



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR TUBULAR PARA  
LA SÍNTESIS *VÍA* RADICALES LIBRES DE UN COPOLÍMERO DE  
ACRILAMIDA Y 2-ACRILAMIDO-2-METILPROPANO SULFONATO  
DE SODIO (AAm-AMPSNa)**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**DANIELA MONTAÑO SAN AGUSTIN**



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

**VOCAL:** JOSÉ MANUEL GARCÍA ANAYA

**SECRETARIO:** SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

**1er. SUPLENTE:** ANTONIO GARCÍA VILA

**2° SUPLENTE:** ALBERTO ROSAS ABURTO

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIOS L-103-L-106 DEL CONJUNTO F, FACULTAD DE QUÍMICA,  
UNAM.

### **ASESOR DEL TEMA:**

SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

\_\_\_\_\_

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

GERARDO MARIANO PINEDA TORRES

\_\_\_\_\_

### **SUSTENTANTE:**

DANIELA MONTAÑO SAN AGUSTIN

\_\_\_\_\_

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>3</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>5</b>
<b>ORGANIZACIÓN DE LA TESIS</b> .....	<b>6</b>
<b>ÍNDICE DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO I. Introducción</b> .....	<b>13</b>
1.1 <i>Justificación</i> .....	14
1.2 <i>Objetivo General</i> .....	15
1.3 <i>Objetivos Particulares</i> .....	15
1.4 <i>Hipótesis</i> .....	15
<b>CAPÍTULO II. Marco teórico</b> .....	<b>16</b>
2.1 <i>Reología y Reocinética</i> .....	16
2.1.1 <i>Reología</i> .....	16
2.1.2 <i>Viscosidad a través de un tubo circular</i> .....	18
2.1.3 <i>Reocinética</i> .....	21
2.1.4 <i>Efecto del peso molecular sobre las propiedades reológicas</i> .....	24
2.2 <i>Reacción de copolimerización vía radicales libres</i> .....	25
2.2.1 <i>Copolimerización vía radicales libres</i> .....	26
2.2.2 <i>Caracterización de los polímeros</i> .....	29
2.3 <i>Ingeniería de reactores</i> .....	29
2.3.1 <i>Reactor tubular</i> .....	31
2.3.2 <i>Ecuación cinética de Rapidez de reacción</i> .....	34
2.3.3 <i>Orden de reacción</i> .....	35
2.3.4 <i>Constante de rapidez de reacción en función de la temperatura k(T)</i> ....	36

<b>CAPÍTULO III. Metodología .....</b>	<b>39</b>
3.1 Métodos desarrollados.....	40
3.2 Validación del modelo reocinético.....	58
3.3 Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa en lotes.....	59
3.4 Reactor tubular: condiciones de operación, construcción y síntesis de AAm-AMPSNa .....	61
<b>CAPÍTULO IV. Resultados y discusión.....</b>	<b>70</b>
4.1 Validación del modelo reocinético.....	70
4.2 Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa en lotes.....	74
4.3 Reactor tubular: condiciones de operación, construcción y síntesis. ....	80
4.4 Caracterización de copolímero AAm-AMPSNa.....	86
<b>CAPÍTULO V. Conclusiones .....</b>	<b>92</b>
<b>VI. Bibliografía .....</b>	<b>94</b>
<b>VII. Apéndice.....</b>	<b>98</b>

## RESUMEN

Se construyó un reactor tubular a escala de laboratorio para la copolimerización en solución *vía* radicales libres de Acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropano Sulfonato de Sodio (AAM-AMPSNa) iniciada térmicamente a 60°C. Inicialmente, esta síntesis se realizó en un reactor por lotes, pero presentó problemas de mezclado, limitando la producción a mayor escala del polímero. Este copolímero sintetizado será aplicado como viscosificante en Procesos de Recuperación Mejorada (EOR).

El diseño del reactor tubular consideró la dependencia entre el comportamiento cinético de la reacción y el transporte de cantidad de movimiento del sistema, para lo cual fue necesario definir parámetros reocinéticos para caracterizar las síntesis realizadas. La primera etapa de este trabajo consistió en la validación del modelo reocinético (viscosidad-tiempo) descrito por Cioffi (2002). El modelo se validó a partir de la homopolimerización de la poliacrilamida (PAAm) al comparar los resultados de los parámetros reocinéticos obtenidos con los descritos en la literatura. También, estos parámetros reocinéticos se determinaron para la copolimerización de AAM-AMPSNa y con los resultados obtenidos, se definió una rapidez de corte ( $200 \text{ s}^{-1}$ ) para la síntesis en el reactor tubular, dado que, con esta rapidez, se obtiene la población con mayor peso molecular. En la segunda etapa, se definió la rapidez de reacción a partir de datos de viscosidad-tiempo de síntesis realizadas a 50°C, 55°C y 60°C a la rapidez de corte previamente definida. Con estos resultados se determinaron las dimensiones del reactor, el volumen y la longitud. La tercera etapa consistió en la construcción del reactor tubular y en el desarrollo de la metodología para su operación. Por último, se llevó a cabo la síntesis del copolímero en el reactor tubular y el polímero obtenido se caracterizó por Reometría, Análisis Elemental y Espectroscopía de Infrarrojo. Los resultados indican que las características del copolímero sintetizado en el reactor por lotes y en el reactor tubular son similares.

# ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

A continuación, se describen los capítulos que integran esta tesis:

## Capítulo I. Introducción

En este capítulo se presenta una introducción a la Inyección de Polímeros y su aplicación en los Procesos de Recuperación Mejorada (EOR). Posteriormente, se describe la síntesis por lotes de un copolímero de AAm-AMPSNa. Por último, se presentan la justificación, el objetivo general, los objetivos particulares y la hipótesis de este trabajo.

## Capítulo II. Marco teórico

La revisión bibliográfica realizada se plantea en este capítulo. Se presentan las definiciones de los parámetros más importantes de este trabajo: *Reología*, *Reocinética*, *polimerización e ingeniería de reactores*. Se presenta también de forma detallada, el modelo reocinético propuesto por Cioffi *et al.*, (2002).

## Capítulo III. Metodología

En este capítulo se explican los métodos desarrollados para el trabajo teórico y experimental; así mismo, se presenta en tres subcapítulos el orden de su aplicación.

Se describe como se validó el modelo reocinético utilizando como indicador de la propagación/terminación de la reacción, la relación entre  $k_p/k_t^{0.5}$ . Se presenta también la ecuación de rapidez de reacción para la síntesis del copolímero de AAm-AMPSNa. En la última parte, se describe como se calcularon las dimensiones del reactor tubular, su construcción y operación.

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

Este capítulo muestra los resultados obtenidos de la validación del modelo reocinético, la definición de la expresión de rapidez de reacción para la copolimerización de AAm-AMPSNa, el cálculo de las dimensiones y condiciones de operación del reactor tubular necesarias para cumplir la condición de la conversión

total de los monómeros; así como las dimensiones del reactor construido. Además, se presentan los resultados de la síntesis del copolímero en el reactor por lotes y tubular (conversión y resultados de la caracterización del copolímero).

## **Capítulo V. Conclusiones**

Este capítulo presenta las conclusiones generadas a partir de los resultados obtenidos.



## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

AAm-AMPSNa: Copolímero de Acrilamida y 2-Acrilamido-2-Metilpropano Sulfonato de sodio.

APS: Iniciador Persulfato de Amonio

PAAm: Poliacrilamida.

$A$ : Área,  $m^2$ .

$A$ : Factor pre-exponencial o factor de frecuencia  $\left(\frac{mol}{L}\right)^{1-n} (s^{-1})$ .

$C_p$ : Capacidad calorífica,  $J/molK$ .

$C_A$ : Concentración molar al tiempo  $t$  (el subíndice  $A$  hace referencia a la suma de los dos monómeros AAm-AMPSNa),  $mol/L$ .

$C_{A0}$ : Concentración inicial de monómeros (el subíndice  $A$  hace referencia a la suma de los dos monómeros AAm-AMPSNa),  $mol/L$ .

$C_1, C_2, C_3$  y  $C_4$  son parámetros de la ecuación 10.

$d$ : Diámetro interno de la tubería,  $m, cm$  y  $mm$ .

$E_a$ : Energía de activación,  $J/mol$ .

$F_{A0} = F_A$ : Flujo molar,  $mol/min$

$f$ : Factor de eficiencia de iniciación.

$I_0$ : Concentración inicial de iniciador  $mol/L$ .

$K, a, b$  son constantes de la ecuación 10 y 11.

$k'$ : Conductividad térmica,  $W/Km$ .

$k_d$ : Constante de iniciación (1/s).

$k$ : Constante de rapidez de reacción,  $\left(\frac{mol}{L}\right)^{1-n} (s^{-1})$ .

$k_p$ : Constante de propagación,  $L/mols$ .

$k_t$ : Constante de terminación,  $L/mols$ .

$L$ : Longitud,  $m$ .

$m$ : Coeficiente de consistencia del fluido,  $Pa \cdot s^N$ .

$N$ : Índice de flujo.

$n$ : Orden de reacción.

$P_0$ : Presión inicial,  $Pa, PSI (lb/in^2)$ .

$P_f$ : Presión final,  $Pa$ ,  $PSI$  ( $lb/in^2$ )..

$Q$ : Flujo volumétrico,  $mL/min$ .

$\dot{q}_I$ : Intercambio de calor,  $J/m^2s$

$r$ : Radio,  $m$ .

$\dot{q}_R$ : Calor generado,  $J/m^2s$

$R$ : Constante universal de los gases,  $8.314 J/molK$ .

$R$ : Núm. de reacción.

$R_c$ : Rapidez molar de producción de la especie  $c$  por una reacción química,  $(mol/L)s^{-1}$ ..

$T$ : Temperatura,  $K$ .

$t$ : Tiempo,  $min$  y  $s$

$U$ : Coeficiente de transmisión de calor,  $W/m^2K$ .

$v$ : Velocidad del fluido lineal en  $m/s$ .

$v_z$ : Velocidad media,  $m/s$ .

$V$ : Volumen,  $cm^3$ ,  $m^3$ ,  $ml$  y  $L$ .

$w$ : Velocidad de flujo másico,  $kg/min$ ,  $kg/min$ .

$x_{A0}$ : Conversión inicial.

$x_{Af}$ : Conversión final.

$\dot{\gamma}$ : Rapidez de corte  $s^{-1}$ .

$\eta$ : Viscosidad no newtoniana,  $Pa\cdot s$  y  $cP$ .

$\Theta$ : Factor de proporcionalidad que contiene a  $k_p$ ,  $k_t$  y  $k_d$ .

$\Theta$ : Tiempo de residencia  $min^{-1}$ .

$\mu$ : Viscosidad,  $Pa\cdot s$  y  $cP$ .

$\pi$ :  $\pi$  igual a 3.14159.

$\rho$ : Densidad  $kg/m^3$

$\nabla$ : Operador nabla.

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización de polímeros.....	29
Tabla 2. Tipos de reactor.....	30
Tabla 3. Caso isotérmico.....	31
Tabla 4. Métodos para determinar el orden de reacción "n".....	35
Tabla 5. Forma Integrada de la expresión cinética de reacción para orden "n". .....	36
Tabla 6. Reactivos.....	40
Tabla 7. Materiales utilizados.....	40
Tabla 8. Equipos utilizados.....	41
Tabla 9. Orden de unión de los tubos de Acero T316 SS.....	64
Tabla 10. Orden de colocación de los PI.....	64
Tabla 11. Parámetros reocinéticos para la PAAm.....	72
Tabla 12. Valores de $k_p/k_t^{0.5}$ de la PAAm (Brandup, Immergut, & Grulke, 1997).....	73
Tabla 13. Parámetros reocinéticos para el copolímero AAm-AMPSNa.....	75
Tabla 14. Resultados de la aplicación del regresor.....	76
Tabla 15. Reactor tubular para la copolimerización de AAm-AMPSNa.....	81
Tabla 16. Reactor tubular construido para la síntesis de AAm-AMPSNa.....	82
Tabla 17. Resultados de la integral obtenidos de MatLab.....	82
Tabla 18. Resultados de Análisis Elemental y f(AMPS).....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Viscosidad contra rapidez de corte en escala Log-Log (Beltrán Rico & Marcilla Gomis, 2012). .....	18
Figura 2. Comparación de viscosidad reducida versus la rapidez de corte reducida para una distribución de peso molecular MWD amplia (●) y estrecha de polietileno (Macosko, 1993).....	25
Figura 3. Iniciador: Persulfato de amonio, monómeros: Acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio.....	28
Figura 4. Esquema de reactor tubular.....	32
Figura 5. Ejemplo del gráfico representativo para el ajuste lineal de la Ecuación de Arrhenius (Levenspiel, 1987).....	37
Figura 6. Diagrama de la metodología.....	39
Figura 7. Preparación de mezcla reactiva.....	42
Figura 8. Síntesis en el reómetro (vía térmica).....	44
Figura 9. Método programado en el reómetro.....	45
Figura 10. Cálculo de las constantes del modelo reocinético.....	47
Figura 11. Síntesis en reactor por lotes.....	48
Figura 12. Software Atlas.....	49
Figura 13. Reactor por lotes Syrris.....	49
Figura 14. Método para la operación del reactor.....	50
Figura 15. Desarrollo experimental para el cálculo de la conversión.....	54
Figura 16. Diagrama de reactor tubular a escala laboratorio.....	65
Figura 17. Fotografía del sistema para la síntesis de AAm-AMPSNa (Reactor Tubular).....	66
Figura 18. Fotografía del Reactor Tubular.....	66
Figura 19. Software Quizix PumpWorks.....	67
Figura 20. “Para pruebas en PFR (en LabVIEW 2015).....	68

Figura 21. Síntesis de la PAAm al 10% w/w a 60°C.....	70
Figura 22. Efecto Weissenberg (García-Colín Scherer & Rodríguez Zepeda, 1995).....	71
Figura 23. Tendencia de $kp/kt^{0.5}$ para la PAAm. ....	72
Figura 24. Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa a 60°C. ....	74
Figura 25. Tendencia de $kp/kt^{0.5}$ para el copolímero de AAm-AMPSNa.....	75
Figura 26. Orden de reacción $n=0.5$ a 50°C.....	77
Figura 27. Orden de reacción $n=0.7$ a 55°C.....	77
Figura 28. Orden de reacción $n=0.7$ a 60°C.....	77
Figura 29. Ajuste lineal de la Ecuación de Arrhenius. ....	78
Figura 30. Perfil de presión manométrica de cada indicador de presión.....	83
Figura 31. Perfil de presión e IR durante la copolimerización de AAm-AMPSNa..	84
Figura 32. Perfil de la viscosidad durante la copolimerización de AAm-AMPSNa.	86
Figura 33. La barra 1 es la conversión promedio para el reactor tubular y la barra 2 para el reactor por lotes. ....	86
Figura 34. Resultados de conversión para reactor tubular.....	87
Figura 35. FTIR para las muestras de copolímero. ....	88
Figura 36. Barrido de viscosidad-rapidez de corte para AAm-AMPSNa a 30°C. ...	90
Figura 37. Ajuste potencial.....	91
Figura 38. Uso de contador (“for”) para la búsqueda de la bomba dentro de los puertos de la computadora.....	98

## CAPÍTULO I. Introducción

El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes para el desarrollo de cualquier país y es uno de los principales indicadores económicos que impactan en el PIB. En México cerca del 88% de la energía que se consume proviene del petróleo y sus exportaciones contribuyen de manera significativa en el ingreso económico del país (IMP, 2016).

México ocupa el número catorce de los países con más petróleo en el mundo, sin embargo, para su producción, actualmente, ya no es suficiente con los métodos de recuperación primarios y secundarios, hoy en día se demanda mayor inversión en los llamados Procesos de Recuperación Mejorada EOR (por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”) que son el tercer mecanismo de recuperación y extracción de petróleo.

La inyección de químicos, como surfactantes y polímeros, son uno de los métodos de EOR, su finalidad es incrementar el factor de recuperación de hidrocarburos en yacimientos (PetroQuiMex, 2011). Específicamente con la inyección de polímeros se busca aumentar la viscosidad del agua con la intención de que el barrido del aceite sea más homogéneo; pero, esto representa un reto, ya que los polímeros deben de adaptarse a las condiciones de yacimiento como su alta temperatura y las propiedades químicas del agua congénita<sup>1</sup> como alta salinidad y pH.

El grupo de trabajo de los laboratorios L-103 a L-106 del Edificio F, de la Facultad de Química, UNAM, ha sintetizado un copolímero que puede ser utilizado en los procesos de recuperación mejorada poli(2-propenamida-co-2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio) AAm-AMPSNa. Al combinarse cada uno de los monómeros mejoran sus propiedades químicas y mecánicas del polímero. Por ejemplo, la acrilamida sola se hidroliza a altas temperaturas, pero el monómero AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico) contiene un grupo sulfonato

---

<sup>1</sup> Agua congénita es el agua producida del mismo yacimiento (CNH, 2010).

que aporta mayor resistencia a la hidrólisis, alta salinidad y estabilidad térmica (Peng, Peng, Long, Miao, & Guo, 2010).

El copolímero AAm-AMPSNa ha sido sintetizado en un reactor por lotes que se caracteriza principalmente, por ser es un sistema cerrado sin corrientes de entrada ni salida y su mezclado se considera perfecto, es decir, no hay gradientes de concentración ni temperatura. Sin embargo, se busca explorar alternativas con las que se pueda lograr la misma transformación química de manera continua. En este trabajo se construyó y probó un reactor tubular definido a partir de la relación entre la cinética y los cambios de viscosidad que se presentan durante una reacción de polimerización discutida por Malkin (1996) y Cioffi (2001), quienes describen que el grado de conversión se puede conocer a partir de éstos cambios de viscosidad en el tiempo.

## **1.1 Justificación**

Realizar la síntesis de un copolímero de AAm-AMPSNa para su aplicación como viscosificante en la recuperación de hidrocarburos en yacimientos de alta temperatura y alta salinidad. Actualmente, la síntesis se lleva a cabo en un reactor por lotes (Pineda Torres , 2015), sin embargo, existen condiciones experimentales que dificultan su operación. Con la intención de explorar una nueva alternativa de síntesis se ha optado por el desarrollo de un proceso continuo, como el que se obtiene en un reactor tubular el cual pretende minimizar los principales problemas presentados durante la operación del reactor por lotes, tales como:

- El aumento pronunciado de la viscosidad crea zonas muertas o regiones de agitación deficiente, generadas a medida que progresa la reacción de polimerización.
- Dificil control de la temperatura debido al aumento de la viscosidad con la conversión.
- El gran volumen que requieren los reactores para una mayor producción.

- Dificultad en el vaciado del producto y toma de muestras, debido a la alta viscosidad.

## 1.2 Objetivo General

Construir un reactor tubular a escala laboratorio para la copolimerización en solución *vía* radicales libres de Acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio.

## 1.3 Objetivos Particulares

- Validar el modelo viscosidad-tiempo (reocinético) a partir del cálculo de las constantes  $k_d$  y  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  para la homopolimerización de la acrilamida.
- Definir la constante de rapidez de reacción  $k(T)$  y el orden de reacción “n” a partir de los datos viscosidad-tiempo.
- Especificar las dimensiones y condiciones de operación del reactor tubular para conseguir la conversión máxima a la temperatura de 60°C.
- Construir el sistema reactivo y establecer la metodología de su operación.
- Sintetizar el copolímero en el reactor tubular.
- Caracterizar el copolímero sintetizado mediante Reología, Análisis Elemental y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
- Comparar el copolímero sintetizado en el reactor tubular con el obtenido en el reactor por lotes a partir de los resultados de la caracterización.

## 1.4 Hipótesis

La copolimerización de AAm-AMPSNa facilitará las condiciones operativas y la producción de un mayor volumen cuando éste sea sintetizado en un reactor tubular respecto a un reactor por lotes. De igual manera, se espera que las características del copolímero sintetizado en el reactor tubular sean similares a las del copolímero obtenido en el reactor por lotes.



## **CAPÍTULO II. Marco teórico**

### **2.1 Reología y Reocinética**

#### **2.1.1 Reología**

La Reología es la disciplina que tiene como objeto de estudio el flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza. El término fue propuesto por Bingham y aceptado en 1929, cuando se fundó la Sociedad Americana de Reología (Barnes, H. & Walters, 1989). La Reología se refiere al comportamiento de materiales que no pueden describirse por los modelos lineales de la hidrodinámica y elasticidad (Moreno Botella , 2005). Estos materiales son los sólidos no hookeanos y líquidos no newtonianos, cuyas propiedades cambian con la fuerza que se les aplica. El cambio puede ocurrir instantáneamente o durante un largo período de tiempo, y puede aparecer como un aumento o una disminución de la propiedad (Barnes, H. & Walters, 1989).

