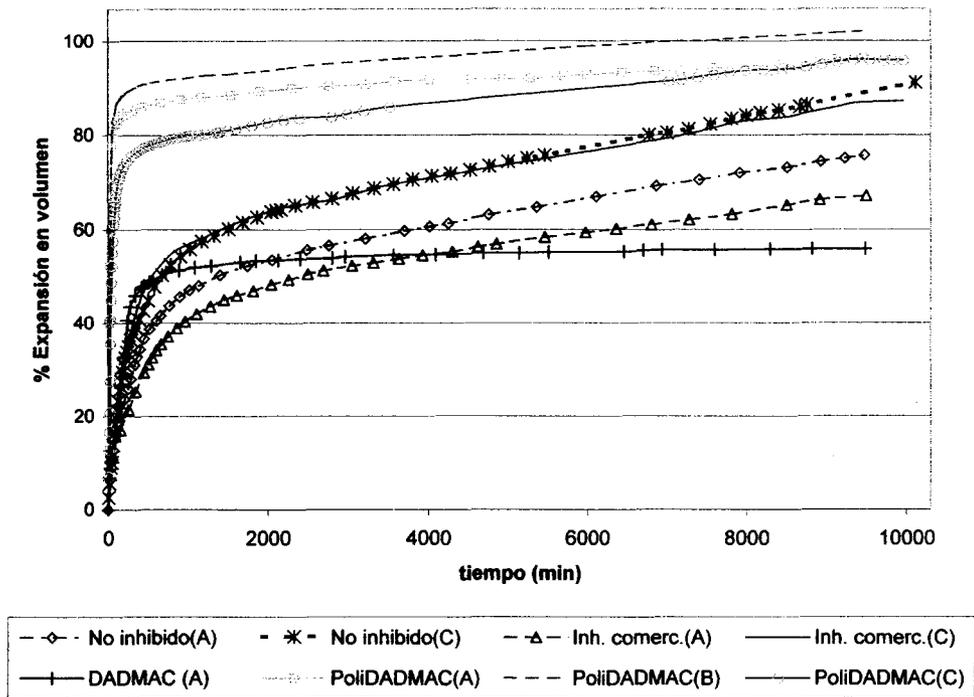
manera similar, como los fluidos no inhibidos (A) y (C), y los fluidos con inhibidor comercial (A) y (C). En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos en esta tesis y en la tesis de referencia para un tiempo de hinchamiento determinado:

**Tabla 5.8**

<b>TIPO DE FLUIDO (A) y (B) Referido por Yáñez[7] (C) Preparado en la presente</b>	<b>%Expansión en volumen después de 9500 min</b>
No inhibido (A)	75.6
No inhibido (C)	89.0
No inhibido sin controlador de filtrado(A)	104.0
Inhibidor comercial (A)	67.2
Inhibidor comercial (C)	86.9
Monómero DADMAC (A)	56.1
Homopolímero DADMAC (A)	96.2
Homopolímero DADMAC (B)	102.2
Homopolímero DADMAC (C)	96.1
Copolímero 51% AcNa, 49% DADMAC (20/80 en peso)	103.8
Copolímero 70% AcNa, 30% DADMAC (50/50 en peso)	85.0
Copolímero 90% AcNa, 10% DADMAC (80/20 en peso)	89.6

También pueden apreciarse estos valores en la gráfica 5.8, saltando a la vista que el monómero DADMAC es el inhibidor que mejor funciona. El hecho de que moléculas pequeñas y no grandes cadenas tengan una inhibición más eficiente tenía ya un precedente en los fluidos glicólicos comunicados por González[4], pero no se tenía idea de algo similar con polímeros iónicos.

En los casos mencionados por González, se usó como monómero etilenglicol, y polímeros de éste de pesos moleculares bajo y medio. Los resultados mostraron que la molécula de monómero era la de mejor desempeño, y que los polímeros eran menos eficientes en inhibir tanto la dispersión como el hinchamiento. Podría ser que las dimensiones del monómero probablemente le permitan entrar y adsorberse en sitios donde es difícil que las macromoléculas lo hagan, como los espacios intercapa de las arcillas hinchables. Estos espacios normalmente están ocupados por cationes que pueden intercambiarse, y el que tal intercambio se realice con moléculas de DADMAC o moléculas de otro tipo podría explicar el mejor desempeño de los monómeros comparados con los polímeros.



**Figura 5.8. Resultados de las pruebas de expansión para fluidos propios de esta tesis y para fluidos referidos por Yáñez[7].**

## **Bibliografía.**

1. Darley, H.C.C and Gray, G.R.; *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids.*, 1988, Gulf Pub. Co., Houston, Tx., chap. 5.
2. *Standard Procedure for Testing Drilling Fluids*, API RP13B, American Petroleum Institute, 1980, Dallas.
3. Yáñez, B. A.; *Síntesis y aplicación de polímeros del cloruro de dialildimetil amonio como inhibidores de hidratación de lutitas en fluidos de perforación base agua*, tesis Licenciatura, Facultad de Química U.N.A.M, 2000, México, D.F., pp. 96.
4. González, J. P.; *Formulación de un fluido de perforación base agua utilizando glicoles como inhibidores de hidratación de lutitas*, tesis Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán U.N.A.M., 1998, Cuatitlán Izcalli, Méx., pp 51-65.
5. Yáñez, B. A.; *op. cit.*, pp. 84-92.
6. Yáñez, B.A.; *op. cit.*, pp. 96-110.
7. Yáñez, B.A.; *Síntesis y aplicación de polímeros del cloruro de dialildimetil amonio como inhibidores de hidratación de lutitas en fluidos de perforación base agua*, datos no publicados, pp. 89-91.