La reometría es la ciencia que describe tanto los métodos de medida como los instrumentos que permiten obtener datos reológicos de un material. Determina las relaciones cuantitativas y cualitativas entre la deformación y la tensión mecánica y sus derivadas. (Ramírez N., 2006). Una aplicación de la reometría es la medición de la viscosidad, que se define como la resistencia a fluir. Los instrumentos de medición se llaman reómetros, estos equipos controlan, aplican y miden amplios rangos de tensión, deformación y velocidad de deformación en el material a través de una configuración geométrica. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el reómetro Anton Paar MCR-301 con el que se evaluó la viscosidad.

Los polímeros se encuentran dentro de la clasificación de materiales cuyo flujo presenta un comportamiento no newtoniano, esto significa que su viscosidad ( $\eta$ ) depende fuertemente de los gradientes de rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) debido a que están constituidos de moléculas de alto peso molecular (Bird, 2006).

La reología de los polímeros incluye el factor tiempo a diferencia de materiales de bajo peso molecular. Los cambios en el comportamiento de los polímeros con el

tiempo son causados por fenómenos de relajación y por cambios en la estructura del material. Uno de los primeros estudios reológicos en los que se produjo la transformación estructural fueron los medios tixotrópicos, es decir, materiales con propiedades que cambian en el curso de la deformación y la relajación (Malikin & Kulichikhin , 1996).

### **Ley de potencia**

El modelo más sencillo para describir el comportamiento de la viscosidad ( $\eta$ ) no newtoniana en función de la rapidez de corte  $\eta(\dot{\gamma})$ , es la expresión de Ley Potencia de dos parámetros:

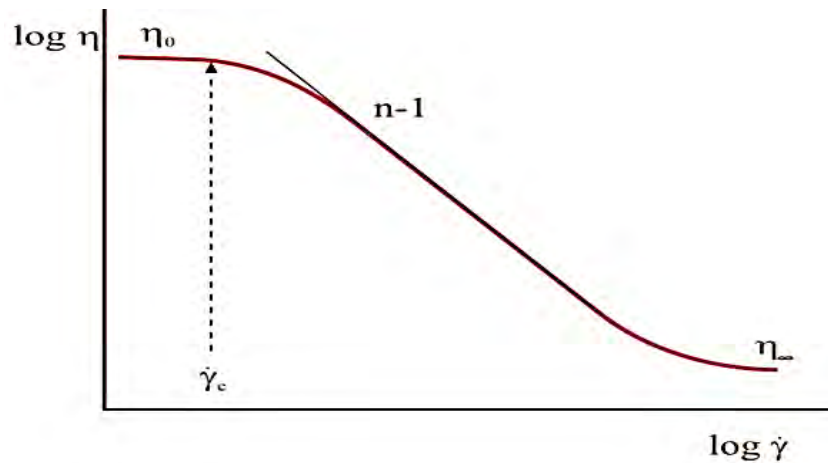
$$\eta = m\dot{\gamma}^{N-1} \quad (1)$$

Donde  $m$  es el coeficiente de consistencia del fluido y sus unidades son  $Pa \cdot s^N$  y  $N$  es el índice de flujo. Se presentan tres casos:

1.  $N < 1$  Fluido pseudoplástico o reo-fluidizante
2.  $N = 1$  Fluido Newtoniano
3.  $N > 1$  Fluido dilatante o reo-espesante

Los elementos de la Ecuación 1 se obtienen a partir de datos experimentales de viscosidad y rapidez de corte, los cuales deben ser graficados en escala logarítmica como se observa en la Figura 1 y ajustados al modelo potencial.

La Figura 1 presenta tres regiones, la primera con valores de rapidez de corte bajos muestra comportamiento newtoniano, la segunda una región intermedia no newtoniana en la que la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte y la tercera corresponde a una segunda región newtoniana a elevada rapidez de corte.



**Figura 1.** Viscosidad contra rapidez de corte en escala Log-Log (Beltrán Rico & Marcilla Gomis, 2012).

La región lineal de la Figura 1 es la que se debe ajustar al modelo de Ley de Potencia, ya que esta región es la que describe el comportamiento no newtoniano del material. Donde  $N-1$  es la pendiente de la gráfica:

### 2.1.2 Viscosidad a través de un tubo circular

Para determinar la viscosidad de fluidos newtonianos en un tubo cilíndrico de sección circular constante (capilar) a partir de datos experimentales de flujo y de diferencia de presión, se dedujo (por Hagen y Poiseuille) la ecuación de Hagen–Poiseuille a partir de la definición de la velocidad media  $v_z$  para un tubo circular, que se obtiene al dividir el flujo volumétrico total entre el área de la sección transversal:

$$v_z = \frac{(P_0 - P_f)r^2}{8\mu L} \quad (2).$$

La velocidad de flujo másico  $w$  es el producto del área de la sección transversal por la densidad y la velocidad media. Esta relación corresponde a la Ecuación de Hagen–Poiseuille:

$$w = \frac{\pi(P_0 - P_f)r^4\rho}{8\mu L} \quad (3).$$

El flujo másico se define como:

$$w = Q\rho \quad (4).$$

Para determinar la viscosidad despejamos  $\mu$  y sustituimos la definición del flujo másico en la ecuación 3:

$$\mu = \frac{\pi(P_0 - P_f)r^4}{8LQ} \quad (5).$$

Las suposiciones bajo las cuales se obtuvo la ecuación de Hagen–Poiseuille son (Bird, 2006):

- a) El flujo es laminar; esto es,  $Re < 2100$ .
- b) La densidad es constante ("flujo incompresible").
- c) El flujo es "estacionario" (es decir, sus propiedades físicas no cambian con el tiempo)
- d) El fluido es newtoniano.

La Ecuación 5 se puede expresar en términos de la rapidez de corte a partir de la ecuación 6 que relaciona la rapidez de corte con la velocidad del fluido en una tubería (Darby, 2001):

$$\frac{-dv_z}{dr} = \dot{\gamma} = \frac{8v}{d} \quad (6).$$

Dónde:

$\dot{\gamma}$ : Rapidez de corte en  $s^{-1}$

$d$ : Diámetro interno de la tubería en m

$v$ : Velocidad del fluido lineal en m/s

A partir de la relación de  $v$  con flujo volumétrico  $Q$  y con el área de la sección transversal se obtiene la Ecuación 7:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (7).$$

De la Ecuación 7 se despeja  $Q$ :

$$Q = \frac{\pi r^3 \dot{\gamma}}{4} \quad (8).$$

Sustituyendo la definición del flujo volumétrico  $Q$  en la Ecuación 5 se obtiene la ecuación 9 para la viscosidad considerando el valor de la rapidez de corte:

$$\mu = \frac{(P_0 - P_f)r}{2L\dot{\gamma}} \quad (9).$$

### 2.1.3 Reocinética

La reocinética se define como la reología de los sistemas que cambian con el tiempo debido a la polimerización en curso (Malikin & Kulichikhin , 1996). Los cambios en el comportamiento reológico de una polimerización están definidos por dos factores principalmente: el primero es el mecanismo de la reacción química y el segundo son las características reológicas propias del material que está siendo polimerizado. La reocinética establece que los cambios de viscosidad de un sistema reactivo en el tiempo están relacionados con el grado de conversión y la longitud de cadena cinética.

Cioffi (2002), en su desarrollo teórico, describe la estrecha relación de los fenómenos reológicos con la cinética química de la polimerización. Establece que uno de los problemas fundamentales en el diseño de un proceso de polimerización es el rápido aumento de la viscosidad el cual tiene un efecto sobre la cinética de polimerización y las propiedades finales del producto.

Para poder obtener información útil de la cinética de una reacción de polimerización, a partir de la recolección de datos de viscosidad y tiempo, debe considerarse la definición de problema inverso el cual nos dice que es posible determinar aquellos valores que nos interesan si los datos medidos dependen de alguna forma de éstos; esto significa que por lo menos estas cantidades medidas de viscosidad contienen alguna información sobre dichos valores cinéticos desconocidos (Gutiérrez & Héctor, 2010).

El trabajo teórico de Cioffi (2002) y la solución del problema inverso integran el modelo reocinético utilizado para determinar los parámetros cinéticos (Cioffi & et al., Rheokinetics of Linear Polymerization, 2002).

El método reocinético es un modelo no lineal descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\eta(t) = C_1[1 - \exp(-C_2[1 - \exp(-C_3t)])]^{C_4} \quad (10).$$

Dónde:

$\eta$ : Viscosidad (cP)

$t$ : Tiempo (s)

$$C_1 = K[C_{A0}]^a[I_0]^{-a}$$

$$C_2 = \frac{2f^{0.5} k_p}{k_d^{0.5} k_t^{0.5}} [I_0]^{0.5}$$

$$C_3 = k_d$$

$$C_4 = a + b$$

Dónde:

$C_{A0}$ : Concentración inicial de monómeros (mol/L)

$I_0$ : Concentración inicial de iniciador (mol/L)

$f$ : Factor de eficiencia de iniciación

$k_p$ : Constante de propagación (L/mol · s)

$k_t$ : Constante de terminación (L/mol · s)

$k_d$ : Constante de iniciación (1/s)

$K$ (cP),  $a$ ,  $b$  son constantes del sistema

En el modelo se deben evaluar todos los datos experimentales de viscosidad y tiempo. Para que el modelo matemático sea válido se debe considerar lo siguiente:

1. Polimerización lineal y en medio homogéneo.
2. Solo se consideran efectos de iniciación, propagación y terminación.
3. No se consideran efectos por difusión ni de transporte de energía.
4. El modelo se derivó considerando una cinética de descomposición del iniciador de primer orden.

La Ecuación 10 se puede simplificar a través de series de potencias hasta el término mostrado a continuación, obteniendo la ecuación 11:

$$\eta(t) = \Theta t^b \quad (11).$$

Dónde:

$\Theta$ : es un factor de proporcionalidad que contiene las constantes cinéticas de iniciación, propagación y terminación.

La Ecuación 11 es válida a bajos grados de conversión cuando el comportamiento del fluido polimérico es considerado newtoniano y la influencia de la rapidez de corte sobre la viscosidad es despreciable. Por ello al evaluar esta ecuación sólo se consideran los datos que se ajustan al comportamiento inicial de la curva viscosidad-tiempo.

Para determinar los parámetros cinéticos a partir de la Ecuación 10 y 11 se debe seguir el siguiente procedimiento:

1. Obtener  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  del ajuste de la Ecuación 10 y “b” del ajuste de la Ecuación 11.
2. Obtener  $a$  a partir de la resta:  $a = C_4 - b$
3. Igualar  $k_d = C_3$
4. Calcular  $K = \frac{C_1}{[C_{A0}]^a [I_0]^{-a}}$
5. Calcular  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}} = \frac{k_d^{0.5}}{2f^{0.5} [I_0]^{0.5}} C_2$

Existen dos casos posibles que se definen en relación al valor de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$ :

1.  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}} > 1$  “La propagación domina” (población con alto peso molecular).
2.  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}} < 1$  “La terminación domina” (población con bajo peso molecular).



#### 2.1.4 Efecto del peso molecular sobre las propiedades reológicas

Los polímeros, al ser materiales de alto peso molecular, pueden ser utilizados en procesos de Recuperación Mejorada de Petróleo debido a su capacidad para aumentar la viscosidad del agua. De esta manera el aceite puede ser desplazado con mayor facilidad (reduciendo el efecto de digitación “*fingering*”<sup>2</sup>) para ser recuperado. La poliácridamida se utiliza como referencia para la síntesis de otros polímeros utilizados en los EOR debido a que su peso molecular alcanza valores mayores a  $1 \times 10^6$  g/mol (Wever , Picchion, & Broekhuis, 2011).

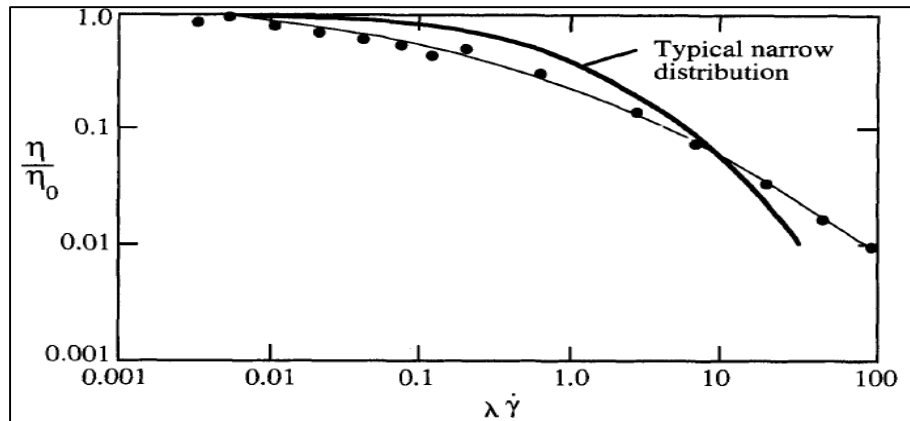
Las reacciones de polimerización producen polímeros con pesos moleculares heterogéneos, es decir, cadenas con números distintos de unidades de repetición. Lo que significa que su distribución de pesos moleculares puede ser estrecha o amplia debido a las limitaciones estéricas y electrónicas presentes.

La distribución de pesos moleculares está asociada directamente a la polidispersidad de la masa molar que es una medida de la anchura de la distribución (Painter & Coleman, 1996). En general, para polímeros menos polidispersos el inicio de la dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte es generalmente pronunciada. Para polímeros polidispersos la dependencia es difusa o no definida (Macosko, 1993).

La Figura 2 ilustra la relación entre la distribución de pesos moleculares MWD con la polidispersidad.

---

<sup>2</sup> El *Efecto Fingering o de Digitación* se refiere a la aparición y evolución de inestabilidades que surgen cuando en el interior de un medio poroso un fluido es desplazado por otro (CIT, 1994) .



**Figura 2.** Comparación de viscosidad reducida versus la rapidez de corte reducida para una distribución de peso molecular MWD amplia (•) y estrecha de polietileno (Macosko, 1993).

En la Figura 2, la curva continua corresponde a la muestra de polímero más polidisperso donde se observa que la transición entre el comportamiento newtoniano a no newtoniano es mayor, además este comportamiento indica que su MWD es estrecha respecto a la otra curva (·).

## 2.2 Reacción de copolimerización vía radicales libres

Los polímeros son macromoléculas de alto peso molecular, por lo menos cien veces mayor que moléculas pequeñas como el agua y el metanol (Seymour & Carraher, Jr, 2002). Están constituidas por la combinación de un gran número de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Las propiedades físicas y químicas de los polímeros dependen de varios factores como son:

1. La naturaleza reactiva de los monómeros o centros activos; por ejemplo, esto define el mecanismo que seguirá para reaccionar con otros.
2. El número de monómeros que se empleen para su formación; puede dar origen a un homopolímero, copolímero o un terpolímero.

3. Por su método de síntesis en masa, solución, suspensión, emulsión; entre otros.
4. Peso molecular y polidispersidad.

### 2.2.1 Copolimerización vía radicales libres

Un proceso de copolimerización se presenta cuando dos monómeros se polimerizan simultáneamente para formar un producto polimérico llamado copolímero que consta de dos estructuras diferentes en la cadena polimérica (Odian, 2004):

El producto que se sintetizó en este trabajo es un copolímero producido a partir de una reacción en cadena por radicales libres, ésta es una reacción que consta de las siguientes etapas: iniciación, propagación y terminación. La iniciación considera dos reacciones, la primera es la producción de radicales libres donde es necesario la presencia de un agente reactivo llamado iniciador, el cual se descompone de forma homolítica siguiendo normalmente una cinética de primer orden; su descomposición depende del disolvente y de la temperatura de polimerización (Seymour & Carraher, Jr, 2002). La segunda corresponde a la adición de este radical a una molécula de monómero para producir la cadena radical iniciadora.

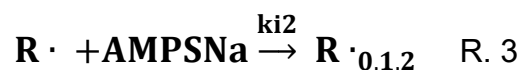
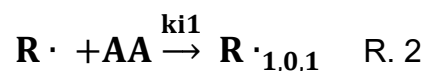
- Para la copolimerización de AAm-AMPSNa:

Iniciador: Persulfato de Amonio APS

Radical:  $R \cdot$

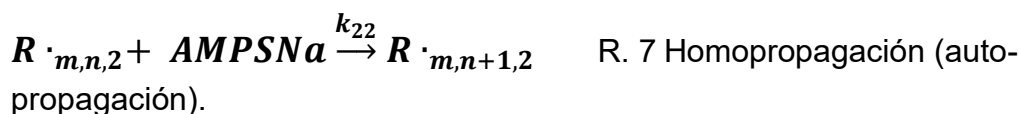
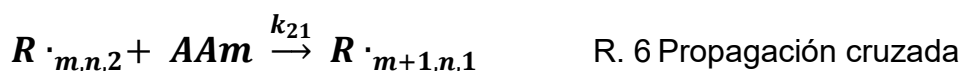
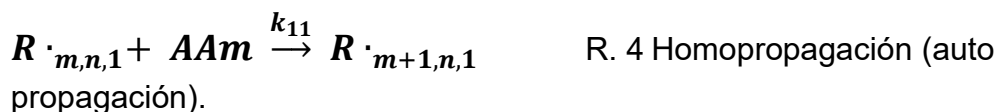
Monómero 1: AAm ( $M_1$ )

Monómero 2: AMPSNa ( $M_2$ )

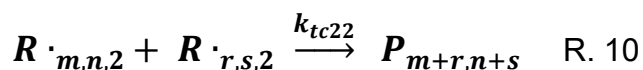
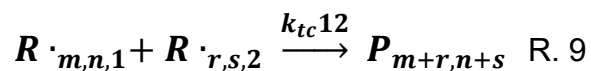
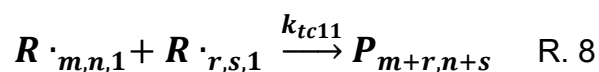


Donde  $R \cdot_{m,n,i}$  es un radical polimérico con  $m$  unidades de  $M_1$  y  $n$  unidades de  $M_2$  con el centro activo localizado en la unidad de monómero  $i$  ( $M_1$  o  $M_2$ ).

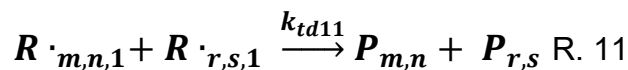
La etapa de propagación consiste en el crecimiento de la cadena iniciadora por las adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero, sin embargo, en algún momento la cadena de polímero deja de crecer y termina.

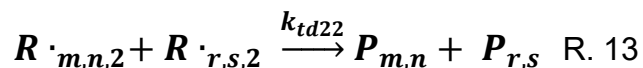
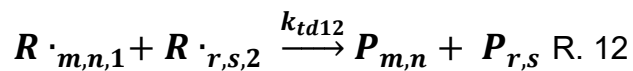


La terminación corresponde a la última etapa de la reacción que puede ocurrir de dos maneras, la primera es por combinación que ocurre por la reacción bimolecular entre radicales que provoca la aniquilación de los centros de activos.



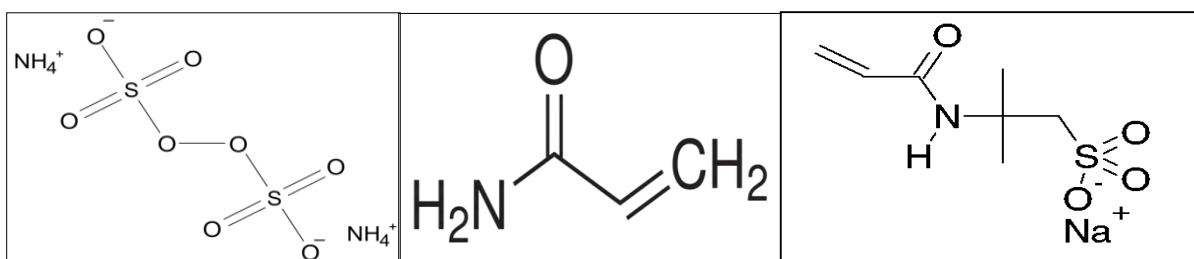
Y la segunda forma es por desproporción, que ocurre cuando un átomo de hidrógeno en posición beta a un centro radical se transfiere a otro centro radical formando dos moléculas de polímero una saturada y otra insaturada (Odian, 2004).





En general, para cualquiera de las formas de terminación el producto final es nombrado como polímero muerto  $P$  el cual ya no puede continuar reaccionando.

La reacción se llevó a cabo en solución acuosa con la mezcla de dos monómeros Acrilamida (AAm) y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio (AMPSNa) y fue iniciada con persulfato de amonio (APS).



**Figura 3.** Iniciador: Persulfato de amonio, monómeros: Acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio.

Los copolímeros permiten obtener materiales con características específicas al combinar las propiedades de los monómeros a partir de los cuales están formados. Una de las maneras de controlar la composición de los copolímeros formados es variando la relación inicial de monómeros (Kazantsev & et. al., 2012). En este trabajo la relación inicial de monómeros fue de 1:2 (AMPS-AAm). Una ventaja de realizar una polimerización en solución es que hay un mejor control del proceso, debido a que la transferencia de energía generada es eficiente y el material polimérico puede utilizarse directamente.