## **Capítulo 6**

### ***Análisis de resultados y conclusiones***

## 6.1. Análisis de resultados.

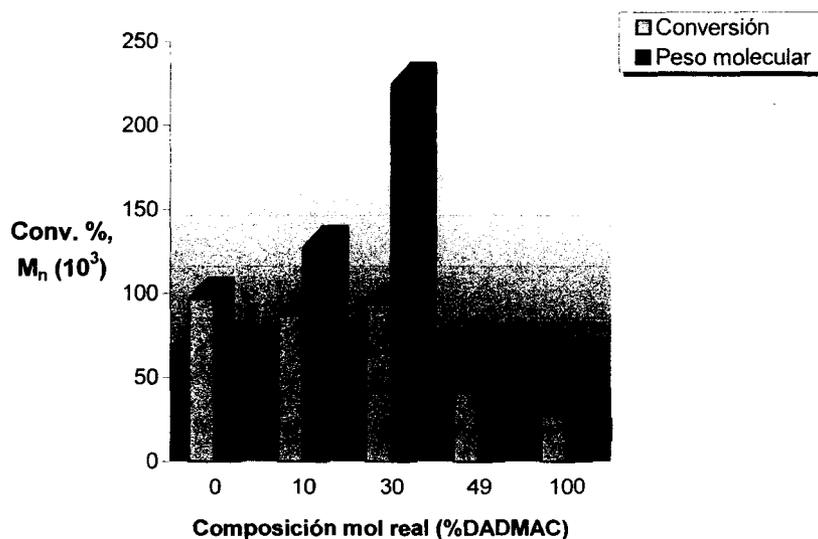
### 6.1.1. Síntesis y caracterización.

En la tabla 6.1 se presenta un resumen de los métodos usados para caracterizar a los polímeros sintetizados y de sus resultados correspondientes:

Tabla 6.1

Tipo de análisis	Propiedad analizada y característica resultante	Resultados
1. Cantidad de polímero obtenido	Conversión total	La conversión total disminuye al aumentar la proporción de unidades catiónicas
2. Análisis elemental	Proporción de elementos en la molécula –Composición del copolímero	Es más favorecida la incorporación de unidades aniónicas que de unidades catiónicas, ya que las relaciones de reactividad obtenidas son: $r_1 = 1.42$ , y $r_2 = 0.115$
	Proporción de grupos terminales (SO <sub>4</sub> )-Peso molecular	El peso molecular se incrementa conforme crece la proporción de la unidad acrílica, hasta llegar a un máximo para el polímero con 70% mol de AcNa. Después disminuye ligeramente.
3. Viscosidad intrínseca	Viscosidad intrínseca-Peso molecular de homopolímeros	Existe diferencia entre los pesos moleculares obtenidos por viscosimetría y los obtenidos por análisis elemental. Probable terminación por combinación
4. Espectrometría I.R.	Grupos funcionales	Aparición de señal característica de los compuestos cuaternarios de amonio
5. R. M. N. de protón	Identificación de diversos tipos de átomos de H-Estructura molecular	Sin información relevante
6. R.M.N. de <sup>13</sup> C	Identificación de diversos tipos de átomos de C-Estructura molecular	Presencia de un anillo pirrolidínico en el polímero, lo que confirma que el copolímero contiene a la unidad aniónica incorporada en su estructura, y que no es un homopolímero acrílico con un monómero catiónico asociado como contraión
7. Análisis termogravimétrico (TGA)	Pérdidas de peso vs. temperatura	Las fracciones de la unidad DADMAC se degradan a temperaturas menores que las de su contraparte acrílica
8. Análisis termodiferencial (DTA)	Transiciones o descomposiciones endo-exotérmicas	Sin información relevante

Concerniente a los resultados de conversión y peso molecular, la *figura 6.1* muestra que las conversiones superiores corresponden a los polímeros que contienen mayor proporción de monómero acrílico, lo que indica una velocidad de polimerización mayor del acrilato respecto del DADMAC. Una tendencia similar se observa con los pesos moleculares, los cuales decrecen al aumentar la proporción de DADMAC, aunque el máximo se obtuvo en el polímero con composición 70% AcNa/ 30% DADMAC (equivalente a la composición de 50/50 en peso alimentada en la polimerización). Por último, también puede apreciarse que los valores de los pesos moleculares de los copolímeros son superiores cuando se comparan con los valores de los homopolímeros.



**Figura 6.1. Conversión y peso molecular -considerando terminación por acoplamiento- de copolímeros (el valor a composición cero corresponde a la homopolimerización de ácido acrílico).**

La explicación de estas tendencias puede encontrarse en las relaciones de reactividad determinadas, las cuales se muestran en la tabla 6.2 junto con algunas otras incluidas como referencia.

Debido a que el valor de  $r_2$  es menor que la unidad y pasa lo contrario con el de  $r_1$ , se confirma que la rapidez de incorporación del monómero acrílico es mayor que la del DADMAC, lo que ocasiona

bajas rapidezces de polimerización, y con ello, bajas conversiones cuando existe mayor proporción de unidades catiónicas. Esto porque cuando el extremo del radical es de carga catiónica se favorece la incorporación del monómero aniónico, y cuando el extremo es de carga aniónica, es una unidad de la misma carga la que se incorpora de manera preferente. Por ello también los pesos moleculares son mayores a altas proporciones de AcNa, aunque si disminuye demasiado la presencia de unidades catiónicas, este efecto llega a un máximo y después decrece. Esto es bastante notorio al llegar a la proporción 70% AcNa/ 30% DADMAC, que es donde se alcanza un máximo en los valores de conversión y pesos moleculares.

Tabla 6.2

Monómero 1	$r_1$	$R_2$ (Monómero 2 DADMAC)	Iniciador	Temp. (°C)	Referencia
Acrilato de Na	1.42	0.115	Persulfato de potasio- <i>m</i> -bisulfito de Na	68	Tesis presente
Acrilamida	7.14	0.22	Persulfato de amonio	35	[1]
Acrilamida	6.7	0.58	Persulfato de potasio	40	[2]
Acrilamida	6.2	0.12	Azo	55	[3]

En lo referente a los análisis infrarrojos se observa poca diferencia entre los espectros de los copolímeros, suficiente sin embargo para identificar al monómero DADMAC.

Con respecto a los análisis de R.M.N. de protón y  $^{13}\text{C}$ , no pudo conocerse en detalle la conformación y secuencia estructural de los polímeros. Sin embargo, el espectro de  $^{13}\text{C}$  indicó que el DADMAC se encontraba incorporado efectivamente en la macromolécula.

Por último, el análisis termogravimétrico, además de confirmar la presencia de una cantidad de agua no despreciable (10-15%) en los polímeros, mostró que la unidad catiónica se degrada más fácilmente que la unidad aniónica, empezando dicha degradación alrededor de los 200°C.

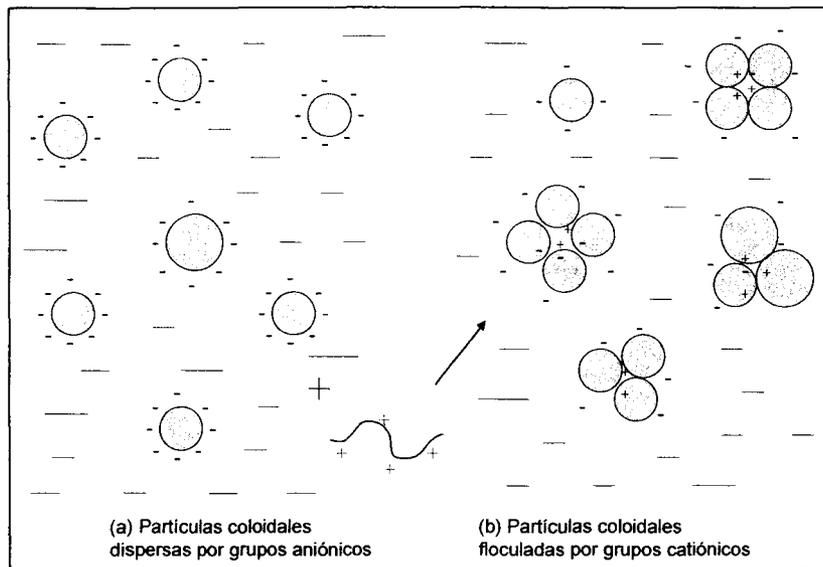
### 6.1.2. Pruebas de desempeño sólo sobre el fluido de perforación.

En las pruebas reológicas se distinguen dos tendencias claras, la primera en los valores de la viscosidad plástica, y la segunda en los valores del esfuerzo de cedencia y del esfuerzo de gel, tendencias que se analizan a continuación.

a). La viscosidad plástica disminuye drásticamente en el fluido con homopolímero catiónico y posteriormente se incrementa conforme crece el contenido de unidades aniónicas presentes en el polímero; ello hasta llegar a un máximo para el copolímero 70% AcNa-30% DADMAC (50/50 en peso). Esto puede atribuirse a que los polímeros de carácter predominantemente catiónico neutralizan la repulsión existente entre las partículas coloidales cargadas negativamente, floculando a las más pequeñas para formar agregados mayores de 1  $\mu$ , que a su vez contribuyen menos a la viscosidad plástica que las partículas dispersas (ver capítulo 3). Al crecer el carácter aniónico de los copolímeros, las partículas arcillosas se dispersan más y por eso se incrementa la viscosidad plástica.

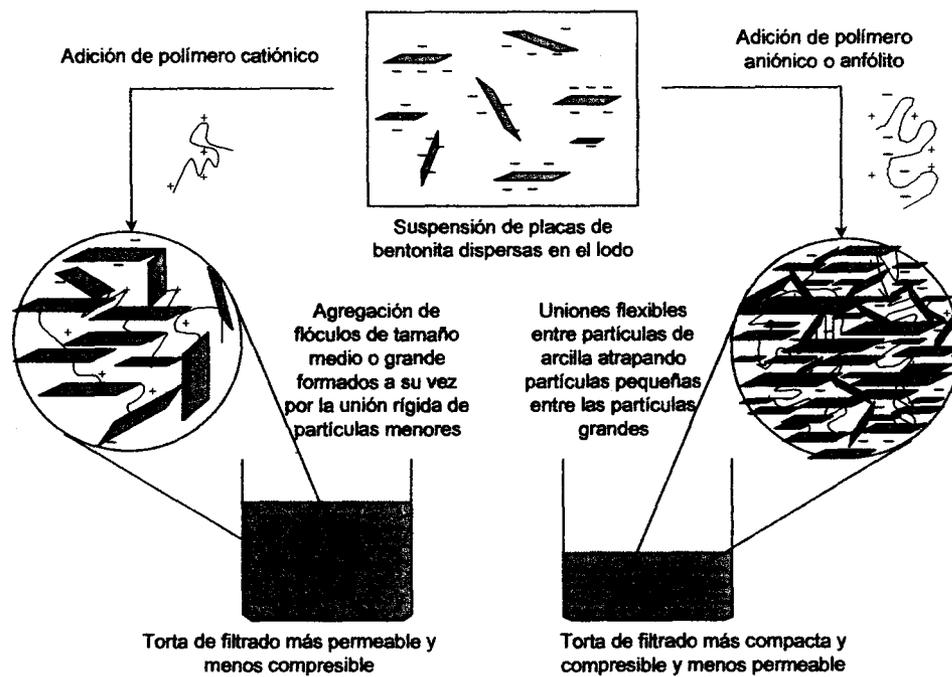
Además de este efecto, también debe considerarse la influencia que el tamaño de la cadena polimérica podría tener sobre la viscosidad plástica, pues el peso molecular del polímero 70/30 al ser mucho mayor que el del polímero 90% AcNa-10% DADMAC (80/20 en peso) seguramente contribuye a que el primero tenga una viscosidad plástica superior a la del segundo. Dicho fenómeno puede ser explicado tomado en consideración el volumen hidrodinámico de las cadenas en el medio, ya que al aumentar el tamaño de la molécula crece la fricción entre las moléculas de agua y las del polímero, éstas unidas a su vez a las partículas arcillosas.

b). El esfuerzo de cedencia, como se dijo en el capítulo 3, es más afectado por las interacciones entre las partículas coloidales que por el tamaño de las mismas, es decir, que entre mayor atracción exista entre tales partículas, mayor será el esfuerzo de cedencia. Por ello, se deduce que los polímeros con mayor proporción de DADMAC provocan una interacción mayor entre las partículas arcillosas, al contrarrestar las repulsiones mutuas, efectuando una floculación (floculación que no forzosamente debe ser total) del lodo-figura 6.2. Esto mismo explica que al aumentar el carácter aniónico del polímero, el esfuerzo de cedencia disminuya. El comportamiento observado en los valores del esfuerzo de gel es análogo al mostrado por el esfuerzo de cedencia y puede ser explicado por las mismas razones, pues el esfuerzo de gel se debe al desarrollo de las interacciones intraparticulares con el transcurso del tiempo.