### 2.2.2 Caracterización de los polímeros

Los polímeros poseen características particulares dependiendo del tipo de monómeros a partir de los cuales se han conformado, su mecanismo de reacción y el medio en que ocurrió la polimerización, estos aspectos le confieren propiedades diferentes además de ser un material de alto peso molecular. La caracterización de los polímeros es muy importante ya que permite mejorar los procesos de obtención y modificar algunas características.

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Caracterización de polímeros.

<b>Información obtenida</b>	<b>Técnicas utilizadas</b>
Composición química	Análisis Elemental
Estructura química (identificación de grupos funcionales).	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
Propiedades materiales	Reometría

### 2.3 Ingeniería de reactores

El reactor es el dispositivo en el que se producen las transformaciones físico-químicas llamadas reacciones. Su diseño depende del proceso en cuestión y las variables como temperatura y presión pueden controlarse en un intervalo operativo (Carberry, 2001). Una de las áreas más importantes de aplicación de los reactores es en los procesos de polimerización. El tipo de reactor establece las propiedades finales del polímero tales como su estructura, peso molecular, distribución de peso molecular, y su composición (Ebewele, 2000).

Los reactores pueden ser divididos en tres categorías simples idealizadas: modelo de reactor por lotes, reactor tubular o de flujo de pistón y el reactor de tanque agitado continuo (CSTR). En la Tabla 2 se presenta los procesos de polimerización que se pueden realizar en cada tipo reactor:

**Tabla 2.** Tipos de reactor.

Reactor	Por Lotes (Batch)	Tubular (PFR)	Tanque agitado (CSTR)
<b>Forma de operación</b>	Intermitente (discontinuo)	Continua	Continua
<b>Balance de materia en términos de la conversión</b>	$\frac{dx_A}{dt} = \frac{V}{F_{A0}} r_A$	$\frac{dv}{F_{A0}} = \frac{dx}{-r_A}$	$\frac{v}{F_{A0}} = \frac{\Delta x}{r_A}$
<b>Reacción de polimerización</b>	Radicales libres, Iónica, por condensación.	Radicales libres, Iónica, por condensación.	Radicales libres.
<b>Medio de polimerización</b>	Solución, precipitación, suspensión, emulsión	Precipitación y solución	Solución, precipitación y emulsión.

(Ebewele, 2000)

La forma de operación intermitente se refiere a procesos que son discontinuos, es decir, donde las propiedades varían con el tiempo, también son llamados procesos transitorios, variables o dinámicos. Mientras que la forma de operación continua se refiere a procesos que operan de manera permanente, esto significa que ocurren de manera ininterrumpida y presentan la característica de que las propiedades intensivas en un punto del sistema permanecen invariables con el tiempo. Generalmente, se recurre al régimen permanente cuando se requieren altas capacidades de producción y al intermitente para baja producción (Olivares, 2000).

Respecto a Balance General de Energía “térnica” cada uno de los tipos de reactores puede operar de diferente forma, en este trabajo sólo se tratará la forma isotérmica para el reactor por lotes y tubular.

**Tabla 3.** Caso isotérmico.

Reactor	Balance General de Energía	Caso Isotérmico
Por lotes	$\underbrace{\frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} - \underbrace{\nabla \cdot \nabla k'(\rho C_P T)}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\nabla \cdot v(\rho C_P T)}_{\text{Convección}} - \underbrace{\dot{q}_R}_{\text{Generación Reacción}} + \underbrace{\dot{q}_I}_{\text{Intercambio alrededores}} = 0$	$T = \text{constante}, \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \therefore$ $\dot{q}_R = \dot{q}_I$  “No hay gradientes de concentración ni temperatura”
Tubular	$\underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{U_z \frac{\partial T}{\partial Z}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\frac{(\Delta H_r) R_c}{\rho C_P}}_{\text{Generación Reacción}} + \underbrace{\frac{U A_a (T - T_a)}{\rho C_P}}_{\text{Transferencia de calor en la pared del tubo.}}$	$\frac{(\Delta H_r) R_c}{\rho C_P} = \frac{U A_a (T - T_a)}{\rho C_P}$  Isotérmico en estado estacionario, temperatura constante.

### 2.3.1 Reactor tubular

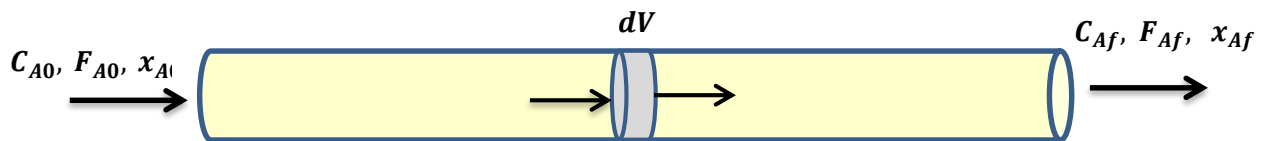
El capítulo describe las ecuaciones necesarias para especificar las dimensiones del reactor tubular a escala laboratorio.

El nombre designado a este tipo de reactor se debe a su forma física que corresponde a la de un tubo o recipiente sin agitador con una relación particular de longitud y diámetro cuyo flujo se caracteriza porque es ordenado sin que ningún elemento del mismo se mezcle con otro antes o después. Para que se cumpla esta condición es necesario que el tiempo de residencia sea el mismo para todos los



elementos del fluido (Ebewele, 2000) . No obstante, es posible que exista mezclado lateral del fluido; pero nunca debe haber mezclado o difusión a lo largo de la trayectoria de flujo (Levenspiel, 1987).

La composición del fluido dentro del reactor tubular cambia con la coordenada de posición en la dirección del flujo; esto significa que el balance de materia para un componente de la reacción corresponde a un elemento diferencial de volumen  $dV$  (Levenspiel, 1987):



**Figura 4.** Esquema de reactor tubular.

Dónde:

$C_{A0}$ : Concentración inicial de monómeros (el subíndice  $A$  hace referencia a la suma de los dos monómeros AAm-AMPSNa)

$F_{A0} = F_A$ : Flujo molar que es constante

$x_{A0}$ : Conversión inicial

$x_{Af}$ : Conversión final

$r_{A0}$ : Rapidez de reacción química

Balance de Materia General:

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Reacciona} + \text{Acumulación}$$

No hay acumulación debido a que se trata de un proceso en estado estacionario:

*Entrada = Salida + Reacciona*

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \quad (12)$$

Considerando que  $dF_A$  es:

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - x_A)] = -F_{A0}dx_A \quad (13).$$

Sustituyendo la Ecuación 13 en 12 se obtiene:

$$F_{A0}dx_A = (-r_A)dV \quad (14).$$

$F_{A0} = F_A$ , es constante.

Para referir la Ecuación 14 al volumen se debe integrar agrupando los términos considerando que  $-r_A$  depende de la conversión:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (15)$$

La Ecuación 15 se puede expresar en términos del flujo volumétrico  $Q$  considerando por definición que:

$$F_{A0} = C_{A0}Q$$

$$V = QC_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx}{-r_A} \quad (16)$$

Con la Ecuación 16 se puede determinar el volumen del reactor si se conoce el flujo de alimentación, la conversión esperada y la expresión de rapidez de reacción.

▪ **Cálculo del tiempo de residencia  $\Theta$ :**

El tiempo de residencia se refiere a en cuanto tiempo proceso una carga igual al volumen del reactor.

$$\Theta = \frac{V}{Q} \quad (17)$$

**2.3.2 Ecuación cinética de Rapidez de reacción**

La Ecuación 18 expresa la rapidez con la que las especies químicas llamados reactivos se transforma a productos:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k(T)C_A(t)^n \quad (18)$$

Dónde:

$C_A$ : Concentración molar al tiempo t

$n$ : Orden de reacción

$k$ : Constante de rapidez de reacción

Como lo indica la Ecuación 18  $-r_A$  depende de la temperatura y de la concentración de la especie A.

La  $C_A$  se puede expresar en función de la concentración inicial y la conversión:

$$-r_A = \frac{dx_A}{dt} = k(T)C_{A0}^{n-1}(1 - x_A)^n \quad (19)$$

### 2.3.3 Orden de reacción

El orden de reacción  $n$  indica el número de moléculas que están interviniendo en la reacción química, este puede estar referido únicamente a una de las especies reactivas o ser el orden global de la reacción. El orden de reacción puede tomar los valores enteros de 1, 2 y 3 pero no necesariamente debido a que éstos son determinados experimentalmente.

Para determinar el orden de reacción se requieren datos experimentales sobre la variación de la concentración o propiedades que den una relación directa con la concentración. Existen diferentes métodos según se utilice la ecuación cinética de rapidez de reacción ya sea en su forma integrada o diferencial (ver Tabla 4):

**Tabla 4.** Métodos para determinar el orden de reacción "n".

<b>Métodos Integrales</b>	<b>Métodos diferenciales</b>
Método Integral Gráfico	Método de Aislamiento de Ostwald
Método de la Vida Media o Fraccional	Método de las Pendientes

Para definir el orden de reacción de la copolimerización de AAm-AMPSNa se empleó el Método Integral Gráfico, que se utiliza cuando el mecanismo de reacción no se modifica durante el transcurso de la reacción química y en consecuencia el orden de reacción permanece constante (Vargas R. & Obaya V. , 2005).

Este método emplea un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción. Para analizar los datos de rapidez de reacción por este método, se busca la función apropiada de concentración o conversión, según sea el caso, que corresponde a una ley de rapidez específica.

Pasos para aplicar el método integral:

- Suponer el orden de reacción.
- Integrar la ecuación de rapidez de reacción.
- Evaluar la función de concentración o conversión resultante para los datos y graficar en función del tiempo. Si la gráfica presenta una correlación de ajuste aceptable, se considera que el orden de reacción propuesto es el orden de reacción correcto.
- Repetir el procedimiento si la gráfica no presenta un ajuste aceptable.

Para especificar el orden de reacción del copolímero AAm-AMPSNa se descartó en primera instancia el orden de reacción cero ya que la rapidez de reacción es dependiente de la concentración de alguno de los monómeros al menos.

A continuación, se presenta la forma integrada de la expresión cinética de reacción para orden “n” que es válida para cualquier valor excepto para n igual a uno.

**Tabla 5.** Forma Integrada de la expresión cinética de reacción para orden “n”.

Orden de reacción	En función de la concentración	En función de la conversión
<b><math>n (n \neq 1)</math></b>	$\frac{C_A^{1-n} - (C_A)_0^{1-n}}{n-1} = kt \quad (20)$	$\frac{(C_A)_0^{1-n} [(1-x)^{1-n} - 1]}{n-1} = kt \quad (21)$

### 2.3.4 Constante de rapidez de reacción en función de la temperatura k(T)

La constante de rapidez de reacción k(T) es el parámetro dependiente de la temperatura en  $-r_A$  y se define como:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (22).$$

Esta relación corresponde a la Ecuación de Arrhenius. Donde  $A$ ,  $E_a$  y  $R$  son constantes:

$A$ : Factor pre-exponencial o factor de frecuencia y sus unidades dependen del orden de reacción " $n$ ".

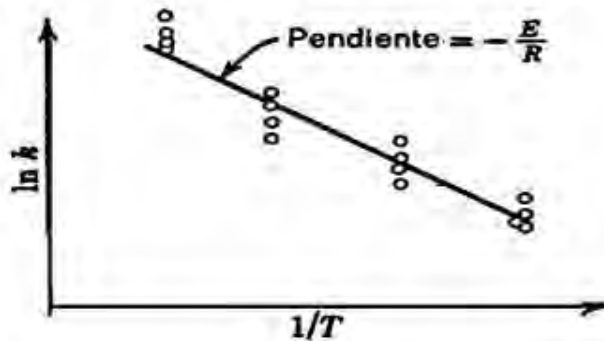
$E_a$ : Energía de activación corresponde a la energía mínima necesaria que deben tener las moléculas antes de que la reacción ocurra para debilitar o romper enlaces (J/mol)

$R$ : Constante universal de los gases igual a 8.314 (J/molK)

La  $E_a$  y  $A$  son elementos cinéticos característicos para una reacción y sólo pueden tomar valores positivos. Para determinar sus valores se recurre a la forma lineal de la Ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (23).$$

Se grafica en el eje de las abscisas  $\frac{1}{T(K)}$  y en el eje de las ordenadas  $\ln k$  como se muestra en la Figura 5. Para nuestro caso de estudio los valores de  $k$  fueron determinados a partir del ajuste de datos experimentales de viscosidad-tiempo con el fundamento del Método Integral Gráfico:



**Figura 5.** Ejemplo del gráfico representativo para el ajuste lineal de la Ecuación de Arrhenius (Levenspiel, 1987).

La pendiente de la gráfica se define como:

$$pendiente = - \frac{E_a}{R}$$

Como el valor de la constante de los gases  $R$  es conocido, la energía de activación se obtiene de la siguiente manera:

$$E_a = pendiente * R \quad (24).$$

La exponencial de la ordenada al origen  $b$  corresponde al factor pre-exponencial  $A$ :

$$\ln A = b$$

$$\therefore A = e^b \quad (25).$$

## CAPÍTULO III. Metodología

A continuación, se describen los equipos, el material, los reactivos, procedimientos experimentales y teóricos aplicados. El desarrollo de las actividades se realizó en los laboratorios L-103 a L-106 del Edificio F de la FQ-UNAM. El siguiente diagrama presenta el resumen de la metodología utilizada.

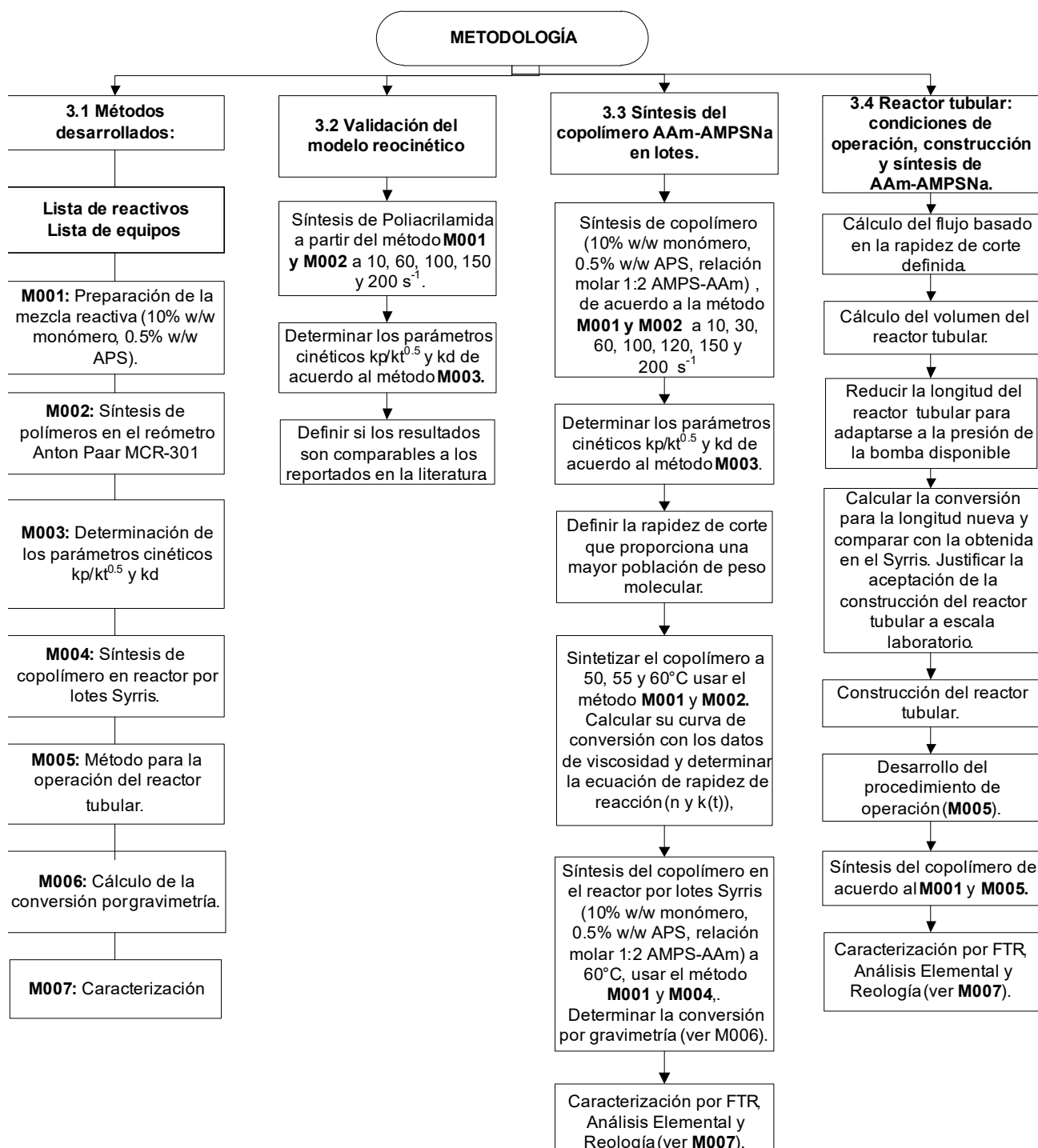


Figura 6. Diagrama de la metodología.



### 3.1 Métodos desarrollados

#### Lista de reactivos

La siguiente tabla presenta los reactivos que se utilizaron.

**Tabla 6.** Reactivos.

Reactivo	Pureza	Proveedor
Acrilamida (AAm)	99%	Merck
Persulfato de Amonio (APS), eficiencia, f: 0.5.	98%	Teqsiquim
2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio (AMPSNa)	35.28%	USIP-UNAM
Poliacrilamida	88%	SNG
Acetona	99%	Sigma-Aldrich
Agua desionizada	100%	Merck Millipore
Agua destilada	100%	Merck Millipore

#### Lista de materiales y equipos

Las tablas 7 y 8 presentan los materiales y equipos empleados.

**Tabla 7.** Materiales utilizados.

Material	Especificaciones
Vasos de precipitado	Diferentes volúmenes (50, 100, 250 y 500 mL).
Agitadores magnéticos	De diferentes tamaños.
Espátula de metal	Sin especificaciones.
Jeringas de plástico	De diferente volumen.
Mortero de porcelana	Sin especificaciones.
*6 tubos de Acero T316 S	Diámetro interno de 1.4 mm
*6 Indicador de presión (PI) Crystal XP2I Digital Test Gauge	Rango de temperatura de operación: -40 a 75°C. Modo de operación presión manométrica.
*Termopar (TI).	Tipo K: constituido por cromel que es una aleación de Ni-Cr y alumel que es una aleación de Ni-Al y posee resistencia a la oxidación
*Computadora	Acoplamiento de equipo con software
*Válvulas de tipo aguja	De 2 vías: modelo 30-11HF4-SGS De 3 vías: modelo 30-13HF4-SGS
*Módulo NI 9211 y Chasis NI 9174	Marca National Instruments

\*Este material se utilizó para construir el reactor tubular.

**Tabla 8.** Equipos utilizados.

<b>Equipo</b>	<b>Función</b>
Reómetro Anton Paar MCR-301	Estudiar el flujo de materiales bajo la acción de fuerzas.
Balanza Analítica Sartorius	Pesado de reactivos
Micro Balanza Sartorius Cubis®	Máximo 6.1 g de capacidad
Parrilla de agitación magnética	Homogenizar una mezcla.
Baño de temperatura	Controlar la temperatura
Agitador IKA Vortex3	Agitar muestras más pequeñas
Horno de Vacío Memmert	Eliminar disolventes del material
Espectrómetro Agilent Technologies Cary600	Proporcionar el espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales característicos del material.
Refractómetro	Medir Índice de Refracción (IR).
Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS.	Cuantificar el contenido de C, H, O, N y S. Cistina como compuesto de calibración.
Reactor por lotes Syrris	Síntesis de productos químicos.
*Bomba Actek QuizixQ6000	Desplazar solución reactiva/ agua (Pmáx. 10,000 PSI)
*2 Balas de depósito	Contener el fluido a desplazar
*Compresor	Suministrar aire a la bomba para su funcionamiento
*Horno eléctrico	Fuente de calentamiento y soporte del reactor tubular

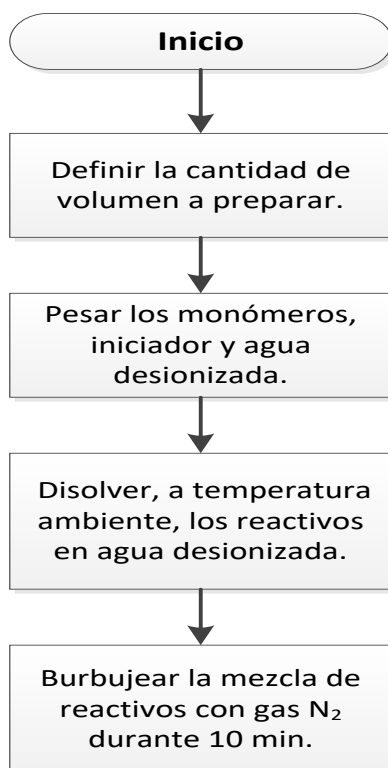
\*Este equipo se utilizó para construir el reactor tubular.