**Fig. 6.2. Floculación-dispersión en fluidos de perforación poliméricos**

Los valores de las pruebas de filtración confirman las hipótesis anteriores, y quizás dan una idea más detallada de las interacciones polímero-arcilla. No debe creerse que el incrementar el grado de floculación de un lodo haga más impermeable la torta de filtrado formada por el lodo, pues el fenómeno de filtrado es influido no tanto por el estado de agregación de los sólidos suspendidos en el fluido libre, sino por otros factores como la distribución de tamaño de las partículas, la forma en la que se acomodan al compactarse, y la compresibilidad de la torta de filtrado. Es por eso que es más probable que flóculos pequeños y compresibles mejoren las propiedades de filtración en comparación con flóculos voluminosos y poco compresibles. Por lo anterior puede suponerse que el homopolímero DADMAC, al congregarse a las partículas de arcillas pequeñas uniéndolas por fuertes interacciones electrostáticas para formar flóculos mayores, reduce la presencia de partículas pequeñas que puedan formar un sello alrededor de las partículas más grandes, que son las primeras en formar la torta. Además, al estar ligadas fuertemente, impide que dichas partículas puedan acomodarse y comprimirse de mejor manera. Lo anterior no ocurre con los polímeros con mayor proporción de unidades aniónicas, pues al dispersar a las partículas y no unirlas tan rígidamente, producen una torta más compresible e impermeable –figura 6.3–.



**Figura 6.3. Comportamiento de sólidos en pruebas de filtración**

### 6.1.3. Desempeño inhibitorio de los fluidos.

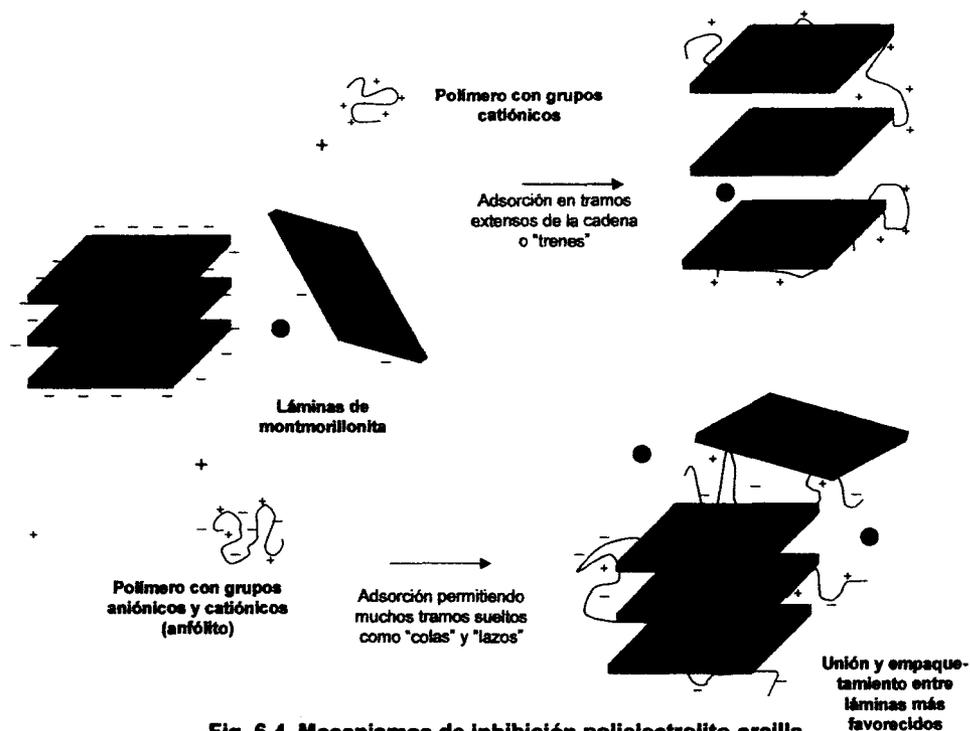
Se cuenta con tres tipos de pruebas: tiempo de succión capilar, dispersión e hinchamiento. En vista de que algunos resultados de la prueba de succión capilar muestran una desviación estadística relativamente alta, y no se mide el fenómeno inhibitorio de manera directa, se omitirán las conclusiones correspondientes a esa prueba, analizándose sólo los últimos dos tipos de resultados:

a). Recuperación de sólidos o prueba de dispersión. El porcentaje de recuperación total del copolímero 70% AcNa/ 30% DADMAC (50/50 en peso) es el mejor de todos los que corresponden a aditivos poliméricos, seguido inmediatamente por el inhibidor comercial y después por el resto de los polímeros. Es de notar que el monómero DADMAC tiene el mejor desempeño de todos los aditivos, poliméricos y no poliméricos. El peor desempeño corresponde al poli-DADMAC, el cual es incluso inferior al del lodo no inhibido.

b). Hinchamiento. De la misma forma que en la prueba de recuperación de sólidos, o dispersión, los homopolímeros catiónicos, el poli-DADMAC (A) y (B), son los que peor inhiben en comparación con el resto de los aditivos con la excepción del poliDADMAC (C), cuyo expansión es superada por el copolímero 51% AcNa-49% DADMAC (20/80 en peso). Para los copolímeros, el mejor desempeño se presenta para el caso en el que la proporción de grupos catiónicos y aniónicos presentes en el polímero es de 30/70 (50/50 en peso), lo mismo que ocurrió en la prueba de dispersión. Posiblemente el hecho de que este polímero tenga el mayor peso molecular de todos contribuya a que su eficiencia en mantener la integridad de la arcilla lutítica sea superior. También, al igual que en la prueba anterior, el desempeño del monómero DADMAC supera a todos los anteriores.

Para explicar lo anterior, es preciso distinguir entre los diversos mecanismos por los cuales un polímero puede adsorberse en la superficie de la arcilla. Suponiendo que el hinchamiento se debe exclusivamente a la reactividad de la montmorillonita sódica, en estas condiciones –pH alcalino-, las láminas arcillosas presentan carga superficial negativa, tanto en las caras como en bordes. De aquí se deduce que un polímero catiónico se adsorberá prácticamente en la totalidad de su molécula, quedando pocos tramos sueltos (“lazos” y “colas”) de la cadena polimérica libres para adherirse con otras superficies, dificultando de esta forma la unión entre tales superficies, y limitando entonces la inhibición –*figura 6.4*–.

Por otro lado, pese a que se sabe que los grupos aniónicos presentes en los polímeros anfólitos también pueden adsorberse sobre las superficies de montmorillonita cargadas negativamente, es lógico suponer que la adsorción de esos grupos, al estar cargados negativamente, sea menos favorecida. La presencia de tales grupos probablemente ocasione que sólo se adsorban tramos (“trenes”) pequeños de la macromolécula en la superficie de las láminas arcillosas, permitiendo una configuración más libre de la molécula de manera tal que pueda interactuar con la superficie de otras partículas o de otras láminas en la misma partícula, ligándolas o empaquetándolas de manera más eficiente, y mejorando por ello el fenómeno inhibitorio. Obviamente el exceso de grupos aniónicos también limitará la adsorción del polímero – y con ello la inhibición-, si ocasiona que el número de sitios de la molécula unidos a las superficies laminares sea muy pequeño, o nulo. Todo lo anterior puede explicar porqué el desempeño inhibitorio (tanto en lo que concierne a limitar la desintegración de las lutitas como en limitar su hinchamiento) de los polímeros que tienen carácter catiónico es en general inferior al de los que tienen un carácter anfótero, con una sola excepción, de la que se habla a continuación.



**Fig. 6.4. Mecanismos de inhibición polielectrolito-arcilla**

La excepción a la tendencia anteriormente comentada es que la inhibición del homopolímero DADMAC sintetizado en esta tesis (C) es superior a la del copolímero 51% AcNa-49% DADMAC (20/80 en peso) y a la de los homopolímeros sintetizados en una tesis previa (A y B), y puede atribuirse a los distintos pesos moleculares de estos polímeros. Parece que en los polímeros de carácter predominantemente catiónico las moléculas de tamaño pequeño, como es el caso del poli-DADMAC sintetizado en esta tesis, inhiben mejor la expansión de las láminas de arcilla de lo que lo hacen cadenas de alto peso molecular, tal vez porque su tamaño les permitiría introducir algunas secciones de su cadena en los espacios interlaminares, cosa improbable para una molécula de tamaño mayor. El hecho de que el monómero DADMAC sea de todos los aditivos el que mejor inhibe, apoya la hipótesis anterior, porque su molécula es la más pequeña de todas las usadas en estas pruebas.

Estos dos tipos de configuraciones presentadas por las moléculas de polímero al adsorberse sobre superficies arcillosas se conocen como *adsorción planar*, cuando la proporción de tramos

planos de la cadena adsorbidos sobre el coloide es mayor que la de tramos sueltos ("lazos" y colas"), y adsorción de "puenteo" cuando ocurre lo opuesto.

#### 6.1.4. Resumen de resultados de las pruebas de desempeño de fluidos inhibidos.

En la figura 6.5 se observan algunas características de los inhibidores poliméricos y de los fluidos a los cuales fueron adicionados:

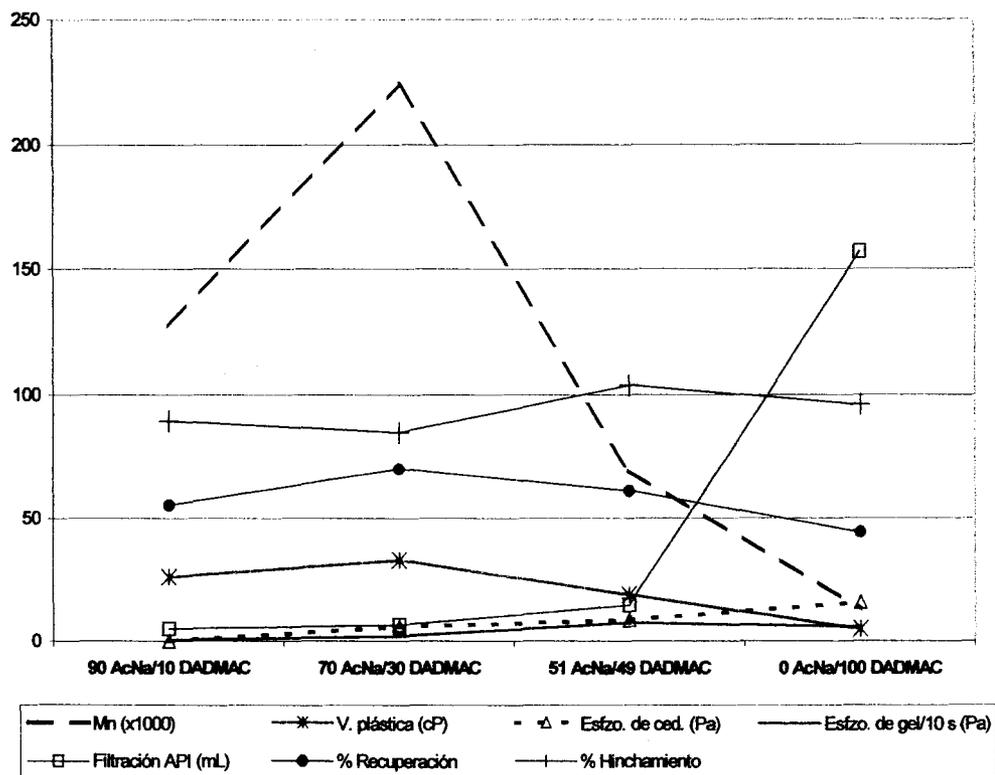


Figura 6.5. Tendencias de algunas propiedades de los polímeros y fluidos de perforación estudiados. Las características reológicas y de filtración corresponden a fluidos frescos.

La tabla siguiente resume tanto las tendencias observadas en la gráfica anterior como la información expuesta en páginas previas:

Tabla 6.3

Prueba de desempeño	Característica evaluada	Resultados	Causa(s) probable(s)
Reología en viscosímetro Fann 35	Viscosidad plástica	La viscosidad plástica disminuye conforme crece la proporción de grupos catiónicos, al compararla contra la del fluido no inhibido.	Floculación de partículas por grupos catiónicos
	Esfuerzo de cedencia	El esfuerzo de cedencia aumenta conforme lo hace el contenido de unidades catiónicas	Efectos atractivos entre partículas debidas a interacción electrostática (sitios catiónicos del polímero-sitios aniónicos de la arcilla)
	Esfuerzo de gel	El esfuerzo de gel aumenta conforme lo hace el contenido de unidades catiónicas	Misma causa expuesta en el renglón superior
Filtración API	Formación de torta de filtrado en condiciones estáticas	El volumen filtrado se incrementa demasiado al aumentar el carácter catiónico del polímero	La floculación provocada por los sitios catiónicos produce aglomerados rígidos y poco compresibles, a diferencia de las partículas que interactúan con polímeros de carácter predominantemente aniónico
Tiempo de succión capilar	Afinidad fluido filtrado-lutita	Datos dispersos	-
% Retención (o prueba de dispersión)	Capacidad de mantener la integridad de la arcilla	El polímero 70 AcNa-30 DADMAC fue el de mejor desempeño, y el homopolímero 100%DADMAC el de peor desempeño	La estructura anfófila de estas moléculas les permite fijarse a la arcilla en forma más extensa (efecto de "puenteo") que los polímeros saturados de cargas catiónicas. Es probable que también contribuya el mayor peso molecular del polímero 70 AcNa- 30 DADMAC
Expansión volumétrica	Inhibición del hinchamiento de la arcilla	El polímero 70% AcNa-30% DADMAC fue el que ocasionó mayor inhibición de la expansión, y los polímeros que menos inhibieron fueron el 51 AcNa-49 DADMAC y el 100% DADMAC	Mismas causas que se expusieron en el renglón superior