## Métodos desarrollados

**M001: PREPARACIÓN DE MEZCLA REACTIVA (10 % w/w monómero, 0.5 % w/w APS).**

**Objetivo:** Preparar la mezcla reactiva para la síntesis de polímeros en solución al 10% w/w de monómeros y 0.5% w/w de iniciador Persulfato de Amonio (APS).

**Esquema de trabajo:**



**Figura 7.** Preparación de mezcla reactiva.

## **Procedimiento Experimental**

Utilizar durante el procedimiento guantes, lentes y máscara de seguridad; debido a la toxicidad de los monómeros e iniciador.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Definir la cantidad de polímero a sintetizar
2. Determinar la cantidad de iniciador (APS), monómeros y agua desionizada requerida para obtener una concentración final de 10% w/w de monómeros y 0.5% w/w de iniciador. En el caso del copolímero considerar una relación 1:2 de monómeros (AMPS-AAm).
3. Pesar la cantidad de monómero o monómeros dentro de vasos de precipitado en una balanza analítica y etiquetar los reactivos pesados, posteriormente cubrirlos para evitar perder material.
4. Pesar la cantidad requerida de iniciador (APS) dentro de una charola de plástico en una balanza analítica y cubrirla<sup>3</sup>.
5. Pesar en una balanza analítica la cantidad de agua desionizada dentro de un vaso de precipitado de preferencia de un volumen mayor al definido donde se pueda realizar la mezcla total de reactivos.
6. Disolver a temperatura ambiente, con una espátula el o los monómeros en el agua desionizada poco a poco hasta que la dilución se complete.
7. Agregar el iniciador a la mezcla de monómeros lentamente hasta disolverlo totalmente con una espátula.
8. Cubrir todo el vaso de precipitado que contiene los reactivos disueltos con papel aluminio.
9. Burbujear la mezcla reactiva con gas N<sub>2</sub> durante diez minutos con la finalidad de remover el oxígeno disuelto el cual funge como inhibidor de radicales libres. Para esto es necesario conectar al tanque de nitrógeno una manguera de plástico limpia y sumergirla dentro del vaso con la mezcla reactiva. Es importante moderar el flujo de gas para evitar derrames.

La mezcla reactiva esta lista para utilizarse.

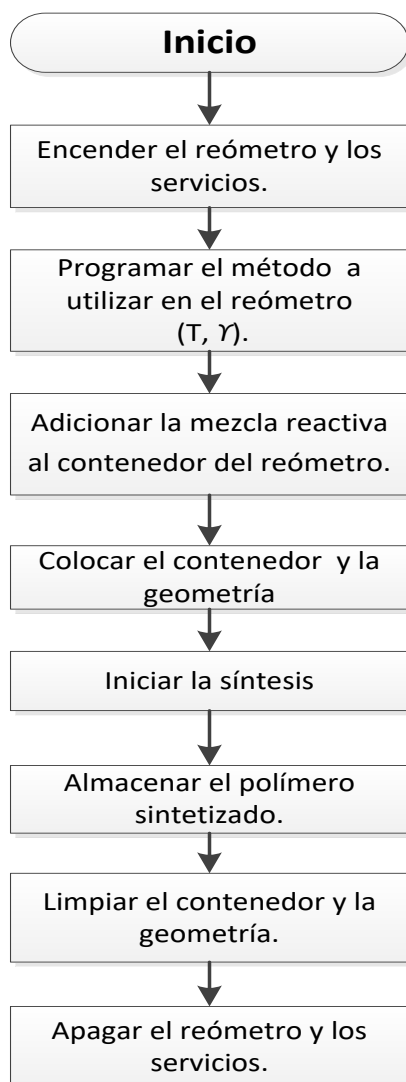
---

<sup>3</sup> Los monómeros e iniciador se adhieren fácilmente a las paredes del material con el que se encuentren en contacto por ello es importante tener precaución e higiene durante el pesado.

## M002: SÍNTESIS DE POLÍMEROS EN EL REÓMETRO ANTON PAAR MCR-301

**Objetivo:** Sintetizar polímeros en solución al 10% w/w de monómeros y 0.5% w/w de iniciador Persulfato de Amonio (APS) en reómetro.

**Esquema de trabajo:**



**Figura 8.** Síntesis en el reómetro (vía térmica).

## Procedimiento Experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes y lentes de seguridad debido a la toxicidad de la mezcla de monómeros e iniciador.

1. Encender el reómetro y los servicios requeridos para su funcionamiento (compresor y baño de temperatura).
2. Programar en el reómetro el siguiente método:

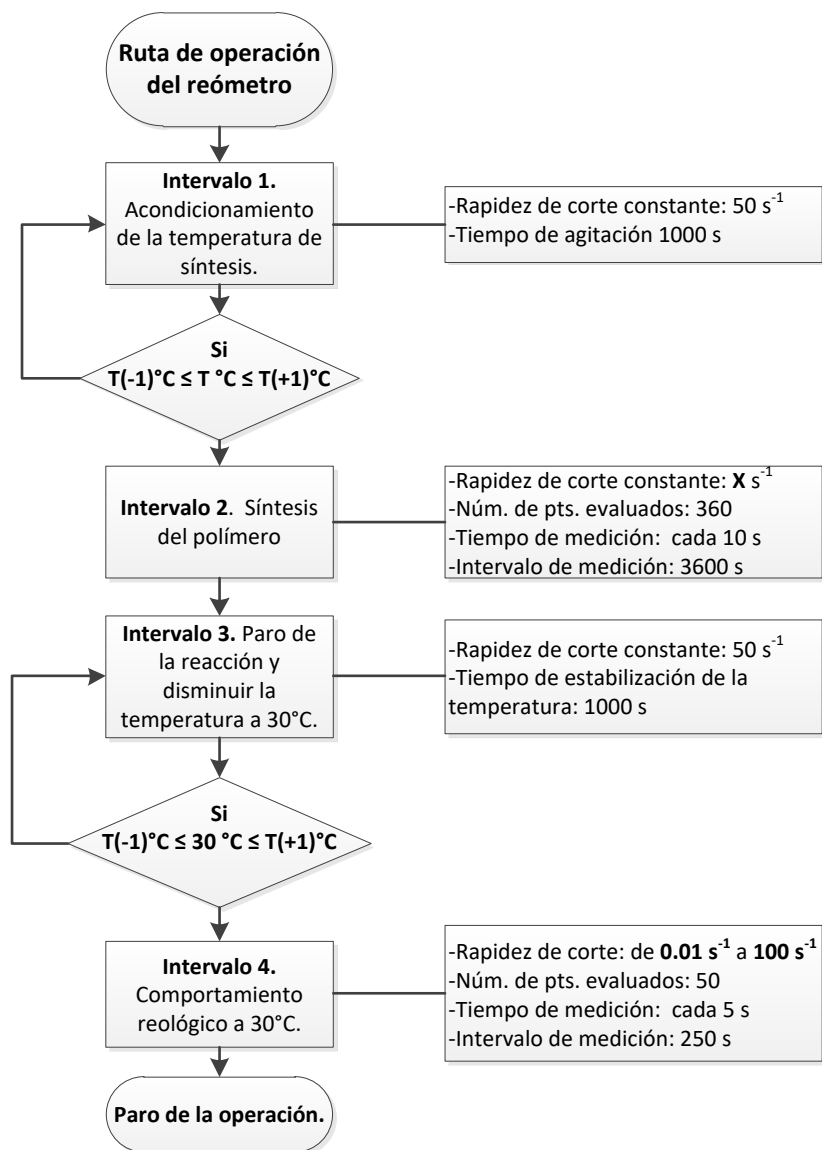


Figura 9. Método programado en el reómetro.

3. Adicionar aproximadamente 20 mL de la mezcla reactiva al contenedor de muestras del reómetro.

**Colocar el contenedor con la muestra y la geometría en el reómetro.**

4. Iniciar la síntesis.
5. Copiar los datos registrados de viscosidad-tiempo en una hoja de Excel para su posterior análisis.
6. Almacenar el polímero sintetizado en un frasco de vidrio previamente etiquetado.
7. Limpiar el contenedor de la muestra y la geometría con papel y lavar con agua desionizada.
8. Apagar el reómetro y sus servicios.

**M003: DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS REOCINÉTICOS  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  y  $k_d$**

**Objetivo:** Determinar los parámetros reocinéticos  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  y  $k_d$ .

**Procedimiento:**

Aplicar el método descrito por Cioffi (2012) que determina los parámetros reocinéticos  $\frac{k_p}{k_t}$  y  $k_d$  a partir de datos experimentales de viscosidad-tiempo; evaluar estos datos en las ecuaciones 10 y 11 referidas en el Capítulo II:

$$\eta(t) = C_1[1 - \exp(-C_2[1 - \exp(-C_3t)])]^{C_4} \quad (10)$$

$$\eta(t) = \theta t^b \quad (11)$$

El tratamiento de los datos experimentales se realiza en APPS-MatLab “Curve Fitting Tool”:

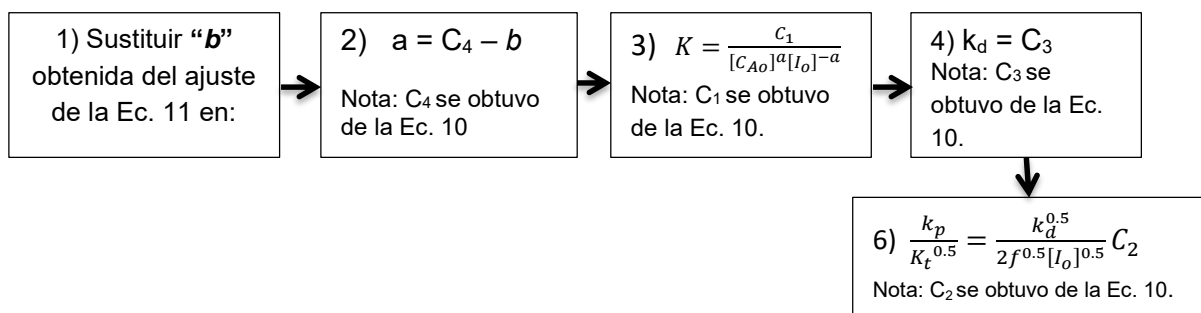
- a) Ajuste no-lineal (Ecuación 10)

1. Ajustar los datos experimentales de viscosidad-tiempo en una hoja de Excel programada con la Ecuación 10 y estimar los valores de las constantes ( $C_1$ - $C_4$ ). Los valores de cada constante se establecen a partir de la definición del problema inverso, es decir, se deben evaluar valores estimados en la Ecuación 10 que originen una curva de viscosidad-tiempo comparable con la curva experimental. Pero, para reducir el problema de multiplicidad se debe definir a  $C_3 = k_d$  y únicamente debe estimarse en el rango de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  que corresponde al intervalo de los valores que se encuentran publicados en la literatura (Meyer & Keurentjes, 2005).
2. Introducir los valores de las constantes estimadas con Excel en Curve Fitting Tool (MatLab) para iniciar el ajuste final. Algunos de estos valores serán modificados hasta alcanzar el mejor ajuste, tomando como indicador el coeficiente de correlación  $r^2$ .
3. Especificar el método de ajuste: NonlinearLeastSquares, LAR-Trust-Region.
4. Definir los valores de las constantes desde  $C_1$  hasta  $C_4$  con el mejor ajuste.

**b) Regresión no lineal (Ecuación 11)**

1. Evaluar los datos de viscosidad-tiempo en la Ecuación 11 en Curve Fitting Tool (MatLab). Para iniciar la regresión se requieren valores iniciales estimados, estos valores se deben introducir aleatoriamente, con la condición de que  $b$  no sea mayor a  $C_4$  definida del ajuste de la Ecuación 10.
2. Especificar el método NonlinearLeastSquares, LAR-Trust-Region.
3. Definir el valor de  $b$  con el mejor ajuste.

Sustituir las constantes obtenidas de los ajustes en el siguiente orden para obtener el total de las constantes del modelo reocinético:



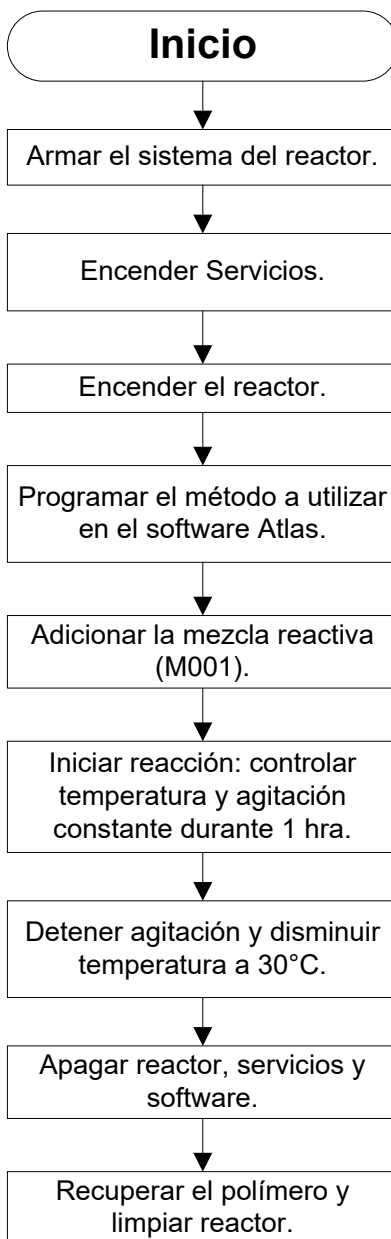
**Figura 10.** Cálculo de las constantes del modelo reocinético.



## M004: SÍNTESIS DE POLÍMERO EN REACTOR POR LOTES SYRRIS

**Objetivo:** Sintetizar polímero en solución al 10% w/w de monómeros y 0.5% w/w de iniciador Persulfato de Amonio (APS) en reactor por lotes Syrris.

**Esquema de trabajo:**



**Figura 11.** Síntesis en reactor por lotes.

## Procedimiento Experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes y lentes de seguridad.

1. Definir el volumen del reactor por lotes Syrris a utilizar y armar su sistema para operar en agitación y temperatura constante.
2. Encender los servicios requeridos (baño de temperatura y motor de agitación).
3. Programar las condiciones de operación en software Atlas:
  - Definir temperatura.
  - Fijar agitación (RPM).
  - Presión.
4. Preparar síntesis a partir del método M001 y adicionar la mezcla reactiva al reactor con precaución.
5. Iniciar reacción con el control de la temperatura y la agitación definida durante una hora.
6. Detener la agitación y disminuir la temperatura a 30°C para poder iniciar el paro del equipo en general.
7. Apagar el reactor una vez alcanzada la temperatura de 30°C, así como los servicios (baño de temperatura y motor de agitación) y el software.
8. Recuperar el polímero sintetizado en un frasco de vidrio cubierto totalmente con papel aluminio y mantenerlo en refrigeración.



Figura 13. Reactor por lotes Syrris.



Figura 12. Software Atlas.

# M005: MÉTODO PARA LA OPERACIÓN DEL REACTOR TUBULAR

**Objetivo:** Acondicionar y definir el modo de manipular el reactor tubular antes, durante y después de realizar una reacción de polimerización.

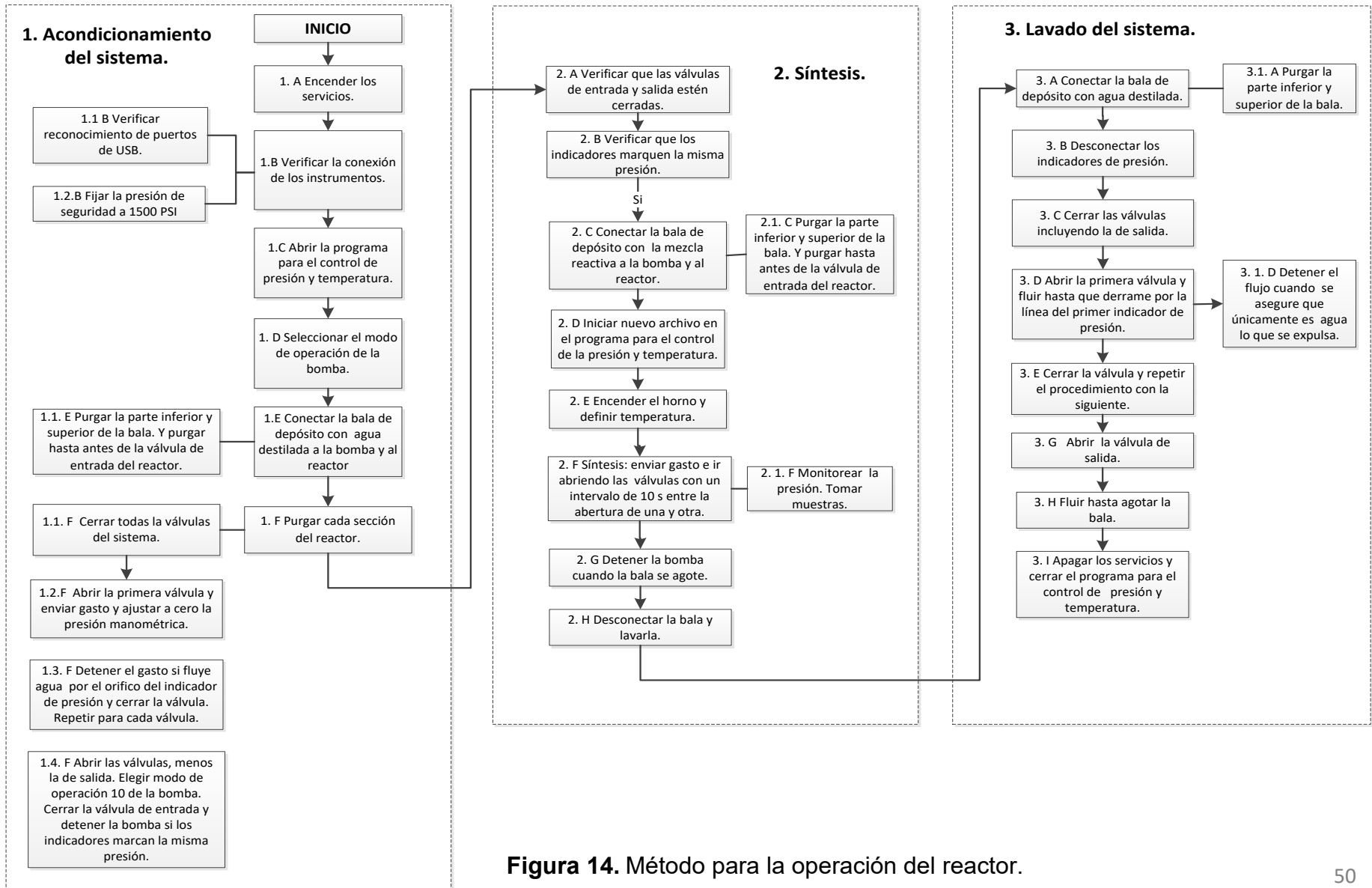


Figura 14. Método para la operación del reactor.

## Procedimiento Experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes y lentes de seguridad.

La metodología se integra de tres secciones:

### 1. Acondicionamiento: Purgado del sistema con agua desionizada

**1. A Encender los servicios:** Encender el compresor y la bomba Actek QuizixQ6000.

#### 1. B Verificar la conexión de los instrumentos:

1. 1. **B** Verificar reconocimiento de los puertos de USB de cada indicador de presión y de temperatura.

1. 2. **B** Fijar una presión de seguridad igual a 1500 PSI en el software de la Bomba Quizix PumpWorks.

**1. C Abrir el programa para el control de presión y temperatura:** En el programa diseñado para el registro de datos de presión y monitoreo de temperatura durante la operación del reactor “Para pruebas en PFR (en LabVIEW 2015)<sup>4</sup>”. Verificar que cada indicador sea reconocido.

**1. D Seleccionar modo de operación de la bomba:** Modo 6 (Flujo constante). Fijar a 3 mL/min.

#### 1. E Conectar la bala de agua destilada a la bomba y al reactor:

1. 1. **E** Purgar la parte inferior y superior de la bala. El flujo de 3 mL/min antes programado se debe aplicar para este procedimiento. Primero se debe abrir la válvula inferior y superior de la bala, además es necesario desajustar la línea que conecta la bala con el fluido de presurización. Una vez que empiece a fluir Marcol se debe parar el flujo y cerrar la válvula. El procedimiento se debe repetir

---

<sup>4</sup> El programa fue desarrollado dentro por el estudiante de Ing. Química en la UNAM Miguel Dorantes

para la parte superior de la bala y para la línea que se encuentra antes de la válvula de entrada del reactor, en donde el fluido que se derramará es el agua.

**1. F Purgar cada sección del reactor:**

**1. 1. F** Cerrar todas las válvulas del sistema antes de iniciar el purgado.

**1. 2. F** Abrir la primera válvula y enviar gasto (3 mL/min). Encender el indicador de presión y desajustarlo de su conexión con el reactor. Ajustar a cero la presión manométrica.