## 6.2. Conclusiones.

Se propusieron los siguientes objetivos de trabajo:

1.-*Sintetizar copolímeros anfólitos solubles en agua, con distinta proporción de comonómeros; con la finalidad de utilizarlos como aditivos en fluidos de perforación. En vista de que estarían expuestos a ambientes alcalinos y altas temperaturas, la unidad catiónica debería conservar su carga y toda la molécula debería ser estable a temperaturas de 100 a 150°C. El primer aspecto determinó que se usara el DADMAC como uno de los monómeros, y el segundo, el que se decidiera usar un comonómero acrílico.*

2.- *Analizar los polímeros sintetizados para conocer a fondo sus características estructurales*

3.-*Evaluar el desempeño de lodos en cuya formulación se incluyeran los polímeros sintetizados, y por último:*

4.-*En vista de la información existente al respecto es muy escasa y centrada en sistemas muy específicos, correlacionar las propiedades estructurales de los polímeros sintetizados con su efecto en el desempeño de los lodos de perforación.*

Con base en la experimentación desarrollada se llegó a las siguientes

### Conclusiones:

1. **Se logró la síntesis en solución de homo y copolímeros del DADMAC con valores de peso molecular medios a bajos (10 000 –150 000) aunque distintos entre sí al variar las composiciones de los comonómeros a iguales condiciones de síntesis.**
2. **Las tasas de polimerización para los copolímeros fueron mayores que las correspondientes a las homopolimerizaciones de cada unidad, y de éstas, la unidad acrílica es la que se incorpora más rápidamente al copolímero, circunstancias ambas que explican las variaciones del peso molecular.**

3. Los análisis de R. M .N. dieron poca información sobre la estructura de los polímeros, aunque el análisis de  $^{13}\text{C}$  indicó que el monómero catiónico efectivamente formaba parte de la cadena del copolímero. El I.R. en cambio mostró una señal interesante, que probablemente corresponda a la unidad cuaternaria.
4. El análisis termogravimétrico mostró que las unidades de DADMAC son menos resistentes a la degradación térmica que la unidades acrílicas, empezando tal degradación alrededor de los 200°C. El análisis térmico diferencial no proporcionó información relevante.
5. Al aumentar el carácter catiónico de los copolímeros disminuye la viscosidad plástica, mientras que los esfuerzos de cedencia y de gel aumentan. Esta conducta se debe a un incremento en el tamaño de las partículas coloidales y en las interacciones existentes entre ellas, lo cual deriva en una floculación.
6. Los copolímeros de carácter anfótero tienen una mejor desempeño que los de carácter catiónico en por lo menos tres pruebas: (a)filtración API, (b)dispersión, y (c)hinchamiento.
7. Es muy probable que este mejor desempeño se deba a que los polímeros anfóteros se adsorban de manera distinta a los polímeros catiónicos. Los primeros tienen muchos segmentos de la cadena alejados de las superficies de la arcilla (lazos y colas) que pueden interactuar con otras partículas, mientras que los segundos tienen más tramos adsorbidos (“trenes”) que sueltos.
8. Por último, algunos resultados sugieren estudiar con más detalle la influencia que sobre estos mecanismos de adsorción e inhibición podría tener el peso molecular de los polímeros empleados. De hecho, moléculas de monómero también inhiben, y pueden hacerlo incluso más eficientemente que las macromoléculas. Posiblemente la única ventaja de utilizar polímeros en lugar de compuestos de bajo peso molecular consista en la modificación de las propiedades reológicas de los sistemas a los cuales se incorporen dichos polímeros.

### Referencias.

1. Wandrey C. and Jaeger, W.; *Acta Polym.*, 1985, **36**, 100.
2. Tanaka, H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, **24**, 29.
3. Matsumoto, A., Wakabayashi, S., Oiwa, M., Butler, G. B.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1989, **A26**, 1475.

## ***Apéndices***

### A.1. Modelo cinético de polimerización por radicales libres.

Considérese el siguiente esquema de reacciones, en donde I es la molécula de sustancia iniciadora, A es la molécula de iniciador activada, M es el monómero,  $R_1, R_2, R_3, \dots, R_i$  son las cadenas radicáticas conteniendo 1, 2, 3, ...,  $i$  unidades de monómero respectivamente, y  $P_i$  es una molécula inactiva de polímero o "polímero muerto" conteniendo  $i$  unidades monoméricas. Las reacciones que se efectúan durante la polimerización son:



Si  $\phi$  es la rapidez con la que se descompone el iniciador, y se supone que la concentración de moléculas activadas no varía:

$$\phi = \frac{1}{V} \frac{d}{dt}(V[I]) = -2k_d[I]$$

$$\frac{d}{dt}[A] = \phi - k_i[A][M] - \sum_{j=1}^i k_{tj}[A][R_j]$$

$$0 = \Phi - k_i[A][M] - \sum_{j=1}^n k_{ij}[A][R_j]$$

si se define  $\sum_{j=1}^n [R_j] = [R]$ , entonces

$$0 = \Phi - [A] \left( k_i[M] + \sum_{j=1}^n k_{ij}[R] \right), \text{ o bien:}$$

$$\Phi = [A] \left( k_i[M] + \sum_{j=1}^n k_{ij}[R] \right) \quad (1)$$

**Primer simplificación.** Todas las  $k_{ij}$  son iguales,  $k_{i1} = k_{i2} = \dots = k_{in}$ , implica que en la ecuación (1):

$$\Phi = k_i[A][M] + k_{iA}[A][R], \text{ es decir:}$$

$$k_i[A][M] - k_{iA}[A][R] = \Phi - 2k_{iA}[A][R] \quad (2)$$

Si en las ecuaciones de propagación se hace un balance de materia para cada especie radical, puede obtenerse:

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} ([R_1] \cdot V) = k_i[A][M] - k_{p1}[R_1][M] - k_{iA}[R_1][A] - \sum_{j=1}^n k_{tc}[R_1][R_j] \quad (3)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} ([R_2] \cdot V) = k_{p1}[R_1][M] - k_{p2}[R_2][M] - k_{iA}[R_2][A] - \sum_{j=1}^n (k_{tc} + k_{td})[R_2][R_j]$$

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} ([R_3] \cdot V) = k_{p2}[R_2][M] - k_{p3}[R_3][M] - k_{iA}[R_3][A] - \sum_{j=1}^n (k_{tc} + k_{td})[R_3][R_j]$$

⋮

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} ([R_i] \cdot V) = k_{p(i-1)}[R_{i-1}][M] - k_{pi}[R_i][M] - k_{iA}[R_i][A] - \sum_{j=1}^n (k_{tc} + k_{td})[R_i][R_j]$$

**Segunda simplificación:**  $k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pi} = k_p$ . Esto implica que en general, para cualquier cadena radical compuesta por  $i$  unidades:

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[R_i]) = k_p[R_{i-1}][M] - k_p[R_i][M] - k_{iA}[R_i][A] - (k_{tc} + k_{td})[R_i][R] \quad (4)$$

sumando la ecuación (3) con todas las ecuaciones del tipo (4) cuyo índice corre desde 2 hasta n:

$$\frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} (V[R_i]) = k_i[A][M] - k_{ta}[A][R] - k_p[R_n][M] - (k_{tc} + k_{td})[R][R]$$

los primeros dos términos pueden simplificarse con la ecuación (2):

$$\frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} (V[R_i]) = \Phi - 2k_{ta}[A][R] - k_p[R_n][M] - (k_{tc} + k_{td})[R]^2 \quad (5)$$

**Tercera simplificación:** si se hace la suposición de estado estacionario para el total de radicales, es decir:  $\sum_{i=1}^n \frac{d}{dt} (V[R_i]) = 0$ , entonces la ecuación (5) se transforma en:

$$0 = \Phi - 2k_{ta}[A][R] - k_p[R_n][M] - (k_{tc} + k_{td})[R]^2 \quad (6)$$

La **cuarta simplificación** desprecia el término que involucra la concentración de radicales de la cadena más grande, y la **quinta** la aniquilación de radicales propagantes por terminación con moléculas iniciadoras:

$[R_n][M]k_p = 0$  y  $2k_{ta}[A][R] \ll \Phi$ , lo cual hace que (6) se convierta en:

$$0 = \Phi - (k_{tc} + k_{td})[R]^2, \text{ es decir:} \\ (k_{tc} + k_{td})[R]^2 - \Phi = 0 \quad (7)$$

La solución de la ecuación (7) es:

$$[R] = \frac{\Phi^{1/2}}{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}} \quad (8)$$

Por otra parte, si se hace un balance de materia sobre el monómero, se llega a:

$$-\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[M]) = -\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[M])_{\text{propagación}} - \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[M])_{\text{iniciación}} \\ -\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[M]) = k_i[A][M] + k_p[M][R]$$

Si en esta última ecuación se introduce la ecuación (8) se obtiene:

$$-\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V[M]) = k_i[A][M] + k_p \sqrt{\frac{\Phi}{(k_{tc} + k_{td})}} [M] \quad (9)$$

La **sexta simplificación** (y última) desprecia el primer término de la ecuación anterior, al considerar que la cantidad de monómero consumida en las reacciones de iniciación es pequeña comparada con la consumida en la propagación :

$$k_i[A][M] \ll k_p \sqrt{\frac{\Phi}{k_{tc} + k_{td}}}[M]$$

La ecuación (9) se reduce a:

$$-\frac{1}{V} \frac{d}{dt}(V[M]) = k_p[M] \left( \sqrt{\frac{\Phi}{k_{tc} + k_{td}}} \right), \text{ es decir:}$$

$$r_p = k_p[M] \frac{\Phi^{1/2}}{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}} \quad (10)$$

Grado de polimerización instantáneo promedio en número:  $\overline{DP}_n$

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Rapidez de consumo de monómero}}{\text{Rapidez de producción de polímero}} =$$

$$\frac{\text{Rapidez de consumo de monómero}}{\text{Rapidez de terminación considerando la formación de polímero muerto}} = \frac{r_p}{r_t}$$

$$r_t = \sum_{i=1}^n k_{ti}[R_i][A] = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n k_{tc}[R_i][R_j] + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n k_{td}[R_i][R_j]$$

$$r_t = k_{tA}[A][R] + k_{tc}[R]^2 + 2k_{td}[R]^2$$

Aplicando la quinta simplificación:

$$r_t = (k_{tc} + 2k_{td})[R]^2 = (k_{tc} + 2k_{td}) \frac{\Phi}{k_{tc} + k_{td}}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p[M]\Phi^{1/2}/(k_{tc} + k_{td})^{1/2}}{(k_{tc} + 2k_{td})\Phi/(k_{tc} + k_{td})}$$

$$\overline{DP}_n = k_p[M] \frac{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}}{\Phi^{1/2}(k_{tc} + 2k_{td})} \quad (11)$$

## A.2. Cálculos estequiométricos usados para determinar la composición de los copolímeros de DADMAC y acrilato de sodio.

Considérese a la muestra total como constituida por los compuestos cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), acrilato de sodio (AcNa), agua (H<sub>2</sub>O) y grupos sulfato presentes en los extremos de las moléculas de polímero (SO<sub>4</sub>).