**1. 3. F.** Detener el gasto si fluye agua por el orificio del indicador y cerrar la válvula. Repetir el procedimiento anterior para todas las válvulas que conectan a un indicador de presión, además de la válvula de salida.

**1. 4. F** Abrir todas las válvulas menos la salida y elegir el modo de operación 10 de la bomba que corresponde al control de la presión dentro del sistema variando el flujo volumétrico. Cerrar la válvula de entrada y detener la bomba si los indicadores marcan la misma presión (100 PSI).

**2. Alimentación de mezcla reactiva**

**2. A Verificar que la válvula de entrada y salida estén cerradas.**

**2. B Verificar que los indicadores marquen la misma presión.**

**2. C Conectar la bala de la mezcla reactiva a la bomba y al reactor.**

**2. C. 1** Purgar la parte inferior y superior de la bala. Así mismo purgar hasta antes de la válvula de entrada del reactor.

En este momento el sistema debe estar lleno de la mezcla reactiva hasta antes de la primera válvula.

**2. D Iniciar nuevo archivo en el programa para el control de presión y temperatura:** Seleccionar el flujo de operación (3.21 mL/min). Reiniciar el programa para “Pruebas en PFR” y guardar con un nuevo nombre el archivo.

**2. E Encender el horno y establecer la temperatura de operación.**

**2. F Síntesis:** Enviar gasto e ir abriendo las válvulas con un intervalo de 10 segundos entre la abertura de una y otra.

**2. 1. F** Monitorear la presión en cada tramo del reactor y cambiar el recipiente contenedor del agua por otro cuando comience a fluir el polímero. Tomar las muestras correspondientes de polímero en frascos sumergidos en hielo y medir su IR.

**2. G Detener la bomba cuando la bala se agote.**

**2. H Desconectar la bala y lavarla.**

### **3. Lavado del sistema**

Para lavar el reactor y asegurarse de que no queden residuos de polímero se debe desplazar agua.

**3. A Conectar la bala de depósito de agua destilada:** Purgar la parte inferior y superior de la bala. Bombear desde 3 mL/min hasta un máximo de 10 o 15 mL/min.

**3. B Desconectar los indicadores de presión.**

**3. C Cerrar las válvulas incluyendo la de salida.**

**3. D Abrir la primera válvula y fluir hasta que derrame por la línea del primer indicador de presión:** Enviar flujo en el intervalo de 3 a 10 mL/min. El fluido deberá salir por la línea de conexión del indicador.

**3. 1. D** Detener el flujo una vez que se asegure que únicamente es agua lo que se expulsa.

**3. E Cerrar la válvula y repetir el procedimiento con la siguiente válvula:** El procedimiento anterior se repetirá en todas las líneas de los indicadores. Las válvulas se deben abrir y cerrar en orden.

**3. E Abrir la válvula de salida:** La válvula de salida se abre después de haber lavado todas las líneas de los indicadores.

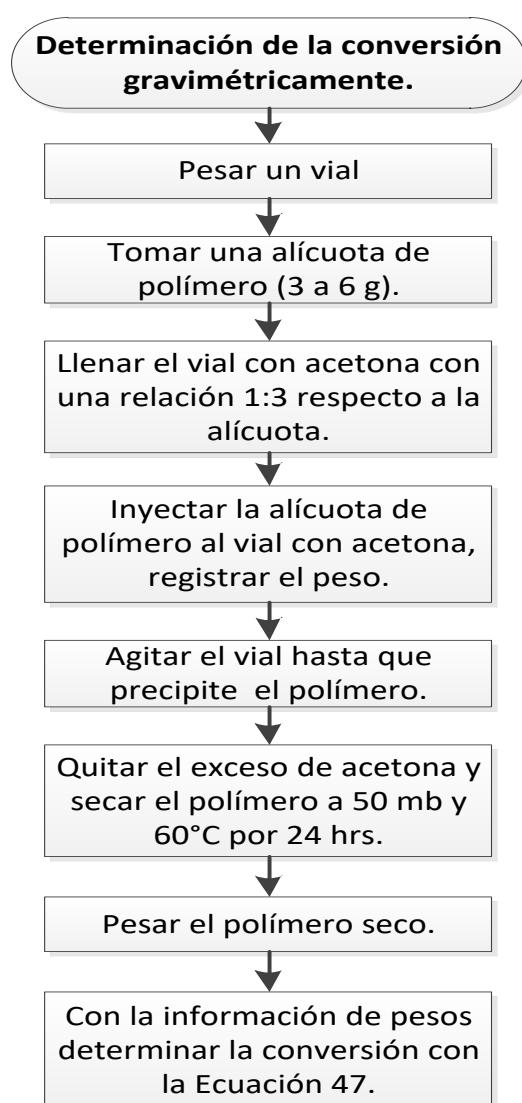
**3. H Fluir hasta agotar la bala.**

**3. I Apagar los servicios y cerrar el programa para el control de presión y temperatura.** Es importante asegurarse que el agua expulsada no contenga polímero. Si se observa que el flujo presenta una viscosidad mayor al agua se deberá repetir el procedimiento de lavado.

### **M006: CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN POR GRAVIMETRÍA**

**Objetivo:** Determinar la conversión de la reacción de polimerización a partir del polímero recuperado por precipitación de su disolución con acetona.

**Esquema de trabajo:**



**Figura 15.** Desarrollo experimental para el cálculo de la conversión.

## Procedimiento Experimental

Utilizar durante el procedimiento guantes y lentes de seguridad debido a la toxicidad de los residuos de monómeros e iniciador que aún debe haber en el producto sintetizado.

El procedimiento experimental a seguir es:

1. Pesar un vial en una balanza analítica, etiquetarlo y registrar su peso.
2. Tomar una alícuota de polímero entre 3 y 6 g con una jeringa de plástico, es importante cuantificar la cantidad.
3. Llenar el vial con acetona en una proporción 1:3 respecto a la alícuota de polímero y tararlo en cero en la balanza.
4. Inyectar el total del polímero contenido en la jeringa en el vial y registrar el peso.
5. Cerrar el vial y agitarlo hasta que se observe la formación del precipitado.
6. Continuar la agitación en el agitador IKA Vortex3 hasta que el sobrenadante ya no se observe turbio y el total de polímero se acumule en el fondo del frasco en una sola porción.
7. Retirar del vial el exceso de acetona y desecharla adecuadamente.
8. Secar el polímero precipitado dentro del vial en el horno de vacío Memmert. a 50 mb y 60°C durante 24 horas.
9. Pesar el polímero precipitado seco.

Con la información registrada de pesos realizar el siguiente cálculo para conocer el grado de conversión alcanzado:

$$x_A = \frac{(\text{Peso del vial (g)} + \text{polímero seco(g)}) - (\text{peso del vial(g)})}{(\%w) * (\text{g alícuota polímero})} \times 100 \quad (26)$$



## **M007: CARACTERIZACIÓN**

Para la caracterización por FTIR y Análisis Elemental se requieren muestras de polímero en estado sólido, por lo que es necesario precipitarlo como se describe en el método M004 a partir del punto 2 al 8. Como paso adicional, el polímero sólido debe triturarse para facilitar su manejo en los equipos de medición.

- **Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

**Objetivo:** Identificar los grupos funcionales que integran la estructura del polímero sintetizado

### **Procedimiento**

1. Limpiar la celda para muestras del espectrómetro con un paño de papel humedecido con metanol para eliminar posibles residuos de otras muestras analizadas.
2. Colocar la muestra de polímero en la celda del espectrómetro hasta cubrirla totalmente.
3. Programar el espectrómetro para analizar la muestra en un intervalo de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
4. Guardar la información después de la medición.
5. Retirar la muestra de polímero de la celda del espectrómetro con un paño de papel.
6. Limpiar la celda nuevamente con otro paño de papel humedecido con metanol.

## ▪ **Análisis Elemental**

**Objetivo:** Determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en el polímero sintetizado.

### **Procedimiento para su análisis**

Las muestras fueron enviadas a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM.

Para la aplicación de la técnica las muestras deben cumplir con las siguientes especificaciones:

1. Triturar la muestra de polímero de tal manera que la muestra quede lo más homogénea posible para facilitar el proceso de combustión.

Nota: La muestra debe estar perfectamente seca para evitar errores debido a la presencia de disolventes o humedad.

2. Pesar como mínimo 10 mg de la muestra sólida en una micro balanza.
3. Almacenar las muestras en viales etiquetados.

### **Descripción de la técnica**

El análisis se realizó en el analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHNS) que utiliza Cistina como compuesto de calibración. La determinación de CHNS se llevó a cabo mediante la oxidación completa e instantánea de la muestra, la cual convierte todas las sustancias orgánicas e inorgánicas en productos de combustión. Los gases que resultan de esta combustión pasan a través de un tubo de reducción y son arrastrados a una columna cromatográfica por un gas acarreador (Helio), donde son separados y detectados por un detector de conductividad térmica (TCD), el cual da una señal proporcional a la concentración de los componentes individuales de la mezcla. El resultado final dio un porcentaje relativo de cada elemento (CHNS) presente en la muestra (USAII, 2012)

## ▪ Reología

**Objetivo:** Determinar las propiedades materiales de disoluciones poliméricas como respuesta a una deformación incidente.

### **Procedimiento para su análisis**

1. Preparar 30 mL de una solución al 0.5% w/w de polímero en agua desionizada a partir del polímero sintetizado al 10% w/w dentro de un vaso de precipitados y mantener en agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente.
2. Encender el reómetro y sus servicios requeridos para su funcionamiento (compresor y baño de temperatura).
3. Programar el reómetro para realizar un barrido de cuarenta puntos de viscosidad medida a valores de rapidez de corte diferentes cada 7.2 s durante 289 s a 30°C.
4. Colocar en el contenedor de muestras del reómetro aproximadamente 20 mL de la solución diluida.
5. Colocar el contenedor con la muestra y la geometría en el reómetro.
6. Iniciar la medición.
7. Copiar los datos registrados en una hoja de Excel al término de la medición para su posterior análisis.
8. Desechar de manera adecuada la solución de polímero analizada.
9. Limpiar el contenedor de la muestra y la geometría con papel y lavar con agua desionizada.
10. Apagar el reómetro y sus servicios.

### **3.2 Validación del modelo reocinético**

Se preparó 200 g de mezcla reactiva de acuerdo al método M001 con la que se realizaron cinco síntesis de la homopolimerización de Poliacrilamida (PAAm) al 10% w/w de monómeros y 0.5% w/w de APS, a 60°C, en el reómetro Anton Paar

MCR-301 a 10, 60, 100, 150 y 200 s<sup>-1</sup> a partir del método M002 para la validación del modelo reocinético. Los datos obtenidos de viscosidad-tiempo de cada una de las síntesis se evaluaron en la ecuaciones (10 y 11) que constituyen el modelo reocinético descrito por Cioffi (2002) para determinar la relación  $\frac{kp}{k_t^{0.5}}$  y  $k_d$ . Con la finalidad de comprobar la factibilidad de obtener parámetros que conforman la cinética química de una reacción de polimerización, a partir de datos experimentales de viscosidad. Y definir cómo afecta el valor de la rapidez de corte durante la síntesis y en el peso molecular de la población de polímero. En el método M003 se describe el procedimiento que se empleó.

Posteriormente, los valores calculados de  $\frac{kp}{k_t^{0.5}}$  para la homopolimerización PAAm se compararon con los publicados por Brandup, et al., 1997 y con esto se verificó la validez del modelo reocinético.

### **3.3 Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa en lotes.**

#### **Definición de la rapidez de corte**

Se prepararon 250 g de mezcla reactiva de acuerdo al método M001 de AAm-AMPSNa al 10% w/w con una relación 1:2 de monómeros (AMPS-AAm) y 0.5% w/w de iniciador APS. Se realizaron siete síntesis a la temperatura de 60°C a 10, 30, 60, 100, 120, 150 y 200 s<sup>-1</sup> respectivamente en reómetro Anton Paar MCR-301 con el método M002. Con los datos de viscosidad-tiempo obtenidos se determinaron los parámetros reocinéticos  $\frac{kp}{k_t^{0.5}}$  y  $k_d$  de acuerdo al método M003. Con este procedimiento se definió que la rapidez de corte igual a 200 s<sup>-1</sup> proporciona el valor más alto para la relación  $\frac{kp}{k_t^{0.5}}$  lo que implica que la población del copolímero es la de más alto peso molecular (ver Capítulo II).

## Rapidez de reacción

Para definir la ecuación de rapidez de reacción de la copolimerización de AAm-AMPSNa al 10% w/w con una relación 1:2 de monómeros (AMPS-AAm) y 0.5% w/w de iniciador APS, se realizaron tres síntesis en reómetro Anton Paar MCR-301 a  $200 \text{ s}^{-1}$  a temperaturas diferentes  $50^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$  de acuerdo al método M002.

Con la validación del modelo reocinético y la teoría de la reocinética que establece que en un sistema reactivo los cambios de viscosidad con el tiempo de reacción están relacionados con su grado de conversión, se justificó el uso de los datos experimentales de viscosidad-tiempo de estas síntesis para generar su curva de conversión, a partir de dividir el valor máximo de viscosidad entre el resto de los valores de viscosidad para cada temperatura.

Inicialmente, para definir el orden de reacción  $n$  y las constantes de rapidez de reacción  $k$  para cada temperatura, se ajustaron las curvas de conversión-tiempo en la ecuación 21. Para mejorar el ajuste, se decidió implementar el uso de un Regresor No Lineal (desarrollado en MatLab) cuyo fundamento teórico es la aplicación del Método Integral Gráfico. La curva generada de la regresión con la curva de datos experimentales mostró un ajuste mejor, que con el ajuste inicial por lo que se decidió únicamente considerar los resultados de  $n$  y  $k$  obtenidos del regresor.

Los valores de las constantes de rapidez de reacción  $k$  se ajustaron a la ecuación de Arrhenius en su forma lineal, al graficar el  $\ln k$  con respecto al cociente de su temperatura  $1/T$  ( $50$ ,  $55$  y  $60^\circ\text{C}$ ) para conocer la Energía de activación  $E_a$  y el factor pre-exponencial  $A$  que integran la ecuación de la constante de rapidez de reacción en función de la temperatura  $k(T)$ . Con estos elementos se constituyó la ecuación de rapidez de reacción  $-r_A$  para copolimerización de AAm-AMPSNa.

$$-r_A = \frac{dx_A}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n \quad (19)$$

### **Síntesis de copolímero AAm-AMPSNa en el reactor por lotes**

Se preparó 300 mL de mezcla reactiva de AAm-AMPSNa al 10% w/w con una relación 1:2 de monómeros (AMPS-AAm) y 0.5% w/w de APS a partir del método M001. La síntesis se realizó en el reactor por lotes Syrris de acuerdo al M004. Su operación fue monitoreada con su software Atlas, las condiciones que se establecieron son:

- Temperatura constante (set point) igual a 60°C.
- Agitación a 215 RPM
- Presión atmosférica

Al término de la síntesis, se determinó la conversión alcanzada de acuerdo al método M003 y se caracterizó una muestra del copolímero por FTIR, Análisis Elemental y Reología (ver M007).

### **3.4 Reactor tubular: condiciones de operación, construcción y síntesis de AAm-AMPSNa**

#### **Condiciones de operación**

Las condiciones de operación del reactor tubular son temperatura constante de 60°C, presión atmosférica y rapidez de corte igual a 200 s<sup>-1</sup>. Para satisfacer la condición de rapidez de corte se recurrió a la Ecuación 8, que define al flujo volumétrico Q como una función de la rapidez de corte y radio del tubo el cual fue especificado:

$$Q = \frac{\pi r^3 \dot{\gamma}}{4} \quad (8)$$

De esta manera se encontró el valor necesario de Q que satisface la condición de rapidez de corte.

En la ecuación de balance de materia (ver Ecuación 16) para el reactor tubular se evaluó el flujo volumétrico definido y la expresión  $-r_A$ . Se calculó el volumen del reactor bajo la suposición de una conversión del 100% y se determinó su longitud.

Con la Ecuación 17 se definió el tiempo de residencia  $\Theta$ .

$$V = Q C_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx}{-r_A} \quad (16)$$

$$\Theta = \frac{V}{Q} \quad (17)$$

Respecto al balance de energía, en un reactor isotérmico se asume que no hay cambios de temperatura con el tiempo, es decir, que la temperatura permanece constante ya que el calor generado debido a la reacción química, es igual al calor que se transfiere a sus paredes:

$$\frac{(\Delta H_r) R_c}{\rho C_p} = \frac{U A_a (T - T_a)}{\rho C_p}, \text{ siendo } \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Como se ha descrito anteriormente una reacción de polimerización se caracteriza por el aumento gradual de la viscosidad, pero también impacta en el aumento de la presión de inyección si la reacción se lleva a cabo en un reactor de tipo tubular. Para conocer la caída de presión que se esperaba alcanzar en el reactor durante la síntesis del copolímero de AAm-AMPSNa se evaluó la Ecuación de 9 despejando  $\Delta P$ :

$$\Delta P = \frac{2\mu \dot{Y} L}{r} \quad (9)$$

El valor obtenido de  $\Delta P$  que considera como viscosidad máxima<sup>5</sup> 2690 Pa · s es de 12,500.2028 PSI.

---

<sup>5</sup> El valor de la viscosidad se obtuvo de la síntesis del copolímero a 60°C y 200s-1 en el reómetro Anton Paar.

Este valor de presión es mayor a 10,000 *PSI*, que corresponde a la presión máxima que puede soportar la bomba designada para la operación del reactor en el laboratorio; por lo que se decidió reducir la longitud del reactor con la finalidad de adaptarse a las condiciones del laboratorio.

### **Conversión teórica para el reactor construido**

Para esta nueva longitud y volumen del reactor, se calculó la conversión que se alcanzaría. Se realizó una aproximación del valor de la integral definida para que al resolver la Ecuación 16 de balance de materia se obtuviera el volumen del reactor tubular. El valor de la integral definida se obtuvo con ayuda de la función Solver de Microsoft Excel estableciendo las siguientes condiciones:

1. Celda Objetivo: Cálculo de volumen
2. Para: Valor del volumen
3. Cambiando las celdas: Valor de la integral
4. Método de resolución: GRG NonLinear

A la par, en MatLab se resolvió la integral definida especificando diferentes grados de conversión entre cero a uno. Los resultados de las evaluaciones de la integral definida se compararon con el valor estimado en Excel y de esta manera se encontró el grado de conversión para el reactor tubular. Posteriormente, el grado de conversión que se calculó para el reactor tubular fue comparado con el obtenido por gravimetría en el reactor Syrris. Debido a que la conversión fue mayor para el reactor tubular se aceptó llevar a cabo su construcción a escala laboratorio.

### **Construcción del reactor**

El reactor se construyó a partir de la unión de siete tubos de acero T316 SS de diámetro interno igual 0.1397 cm, la longitud total es de 41.25 m. Cada tubo se unió mediante válvulas de tres vías, donde se acoplaron los indicadores de presión



mediante líneas del mismo acero y diámetro. La longitud de cada tubo se identificó como tramo TR, la Tabla 9 presenta el orden de la unión de los tramos y su longitud:

**Tabla 9.** Orden de unión de los tubos de Acero T316 SS.

Tramo de tubo (TR- #)	Longitud (m)
TR-1	3.67
TR-2	5.89
TR-3	6.10
TR-4	6.10
TR-5	6.10
TR-6	6.10
TR-7	7.29

Los indicadores de presión (PI) Crystal XP2I Digital Test Gauge se colocaron en el siguiente orden:

**Tabla 10.** Orden de colocación de los PI.

Núm. de PI	Entre los TR	Presión máxima (PSI)
PI-1	TR-1 y TR-2	10,000
PI-2	TR-2 y TR-3	10,000
PI-3	TR-3 y TR-4	5000
PI-4	TR-4 y TR-5	5000
PI-5	TR-5 y TR-6	5000
PI-6	TR-6 y TR-7	5000

El reactor fue plegado en círculos y se colocó dentro del horno eléctrico el cual represento su medio de calentamiento y control de temperatura. La bomba y las balsas de depósito fueron conectadas al reactor, pero fuera del horno. La Figura 16 presenta el Diagrama del reactor tubular que se construyó.

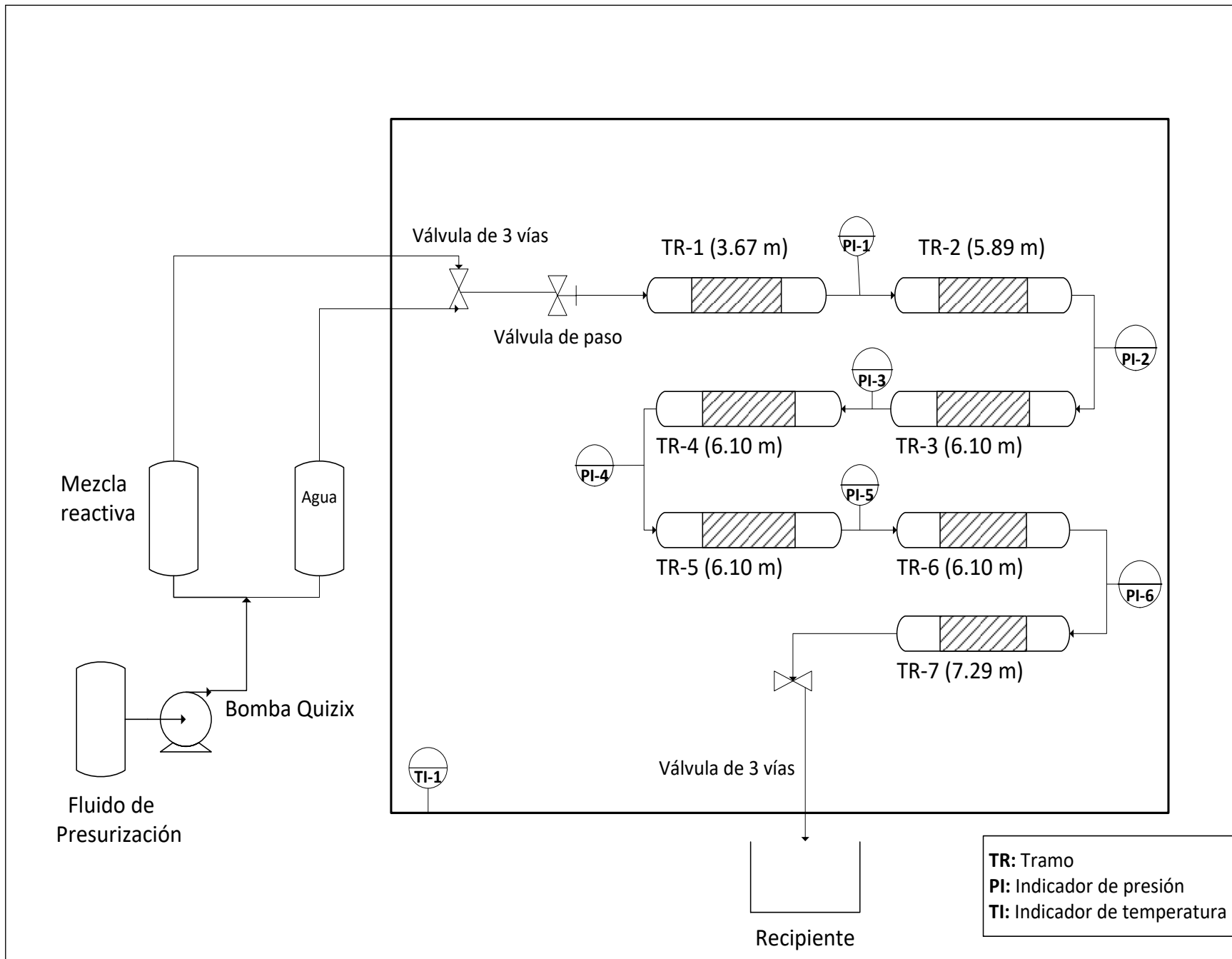


Figura 16. Diagrama de reactor tubular a escala laboratorio.

Las siguientes figuras 17 y 18 son fotografías del reactor tubular construido en el laboratorio:



**Figura 17.** Fotografía del sistema para la síntesis de AAm-AMPSNa (Reactor Tubular).



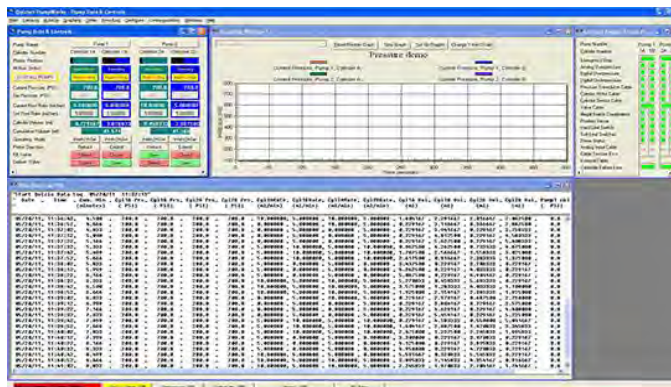
**Figura 18.** Fotografía del Reactor Tubular.

## Definición del procedimiento de operación

Se desplazó una disolución de PAAm comercial al 1% w/w en el reactor tubular para verificar el correcto funcionamiento de la bomba, los indicadores presión, el termopar y el horno eléctrico. En esta etapa se definió el método M005 *Para la Operación del Reactor tubular* y se probó el registro de datos (presión y temperatura) en el programa “Para pruebas en PFR”.

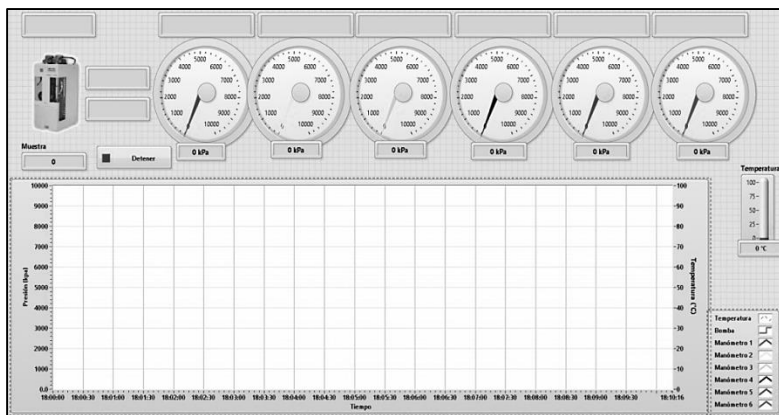
La bomba Actek QuizixQ6000 es el equipo más importante para la operación del reactor tubular ya que su función es alimentar a flujo constante o de detener el flujo en caso de un aumento drástico de la presión; el control de estas funciones se realizó desde una PC por el Software Quizix PumpWorks como se describió en el método M005. Para su funcionamiento la bomba requiere de una línea de aire comprimido de al menos 50PSI, para que las válvulas magnéticas/neumáticas de entrada/salida y el fluido de presurización (Marcol), que es desplazado por los pistones que integran el sistema de bombeo, generen la presión necesaria para mantener la condición de operación de la bomba: presión o flujo constante.

Para evitar que la mezcla reactiva se introdujera directamente en el sistema de la bomba y afectará su funcionamiento, el depósito de Marcol se unió a través de un pistón hermético<sup>6</sup>, a la bala de depósito requerida en el momento (mezcla reactiva o agua). El pistón hermético permitió la inyección consecutiva de Marcol en la parte inferior de la bala para desplazar su embolo hacia su parte superior, donde simultáneamente, el fluido de interés se va inyectando al reactor.



**Figura 19.** Software Quizix PumpWorks.

<sup>6</sup> Hermético: Que se cierra de tal modo que no deja pasar el aire u otros fluidos.



**Figura 20.** “Para pruebas en PFR (en LabVIEW 2015).”

### **Síntesis del copolímero en el reactor tubular y caracterización**

Se preparó la mezcla reactiva para la copolimerización al 10% w/w de AAm-AMPSNa con la relación 1:2 de monómeros y 0.5% w/w de APS de acuerdo al método M001 y se efectuó la síntesis en el reactor tubular a 60°C como se describe en el método M005.

Cuando el comportamiento de los perfiles de presión de cada indicador IP permaneció constante; se estableció el inicio del estado estacionario, que significa que las propiedades del sistema son invariables en el tiempo, es decir, que permanecen constantes en cualquier punto del sistema (reactor). Por ejemplo, la composición, temperatura y el gasto. Es importante mencionar que la condición del estado estacionario implica la constancia de la propiedad en el tiempo, pero no en el espacio, por ejemplo, la concentración de un elemento *A* a la entrada del sistema no tiene que ser la misma que a la salida (Costa López & et al., 1991).

Los datos de presión que se registraron se evaluaron en la ecuación de Hagen-Poussille, para tener un perfil del cambio de la viscosidad a lo largo del reactor tubular.

Finalmente, se determinó la conversión experimental de las muestras de copolímero por gravimetría de acuerdo al método M006 y se caracterizaron conforme al método M007.

Con la técnica de Análisis Elemental se determinó la fracción de AMPS en el copolímero a través de la siguiente ecuación:

$$f(AMPS) = \frac{14.0 * S\%}{32.1 * N\%} \quad (27).$$

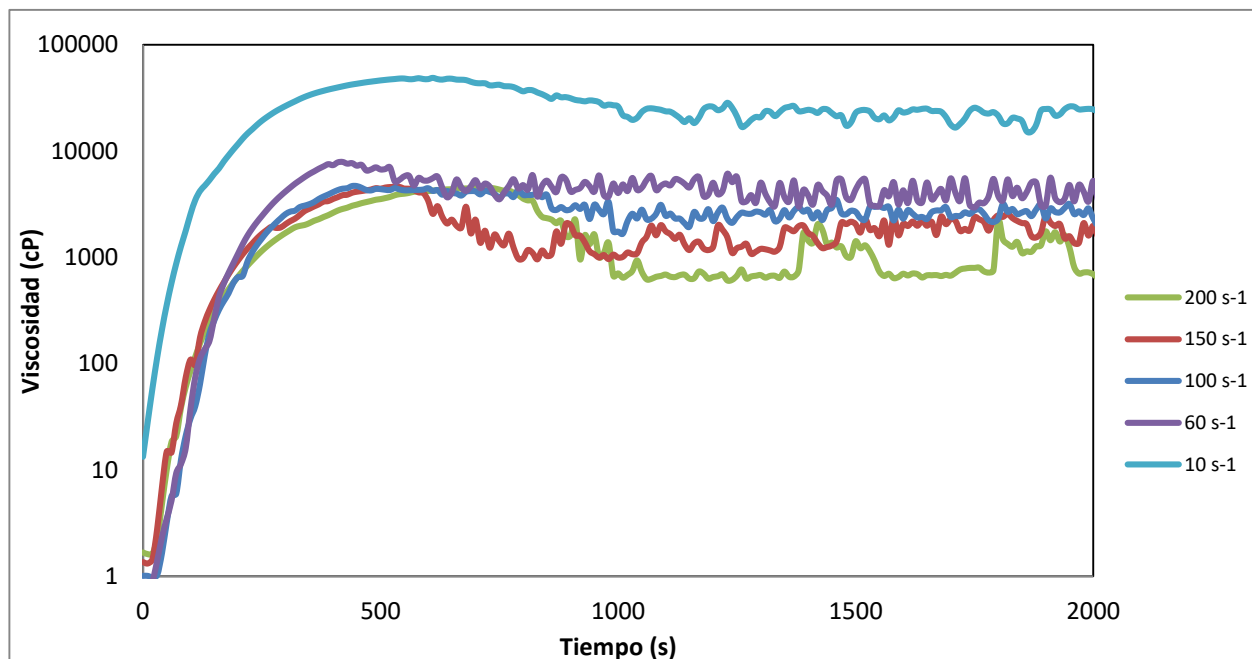
Donde  $S\%$  y  $N\%$  son el porcentaje en peso del azufre y nitrógeno obtenido del análisis elemental (Travas Sejdic & Easteal , 1999).

Con los resultados de reología (viscosidad-rapidez de corte) se determinó el índice de flujo  $N$  y el coeficiente de consistencia del copolímero  $m$  en  $\text{Pa}\cdot\text{s}^N$  con estos parámetros se definió la ecuación de Ley de potencia que lo caracteriza.

## CAPÍTULO IV. Resultados y discusión

### 4.1 Validación del modelo reocinético

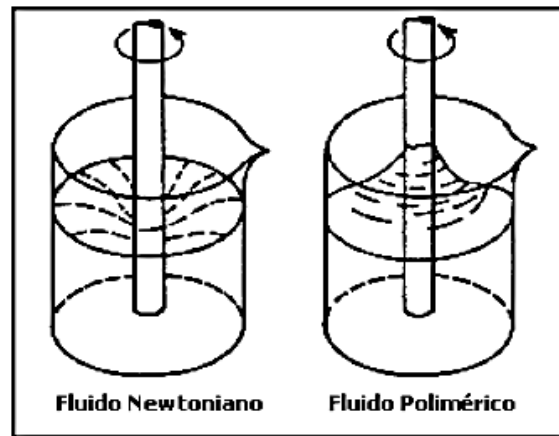
La Figura 21 presenta las curvas de viscosidad-tiempo de las síntesis de PAAm al 10% w/w y 0.5% w/w de APS en el reómetro Anton Para MCR-301. Los datos de viscosidad obtenidos de estas síntesis se utilizaron para la validación del modelo reocinético propuesto por Cioffi (2002).



**Figura 21.** Síntesis de la PAAm al 10% w/w a 60°C.

En la Figura 21 se observa que cada una de las curvas de viscosidad-tiempo alcanza un punto máximo de viscosidad, pero disminuye con el incremento de la rapidez de corte; esto se atribuye a la naturaleza no newtoniana del polímero, en específico, a su comportamiento reo-fluidizante que provoca la disminución de la viscosidad con el aumento de la rapidez de corte.

Así mismo, las curvas de la Figura 21 presentan oscilaciones en la viscosidad después de alcanzar su punto máximo de viscosidad. Este comportamiento oscilante se atribuye a mediciones incorrectas del reómetro durante la síntesis debido al Efecto Weissenberg. Este efecto se presenta cuando en un recipiente se coloca un material polimérico y se agita a una velocidad moderada provocando que el fluido polimérico se concentre alrededor del agitador (en este caso la geometría del reómetro) y trepe por él, a diferencia de un fluido newtoniano el cual manifiesta una depresión central (ver figura 22).



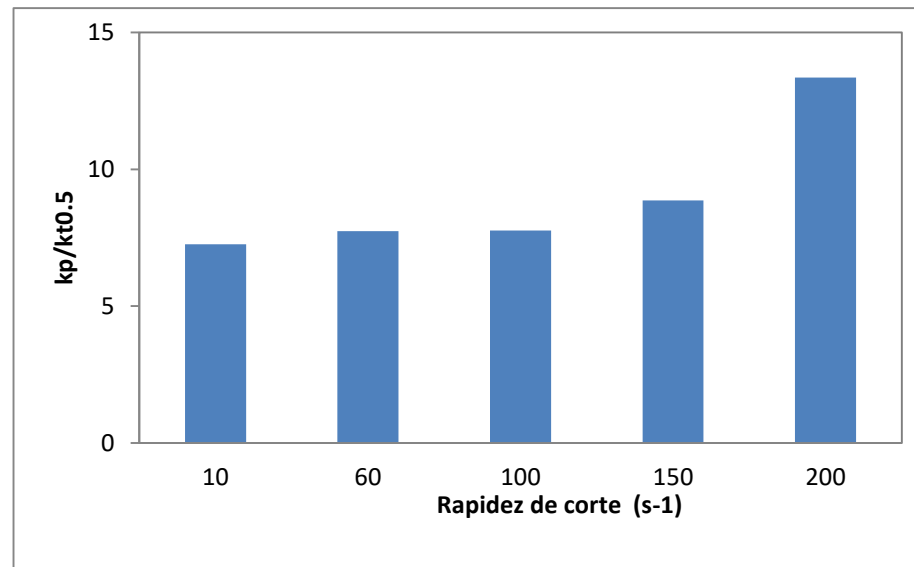
**Figura 22.** Efecto Weissenberg (García-Colín Scherer & Rodríguez Zepeda, 1995)

En la Tabla 11 se presentan los resultados de la validación modelo reocinético que integra el ajuste de las ecuaciones 10 y 11 así como su coeficiente de correlación  $r^2$ .



**Tabla 11.** Parámetros reocinéticos para la PAAm.

Rapidez de corte (s <sup>-1</sup> )	Parámetros de regresión							Parámetros calculados			
	C1	C2	C3	C4	r <sup>2</sup>	B	r <sup>2</sup>	a	k <sub>d</sub> [1/s]	K	kp/kt <sup>0.5</sup>
10	56480	389.1	1.49E-05	3.84	0.9910	2.2610	0.9990	1.5790	1.4940E-05	76.7679	7.2571
60	14470	415.8	1.49E-05	5.533	0.9996	3.1020	0.9981	2.4310	1.4860E-05	0.5584	7.7343
100	7020	417.2	1.49E-05	4.49	0.9986	2.7480	0.9987	1.7420	1.4850E-05	4.8272	7.7577
150	7259	851.4	4.65E-06	2.823	0.9968	2.2760	0.9981	0.5470	4.6510E-06	737.5377	8.8600
200	6105	2137	1.68E-06	3.074	0.9939	2.3970	0.9996	0.6770	1.6760E-06	360.2258	13.3496



**Figura 23.** Tendencia de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  para la PAAm.

La Tabla 11 muestra el valor obtenido para las constantes  $C_1$  hasta  $C_4$  que integran la ecuación 10 y el valor de  $b$  que constituye la ecuación 11; así como los parámetros reocinéticos  $k_d$  y  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$ . Estos parámetros se utilizaron para validar el modelo reocinético.

La Tabla 11 presenta los valores de  $k_d$  obtenidos para cada síntesis de PAAm, los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Los resultados de la relación  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  mostrados en la Tabla 11 son mayores a unidad, esto significa que el polímero sintetizado se integra de una población de alto peso molecular, debido a que la rapidez de propagación es la que domina durante la reacción de polimerización. Así mismo, en la Figura 23, se observa que  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  aumenta proporcionalmente con la rapidez de corte, esto indica que entre mayor sea la rapidez de corte del medio de reacción, la rapidez de propagación aumentará y por consecuencia en el peso molecular.

Los resultados de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  se compararon con la literatura, (Brandup, Immergut, & Grulke, 1997) quienes presentan valores mayores a la unidad para la homopolimerización de la PAAm (ver Tabla 12).

**Tabla 12.** Valores de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  de la PAAm (Brandup, Immergut, & Grulke, 1997).

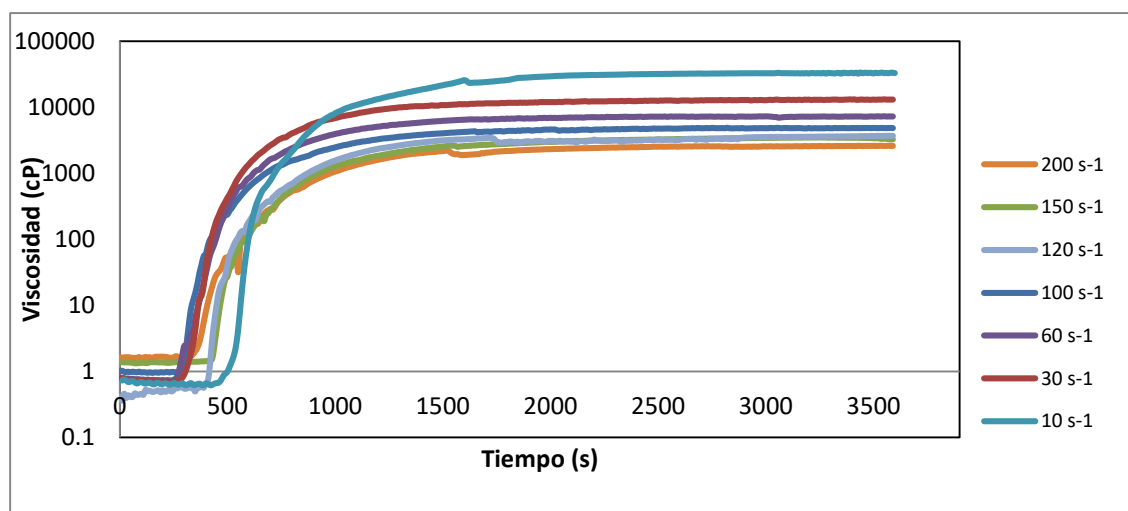
T (°C)	Disolvente	$\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$
-	Agua pH 5.5	3.30
25	Agua	4.73
19	Agua	3.50

En la Tabla 12 se observa que al incrementarse la temperatura la relación de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  aumenta, esto implica que a mayor temperatura la relación debe ser mayor, como los valores que se presentan en la Tabla 11 obtenidos a 60°C. Bajo esta consideración, de temperatura, los resultados obtenidos de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  se consideran válidos.

A partir de esta comparación de los resultados de  $k_d$  y  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  con la literatura se validó el modelo reocinético (viscosidad-tiempo). La validez de modelo reocinético aunado a la teoría de la reocinética confirma la factibilidad de estudiar la cinética química de una reacción de polimerización a partir de los cambios de viscosidad generados durante la reacción.

#### 4.2 Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa en lotes.

Las curvas de los datos experimentales de viscosidad-tiempo de las siete síntesis del copolímero de AAm-AMPSNa se muestra en la Figura 24. Estos datos fueron evaluados en las ecuaciones 10 y 11 que constituyen el modelo reocinético.