Los pesos moleculares son los siguientes:

$$M_{\text{DADMAC}} = 161.68 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{AcNa}} = 94.04 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.02 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{SO}_4} = 96.04 \text{ g/mol}$$

Llámesse  $w_x$  : composición en peso del componente X

$$w_x = \frac{\text{masa del componente X}}{\text{masa total}}, \text{ por ejemplo:}$$

$$w_{\text{DADMAC}} = \frac{m_{\text{DADMAC}}}{m_{\text{total}}}, \text{ y así sucesivamente.}$$

Llámesse  $N_x$  al número de moles de unidades monoméricas (o moleculares, de acuerdo al caso) del componente X presentes en la muestra:

$$N_{\text{DADMAC}} = \frac{m_{\text{DADMAC}}}{M_{\text{DADMAC}}}, \text{ y así sucesivamente. Entonces:}$$

$$w_{\text{carbono}} = \frac{m_c}{m_{\text{total}}} = \frac{m_c(\text{presente en DADMAC}) + m_c(\text{presente en AcNa})}{m_{\text{total}}}$$

$$w_c = \frac{M_c(N_c \text{ en DADMAC}) + M_c(N_c \text{ en AcNa})}{m_{\text{total}}} = \frac{12(8 \cdot N_{\text{DADMAC}} + 3 \cdot N_{\text{AcNa}})}{m_{\text{total}}}$$

$$\text{Puesto que } N_x = \frac{m_x}{M_x},$$

$$w_c = 12 \left( 8 \frac{m_{\text{DADMAC}} / M_{\text{DADMAC}}}{m_{\text{total}}} + 3 \frac{m_{\text{AcNa}} / M_{\text{AcNa}}}{m_{\text{total}}} \right)$$

Usando la definición de porcentaje en peso:  $w_x = \frac{m_x}{m_{\text{total}}}$

$$w_c = 12 \left( 8 \frac{w_{\text{DADMAC}}}{M_{\text{DADMAC}}} + 3 \frac{w_{\text{AcNa}}}{M_{\text{AcNa}}} \right) \quad (1)$$

De manera similar puede procederse con los elementos restantes:

$$w_N = 14 \left( \frac{w_{DADMAC}}{M_{DADMAC}} \right) \quad (2)$$

$$w_O = 16 \left( 2 \frac{w_{AcNa}}{M_{AcNa}} + \frac{w_{H2O}}{M_{H2O}} + 4 \frac{w_{SO4}}{M_{SO4}} \right) \quad (3)$$

$$w_H = 1.008 \left( 16 \frac{w_{DADMAC}}{M_{DADMAC}} + 3 \frac{w_{AcNa}}{M_{AcNa}} + 2 \frac{w_{H2O}}{M_{H2O}} \right) \quad (4)$$

$$w_S = 32.06 \left( \frac{w_{SO4}}{M_{SO4}} \right). \quad (5)$$

Adicionalmente, se considerará que todas las macromoléculas constan de un número  $n_t$  de grupos sulfatos terminales ( $n_t$  puede valer dos o uno, ya sea que se suponga que el radical termine por acoplamiento o que termine por desproporción, respectivamente):

$$w_S = \frac{M_S N_S}{m_{total}} = \frac{32.06 \times n_t \times N_P}{m_{total}}, \text{ siempre que } N_P \text{ sea el número de moles de polímero:}$$

$$N_P = \frac{m_{Polim}}{M_n} = \frac{m_{neta}}{M_n} = \frac{m_{total}(1 - w_{H2O})}{M_n}, \text{ es decir:}$$

$$w_S = \frac{32.06 \times n_t \times m_{total}(1 - w_{H2O})}{m_{total} M_n}$$

$$w_S = 64.12 \left( \frac{1 - w_{H2O}}{M_n} \right) \quad (\text{para terminación por acoplamiento}) \quad (6)$$

$$w_S = 32.06 \left( \frac{1 - w_{H2O}}{M_n} \right) \quad (\text{para terminación por desproporción}) \quad (7)$$

Si en las ecuaciones (1) a (5) se sustituyen valores resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$0.5937w_{DADMAC} + 0.3828w_{AcNa} = w_C$$

$$0.0866w_{DADMAC} = w_N$$

$$0.0997w_{DADMAC} + 0.0322w_{AcNa} + 0.112w_{H2O} = w_H$$

$$0.3403w_{DADMAC} + 0.888w_{H2O} + 0.6662w_{SO4} = w_O$$

$$0.3337w_{SO4} = w_S$$

La solución de este sistema es:

$$W_{DADMAC} = \frac{W_N}{0.08659} \quad (8)$$

$$W_{AcNa} = \frac{W_C - 0.59376W_{DADMAC}}{0.38281} \quad (9)$$

$$W_{H_2O} = \frac{W_O - 0.34028W_{AcNa} - 1.9961W_S}{0.888} \quad (10)$$

$$W_{SO_4} = \frac{W_S}{0.33375} \quad (11)$$

Las ecuaciones (8) a (10) son precisamente las que se requieren para conocer la composición global de la muestra. Para convertir tales composiciones a base seca, basta con efectuar:

$$W_{DADMAC \text{ real}} = \frac{W_{DADMAC}}{W_{DADMAC} + W_{AcNa}}, \text{ y}$$

$$W_{AcNa \text{ real}} = \frac{W_{AcNa}}{W_{DADMAC} + W_{AcNa}}$$

Por último, de las ecuaciones (6) y (7) puede calcularse el peso molecular promedio en número, ya sea que se suponga que los radicales terminan por acoplamiento o por desproporción:

$$\bar{M}_n = \frac{64.12(1 - w_{H_2O})}{w_S} \text{ (acoplamiento), o } \bar{M}_n = \frac{32.06(1 - w_{H_2O})}{w_S} \text{ (desproporción)}$$

### A.3. Datos obtenidos de las reacciones de polimerización.

Tabla A.1. Datos de conversión y pH.

Reacción	Composición % peso		Conversiones %				pH final
	AcNa	DADMAC	Datos individuales	Promedio (incluyendo H <sub>2</sub> O)	Desv. Estándar	Promedio corregido (excluyendo H <sub>2</sub> O)	
R1-B	45.8	54.2	81.47	81.57	0.1	-	5.5
			81.67				
R2-B	45.8	54.2	60.48	60.48	-	-	6.3
R3-B	36.8	63.2	69.90	69.90	-	60.44	6.1
R4-B	80	20	67.57	67.57	-	-	6.7
R5-B	20	80	-	-	-	-	5.6
R6-B	0	100	19.19	19.19	-	-	2.3
R7-B	80	20	91.07	87.12	3.4	77.96	7.1
			85.55				
			84.75				
R8-B	50	50	92.62	93.31	1.0	81.81	7.0
			94.00				
R9-B	20	80	47.01	40.60	12.9	34.68	5.8
			45.14				
			14.40				
			42.93				
			47.05				
			47.06				
R10-B	0	100	7.59	26.98	24.4	23.22	2.8
			19.01				
			54.33				
R11-B	80	20	-	-	-	-	7.3
R12-B	50	50	-	-	-	-	6.4