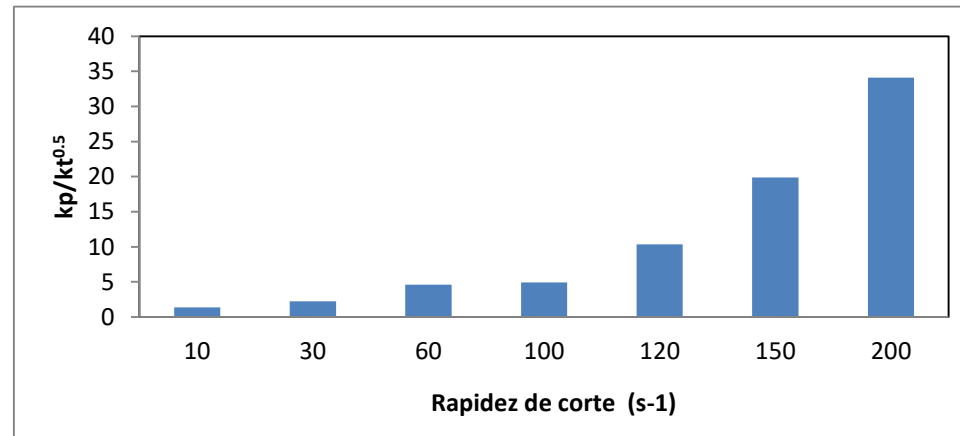


**Figura 24.** Síntesis del copolímero AAm-AMPSNa a 60°C.

Las curvas de la Figura 24 no presentan las oscilaciones de viscosidad después de alcanzar su viscosidad máxima como en la Figura 23, esto se debe a que la viscosidad del copolímero es menor a la viscosidad de la PAAm y no afecta las mediciones en el reómetro. En la Tabla 13 se presentan los resultados de evaluación de los datos de viscosidad-tiempo en el modelo reocinético. Se presentan las constantes  $C_1$  hasta  $C_4$  y  $b$ ; así  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  y  $k_d$  definidos a partir de éstas constantes.

**Tabla 13.** Parámetros reocinéticos para el copolímero AAm-AMPSNa.

Rapidez de corte ( $1\text{ s}^{-1}$ )	Parámetros de regresión							Parámetros calculados			
	C1	C2	C3	C4	$r^2$	b	$r^2$	A	kd [1/s]	K	$k_p/k_t^{0.5}$
10	38800	3.92	5.37E-04	2.886	0.9914	1.979	0.9998	0.907	5.37E-04	182.7916	1.3707
30	13490	5.597	6.85E-04	4.991	0.9993	1.81	0.9926	3.181	6.85E-04	0.0001	2.2097
60	7254	33.2	8.44E-05	4.027	1	1.955	0.9939	2.072	8.44E-05	0.0351	4.6015
100	4848	43.85	5.54E-05	3.121	0.9992	1.769	0.9999	1.352	5.54E-05	1.6484	4.9239
120	4031	194.6	1.25E-05	3.307	0.9994	1.807	0.9999	1.500	1.25E-05	0.5718	10.3589
150	3486	796.7	2.74E-06	3.562	0.9996	2.364	0.9939	1.198	2.739E-06	2.9438	19.8920
200	2593	2003	1.28E-06	4.435	0.9996	2.127	0.9979	2.308	1.275E-06	0.0031	34.1212



**Figura 25.** Tendencia de  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  para el copolímero de AAm-AMPSNa.

Los valores de la constante de iniciación  $k_d$  mostrados en la Tabla 13 se encuentran dentro los valores publicados en la literatura. Y los resultados de la relación  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  para el copolímero de AAm-AMPSNa presentan la misma tendencia que la Poliacrilamida, aumenta en proporción a la rapidez de corte y sus valores son mayores a la unidad como se observa en la Figura 25, esto implica, que su población es de alto peso molecular debido a que la propagación de especies domina durante la reacción.

A partir de éstos resultados se determinó que la rapidez de corte igual a  $200 \text{ s}^{-1}$  sería una de las condiciones de operación para el reactor tubular, debido a que proporciona el valor más alto para la relación  $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$  y por consecuencia la población de polímero será la de más alto peso molecular.

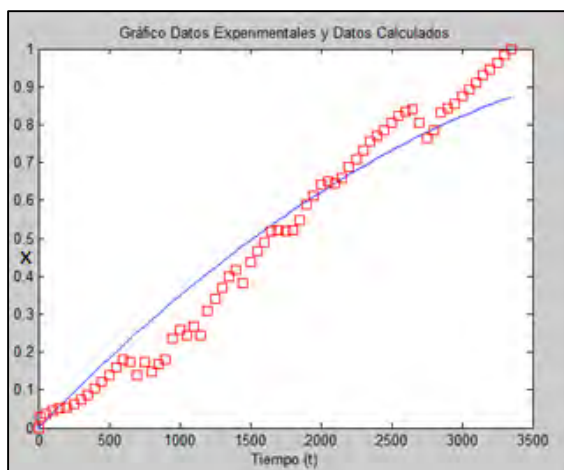
### Determinación de la ecuación de rapidez de reacción

Los resultados del orden de reacción  $n$  y de la contante de rapidez  $k$ , para la copolimerización de AAm-AMPSNa al 10% w/w (relación 1:2 de monómeros AMPS-AAm), calculados con el Regresor No Lineal se muestran en la Tabla 14:

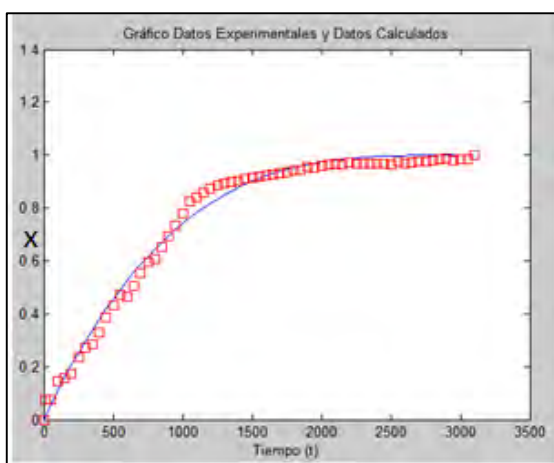
**Tabla 14.** Resultados de la aplicación del regresor.

Evaluación	Regresor No Lineal	
	n	K
50°C	0.5	0.00035
55°C	0.7	0.001
60°C	0.7	0.0014

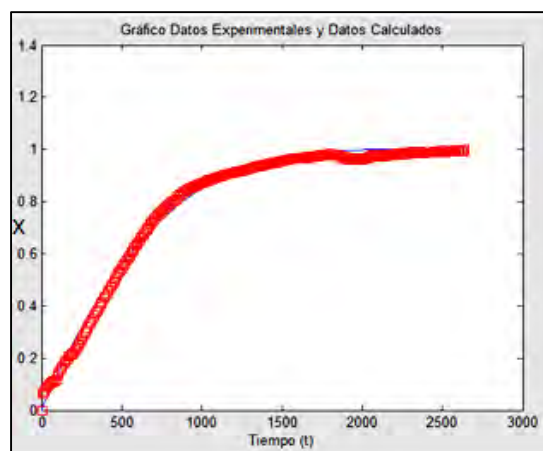
El orden de reacción que se definió, a partir de los resultados de la Tabla 14, es fraccional igual a 0.7 ya que las curvas de conversión calculadas se ajustan mejor a las experimentales para este valor, como se observa en las figuras 26, 27 y 28.



**Figura 26.** Orden de reacción  $n=0.5$  a  $50^{\circ}\text{C}$ .



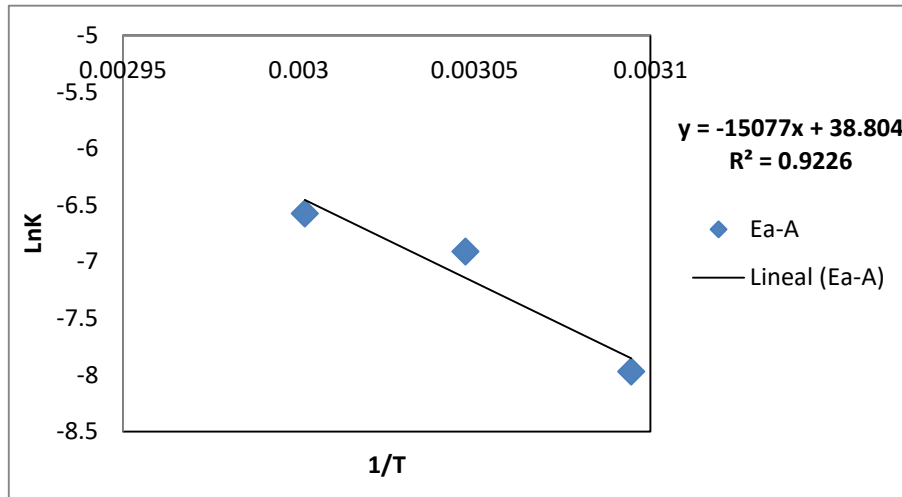
**Figura 27.** Orden de reacción  $n=0.7$  a  $55^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 28.** Orden de reacción  $n=0.7$  a  $60^{\circ}\text{C}$ .

Las curvas de color rojo de las Figuras 26, 27 y 28 corresponden a los datos experimentales de conversión y las curvas de líneas continuas a las calculadas por el Regresor No Lineal. Como se observa en las Figuras 27 y 28 el ajuste de los datos experimentales con los calculados es mejor.

La figura 29 presenta el resultado de graficar el  $\ln k$  versus  $1/T$  para determinar el valor de la energía de activación  $E_a$  y el factor pre-exponencial  $A$  que integran la ecuación de la constante de rapidez de reacción en función de la temperatura  $k(T)$ .



**Figura 29.** Ajuste lineal de la Ecuación de Arrhenius.

Al ajustar una recta a los datos graficados se obtuvo la ecuación 28:

$$y = -15077x + 38.804 \quad (28).$$

Ajustando la Ecuación 28 a la forma lineal de la Ecuación de Arrhenius (23) se obtiene:

$$\text{Ln}k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \text{Ln}A \quad (23)$$

$$\text{Ln}k = -15077x + 38.804$$

Para conocer la Energía de activación  $E_a$  el valor de la pendiente se sustituye en:

$$\text{pendiente} = \frac{E_a}{R}$$

Considerando el valor de  $R=8.314 \text{ J/molK}$  la energía de activación es:

$$E_a = -\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}\right) * (-15077)$$

$$E_a = 125350.178 \text{ J/mol}$$

El factor pre-exponencial  $A$  corresponde a la exponencial de la ordena al origen:

$$\ln A = 38.804$$

$$A = e^{38.804} = 7.1181 \times 10^{16}$$

$$A = 7.1181 \times 10^{16} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{0.3} (\text{s}^{-1})$$

Finalmente, la expresión de  $k(T)$  es:

$$k(T) = 7.1181 \times 10^{16} * e^{\frac{-125350.178 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/molK} * T(K)}} \quad (29).$$

La constante de rapidez de reacción para copolimerización a 60°C, es:

$$k(T) = 0.00158 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{0.3} (\text{s}^{-1})$$

En conclusión, al sustituirse el valor de  $k(T)$  a 60°C y  $n$  igual a 0.7 en la ecuación 19, la expresión para  $-r_A$  es:

$$-r_A = k(T) C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n \quad (19)$$

$$-r_A = 0.00158 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{0.3} (\text{s}^{-1}) C_{A0}^{-0.3} (1 - x_A)^{0.7} \quad \text{Ecuación 30.}$$



### 4.3 Reactor tubular: condiciones de operación, construcción y síntesis.

El flujo que cumple la condición de  $200 \text{ s}^{-1}$  es:

Radio (m):  $0.00069\text{m}$

$$Q = \frac{\pi * (0.00069\text{m})^3 * (200\text{s}^{-1})}{4} = 5.3533 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$Q = 3.21 \text{ mL/min}$$

Posteriormente, con la Ecuación 16 y 30 se determinó el volumen del reactor, suponiendo una conversión máxima igual a  $x_A = 1$ . La concentración inicial se definió como la suma de la concentración molar de cada uno de los monómeros.

$$C_{A_0} = 0.808 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$Q = 3.21 \text{ mL/min}$$

Sustituyendo la ecuación 30 de  $-r_A$  en la Ecuación 16 se obtiene:

$$V = Q C_{A_0}^{1.3} \int_0^1 \frac{dx_A}{k(T)(1-x_A)^{0.7}} \quad (31)$$

La solución de la integral es:

$$\int_0^1 \frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.7}} = 3.3333$$

- El volumen del reactor es:

$$V = 8.57E - 05 \text{ m}^3 = 85.73 \text{ mL}$$

- **Cálculo del área transversal del reactor**

Sustituyendo el valor del radio igual a 0.00069m:

$$A = \pi r^2$$

$$A = 1.533 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

- **Cálculo de la longitud:**

$$V = \pi r^2 L$$

$$L = \frac{V}{\pi r^2}$$

$$L = 55.93 \text{ m}$$

- **Cálculo del tiempo de residencia  $\Theta$ :**

$\Theta$ : En cuanto tiempo proceso una carga igual al volumen del reactor.

$$\Theta = \frac{V}{Q} = 26.69 \text{ min}$$

La Tabla 15 presenta en resumen las dimensiones del reactor tubular:

**Tabla 15.** Reactor tubular para la copolimerización de AAm-AMPSNa.

<b>Reactor tubular</b>	
<b>Diámetro interno</b>	0.1397 cm
<b>Volumen</b>	85.73 cm <sup>3</sup>
<b>Longitud</b>	55.93 m
<b>Flujo Q</b>	3.21 mL/min
<b><math>\Theta</math></b>	26.69 min

## Construcción del reactor

El reactor tubular construido mide 41.25 m, sin embargo, se consideró que la longitud real donde ocurre la reacción química es de 30.65 m ya que se restó la longitud a la cual la mezcla reactiva alcanza la temperatura de 60°C, igual a 10.6 m. Esta longitud se determinó con Fluent. En la Tabla 16 se presentan las dimensiones para el reactor tubular (ver Tabla 16):

**Tabla 16.** Reactor tubular construido para la síntesis de AAm-AMPSNa.

Reactor tubular	
<b>Diámetro interno</b>	0.1397 cm
<b>Volumen</b>	46.97 cm <sup>3</sup>
<b>Longitud</b>	30.65 m
<b>Flujo Q</b>	3.21 mL/min
<b>Tiempo de residencia <math>\Theta</math></b>	14.7 min

## Conversión para el reactor construido

El valor de la integral definida, encontrado con Solver (Excel), que satisface el volumen del reactor tubular construido es 1.826. Este valor es comparable con el resultado obtenido en la evaluación de la integral definida de 0 a 0.93, como se observa en la Tabla 17.

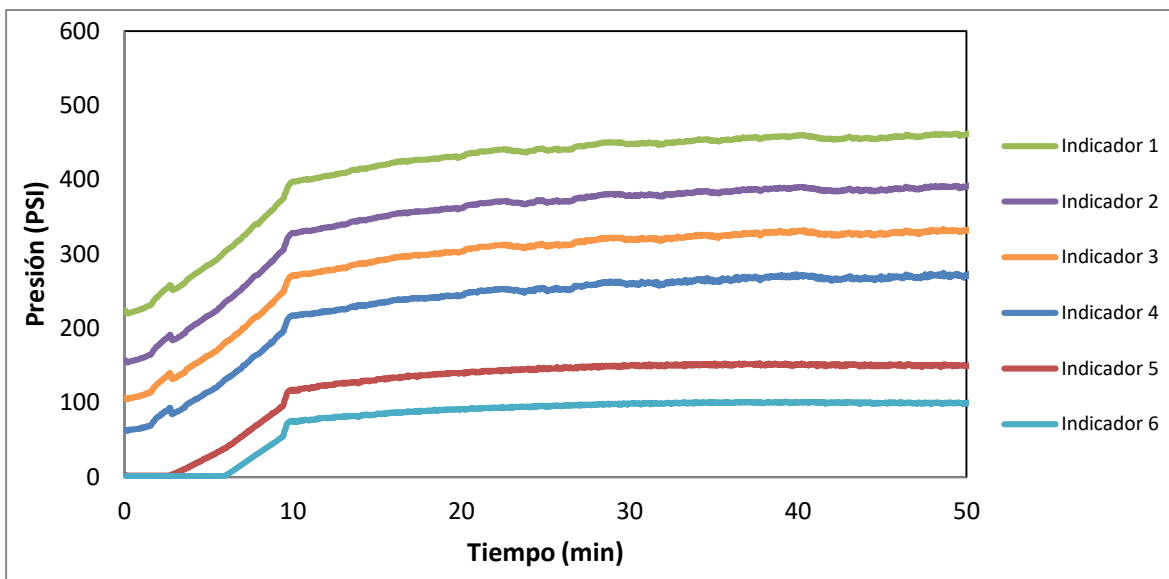
**Tabla 17.** Resultados de la integral obtenidos de MatLab.

x=	Solución integral	Volumen (L)
0.85	1.4466	0.0372
0.9	1.6627	0.0428
0.91	1.7147	0.0441
0.92	1.7709	0.046
<b>0.93</b>	<b>1.8322</b>	<b>0.0471</b>

A partir de los resultados presentados en la Tabla 17 se definió que la conversión máxima que se espera en el reactor tubular construido es de:  $x_A = 93\%$

## Resultados del desplazamiento de poliacrilamida al 1% w/w

La Figura 30 muestra los perfiles de presión obtenidos de la prueba de desplazamiento de la disolución de Poliacrilamida al 1% w/w de cada uno de los indicadores de presión que se colocaron a lo largo del reactor tubular.



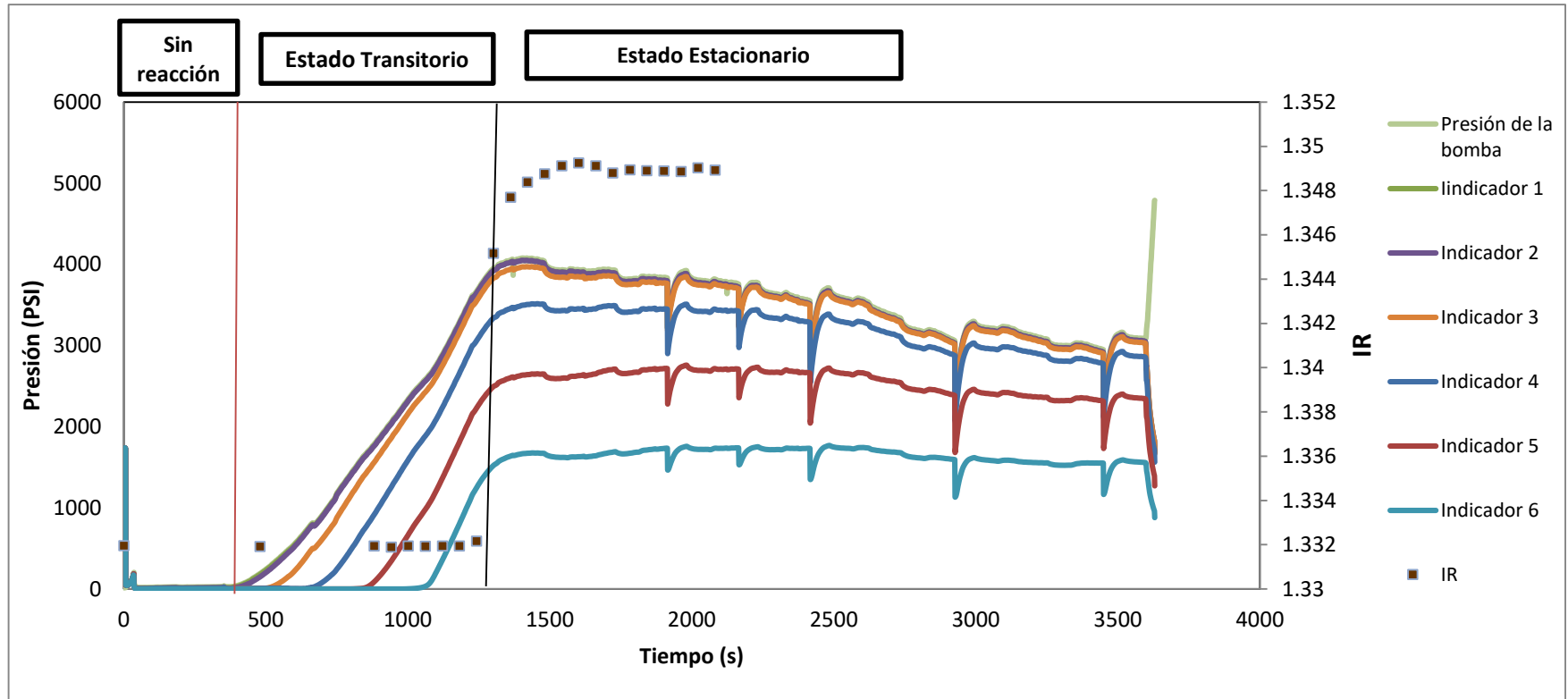
**Figura 30.** Perfil de presión manométrica de cada indicador de presión.

Los perfiles aparecen en orden decreciente indicando la caída de presión generada debido a la longitud del reactor. Con estos resultados se probó el correcto funcionamiento de los equipos que contribuyen al funcionamiento del reactor tubular: bomba, indicadores de presión y el software creado para el monitoreo de la presión y temperatura *“Para pruebas en PFR”*.

La alta viscosidad de la disolución de PAAm permitió definir el procedimiento para acondicionar el reactor, operar y lavar, sin necesidad de realizar una síntesis previa. Durante el desplazamiento se corrigieron aspectos como fugas en las uniones de los tubos y en las conexiones de los indicadores de presión.

### Síntesis de AAm-AMPSNa en el reactor tubular construido

Los perfiles de presión y los resultados de índice de refracción IR indican el avance de la reacción de la copolimerización de AAm-AMPSNa en función del tiempo (ver Figura 31).



**Figura 31.** Perfil de presión e IR durante la copolimerización de AAm-AMPSNa.

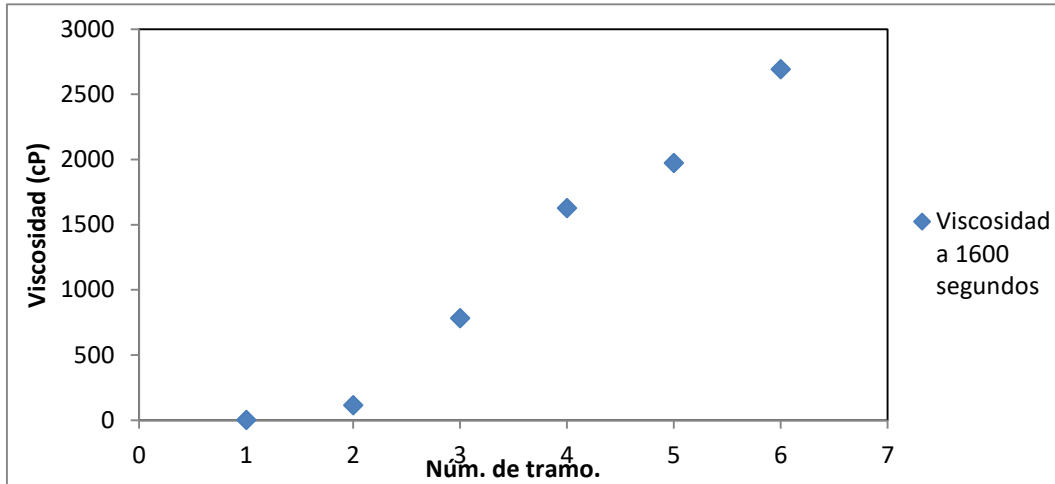
Los cambios generados por la presión describen en la Figura 31 las tres etapas de la copolimerización de AAm-AMPSNa: la primera corresponde al inicio de la alimentación de la mezcla reactiva y su homogenización con la temperatura del reactor (60°C); en esta etapa aún no hay reacción química.

La siguiente es la etapa transitoria, donde inicia la reacción química y la presión comienza a elevarse con el aumento de la viscosidad consecuencia del incremento gradual de la conversión. La última etapa se refiere al estado estacionario, momento en el que la reacción química se estabiliza y se asume que las propiedades en cada punto de la longitud del reactor permanecen constantes. En esta etapa la conversión es la máxima que se puede alcanzar con la longitud total del reactor.

Así mismo, los cambios mostrados del índice de refracción IR, en la Figura 31, son un indicador del avance de la reacción química ya que por definición el IR es una medida de la velocidad de la luz a través de una sustancia. Los primeros valores de IR presentados son cercanos al IR del agua que es 1.333 medido a 20°C (J. Pasto & R. Johnson, 2003). Posteriormente, los valores de IR aumentan hasta estabilizarse cerca de 1.35; esto indica que hubo un aumento en la densidad del medio debido a la transformación química generada.

Para visualizar los cambios de la viscosidad durante la copolimerización, la longitud del reactor se dividió en seis secciones a partir de la posición del primer indicador de presión (ver figura 15). Se tomaron los datos registrados de presión de cada sección al tiempo igual a 1600 segundos, tiempo situado dentro de la etapa que corresponde al estado estacionario, y se evaluaron en la Ecuación 9 de Hagen–Poiseuille para conocer la viscosidad (ver Figura 32).

La Ecuación 9 se aplicó bajo la consideración de que a valores altos de rapidez de corte un fluido polimérico se comporta como newtoniano. Sin embargo, es importante mencionar que esta viscosidad corresponde a un valor aproximado al real debido a que la Ecuación de Hagen–Poiseuille se aplica a fluidos newtonianos.



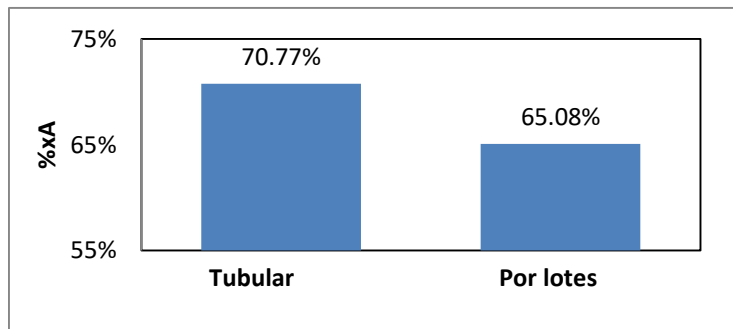
**Figura 32.** Perfil de la viscosidad durante la copolimerización de AAm-AMPSNa

En la Figura 32 se presenta el perfil generado de viscosidad durante la copolimerización de AAm-AMPSNa que indica que en cada tramo la viscosidad es mayor, debido a que la conversión de los reactivos incrementa con la longitud hasta alcanzar un valor máximo.

#### 4.4 Caracterización de copolímero AAm-AMPSNa

##### Conversión

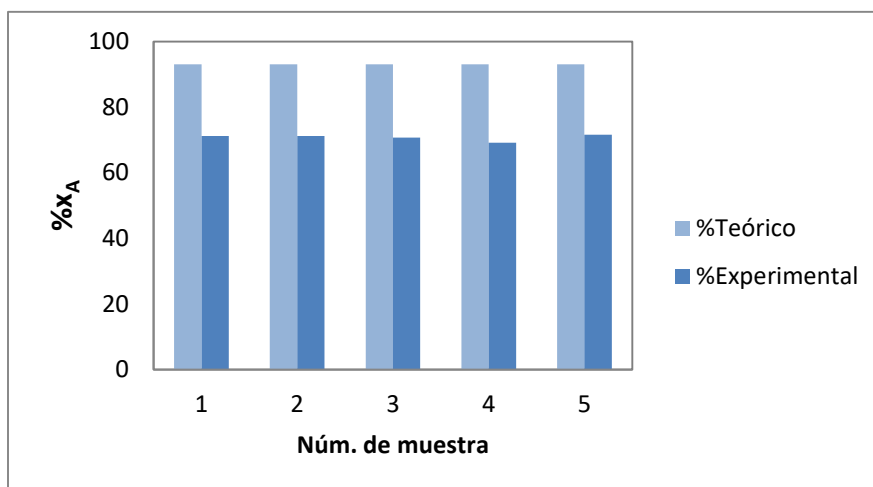
La conversión en el reactor por lotes fue de 65.08%, es menor al valor calculado para el reactor tubular que se construyó que es del 93%. Sin embargo, la conversión experimental promedio que se obtuvo en el reactor tubular es del 70.77%. La Figura 33 presenta la comparación de la conversión experimental de los dos reactores:



**Figura 33.** La barra 1 es la conversión promedio para el reactor tubular y la barra 2 para el reactor por lotes.

Como se muestra en la Figura 33 la conversión experimental en el reactor tubular fue mayor a la obtenida en el reactor por lotes Syrris. Este resultado manifiesta un beneficio sobre la síntesis del copolímero en el reactor tubular: mayor conversión.

La Figura 34 presenta la comparación entre los resultados de conversión experimental de las muestras del copolímero sintetizado en el reactor tubular con el valor teórico esperado del 93%.



**Figura 34.** Resultados de conversión para reactor tubular.

Los valores de conversión de las cinco muestras son cercanos a su promedio igual a 70.77%; estas muestras fueron tomadas una vez que se estableció el estado estacionario. La conversión que se esperaba obtener es del 93%, mayor a la conseguida experimentalmente.

Debido al incremento de la viscosidad a través del reactor, es probable que se hayan generado fluctuaciones en el perfil de velocidad del fluido, afectando el avance de la reacción. En particular en los últimos tramos de tubo que integran al reactor tubular, que es donde se alcanzan los valores de viscosidad más altos.



## Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Con el análisis de FTIR se identificaron los espectros correspondientes a los grupos funcionales que conforman al copolímero (ver Figura 35).

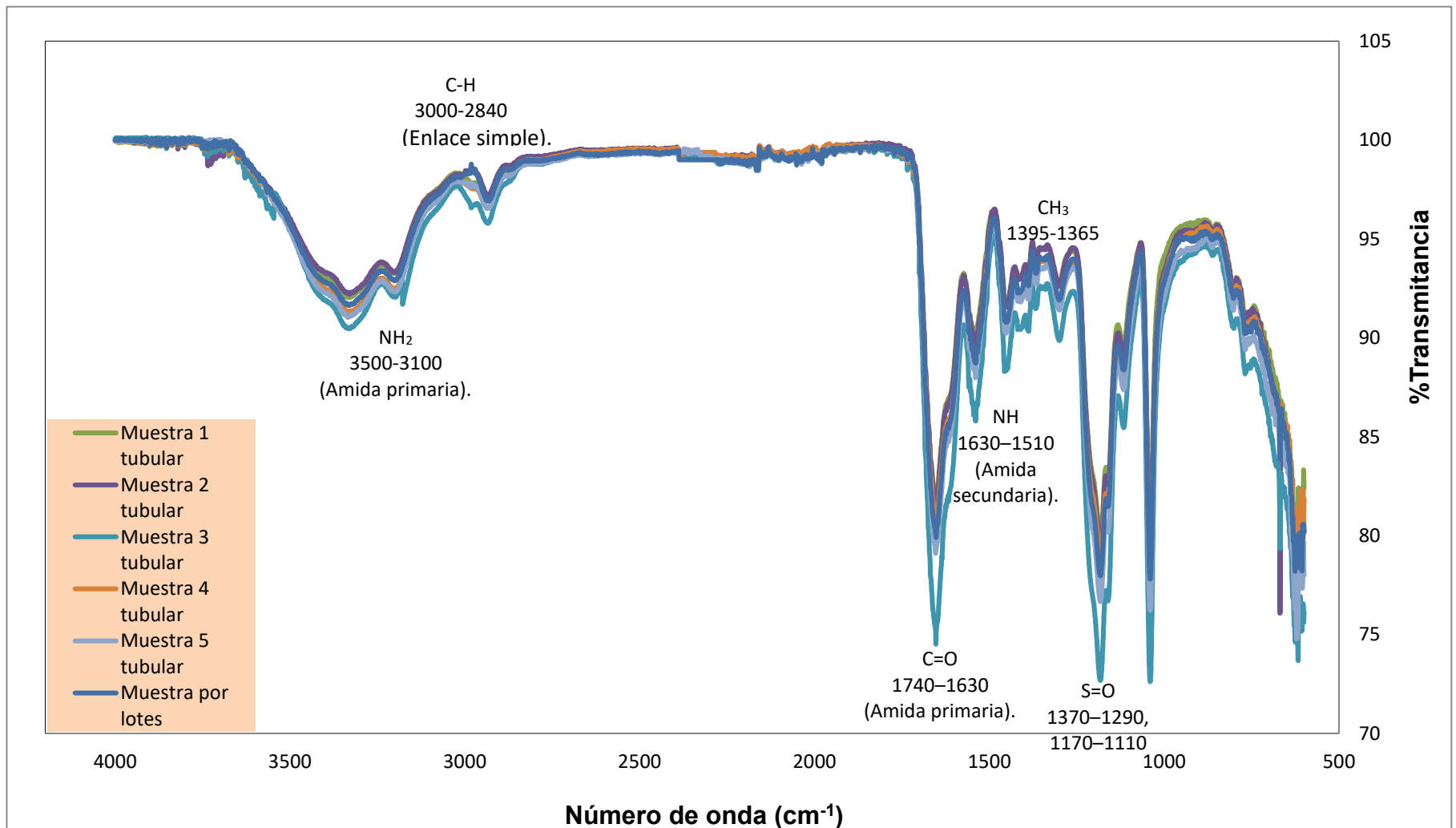


Figura 35. FTIR para las muestras de copolímero.

En la Figura 35 se identificaron los espectros de los principales grupos funcionales que integran al copolímero AAm-AMPSNa como la amida primaria en el intervalo de número de onda de 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ , el grupo carboxilo en 1630-1740  $\text{cm}^{-1}$  y el grupo sulfonato entre 1110-1170  $\text{cm}^{-1}$ .

En resumen, las seis muestras de copolímero analizadas generaron los mismos espectros dentro de los intervalos de número de onda publicados en la literatura (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009). Este resultado indica que la estructura química del copolímero no cambio significativamente a pesar del tipo de reactor donde se realizó la síntesis.

### Análisis Elemental

La Tabla 19 contiene los resultados del Análisis Elemental del copolímero; su composición de C, H, N y S, se asemeja en todas las muestras.

**Tabla 18.** Resultados de Análisis Elemental y f(AMPS).

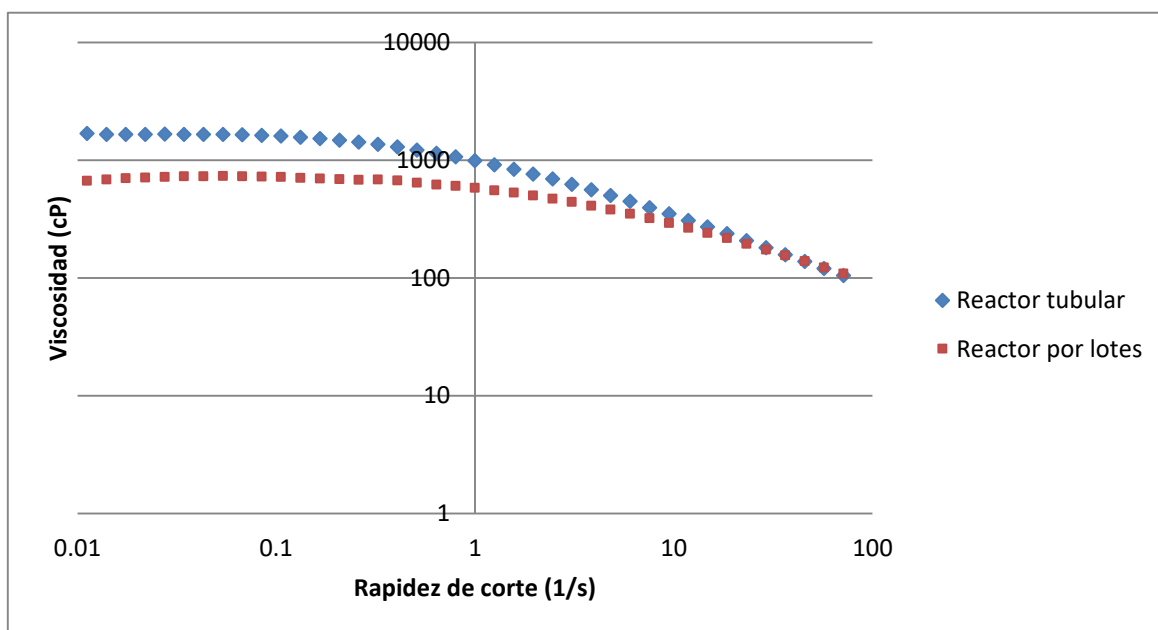
# Muestra	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	Azufre %	f(AMPSNa)
1 tubular	38.39	6.79	10.51	6.13	25.45%
2 tubular	37.1	6.575	10.18	6.16	26.40%
3 tubular	38.275	6.99	10.54	6.06	25.08%
4 tubular	37.82	6.86	10.34	7.03	29.65%
5 tubular	38.445	6.75	10.50	6.68	27.75%
Reactor por lotes	38.03	6.885	10.53	5.47	22.67%

La fracción del monómero AMPSNa de cada muestra del copolímero se presenta en la Tabla 19, esta fracción fue calculada a partir del porcentaje de N y S. La incorporación de AMPS en el copolímero sintetizado en el reactor tubular y por lotes

no presenta una tendencia, sin embargo, los valores son aproximados se encuentran en el intervalo de 22% al 30%. No obstante, la fracción de AMPSNa para el copolímero obtenido en el reactor por lotes es menor comparada con la obtenida en las muestras del tubular.

## Reología

Los resultados del barrido de viscosidad-rapidez de corte para el copolímero sintetizado en el reactor por lotes y tubular se presentan en la Figura 36.

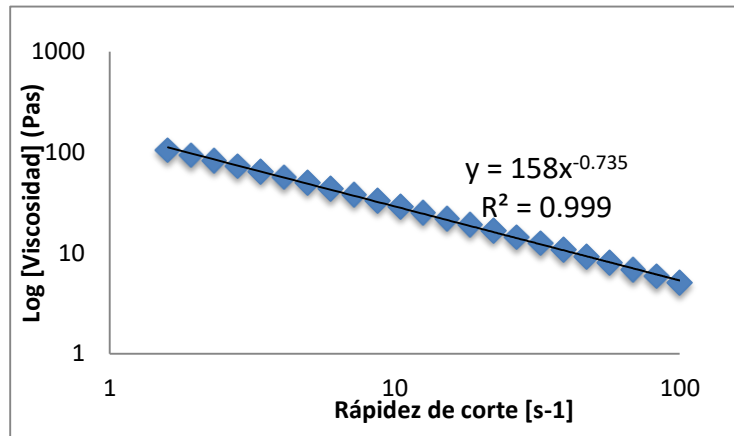


**Figura 36.** Barrido de viscosidad-rapidez de corte para AAm-AMPSNa a 30°C (la muestra fue diluida al 0.5% w/w).

Las dos curvas de viscosidad-rapidez de corte mostradas en la Figura 36 manifiestan una amplia transición entre su comportamiento newtoniano a no newtoniano, esto indica que se trata de un polímero polidisperso. La diferencia es que la viscosidad del copolímero sintetizado en el reactor tubular es mayor con valores pequeños de rapidez de corte, sin embargo, en valores superiores la viscosidad es prácticamente la misma para ambos copolímeros.

## Ley de potencia

Con los datos de viscosidad-rapidez de corte obtenidos del análisis de reología a 30°C del copolímero AAm-AMPSNa sintetizado en el reactor tubular, se definió el modelo de Ley de potencia que describe el comportamiento de su flujo (ver Figura 37).



**Figura 37.** Ajuste potencial.

La ecuación que resultó del ajuste potencial de los datos experimentales de viscosidad-rapidez de corte se adaptó a la Ecuación 1 que corresponde al modelo más simple que describe el comportamiento de la viscosidad no newtoniana en función de la rapidez de corte.

$$\eta = 158\dot{\gamma}^{-0.735} \quad \text{Ecuación 32}$$

A partir de la ecuación 32 se definió:

- El índice de flujo  $N$  a partir de la siguiente resta:

$$N - 1 = -0.735, \text{ por lo tanto } N = 0.265$$

El valor de  $N$  es menor a uno, este análisis comprueba que el fluido del copolímero es de tipo pseudoplástico o reo-fluidizante, es decir, que su viscosidad disminuye con el aumento de la rapidez de corte como se observa en la Figura 24 y 36.

- El coeficiente de consistencia  $m$  igual a  $158 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0.265}$ .

## CAPÍTULO V. Conclusiones

Se construyó un reactor tubular para la síntesis de un copolímero de AAm-AMPSNa *vía* radicales libres con las siguientes condiciones:

- Utilizando persulfato de amonio como iniciador.
- Temperatura de reacción de 60°C.
- Flujo volumétrico de 3.21 mL/min.
- Longitud de 30.65 m.
- Diámetro de 0.1397 cm.

Las ventajas observadas en la síntesis en el reactor tubular, respecto al de lotes, son las siguientes:

- Se reducen los gradientes de concentración de los reactivos en el sistema debido a la forma física y modo de operación del reactor tubular.
- Una producción continua del polímero.
- No hay límites en el volumen producido de polímero.
- Producto final con reproducibilidad en sus características.
- Facilidad en la operación y toma de muestra para control de calidad.
- Una mayor conversión.

En el desarrollo de este trabajo se obtuvo lo siguiente:

- Se logró validar el modelo reocinético con los datos publicados en la literatura.
- Se logró obtener el modelo cinético de la reacción a partir de síntesis realizadas a 50°C, 55°C y 60°C.
- La rapidez de corte que proporciona una población de mayor peso molecular es la de 200 s<sup>-1</sup>, con la geometría del reactor definida.
- En el reactor tubular, se logró una conversión del 70.77%, en un tiempo de residencia de 14.7 min. Esta condición está limitada por la presión de descarga de la bomba, una mayor presión de descarga permitiría aumentar la longitud del reactor, el tiempo de residencia y por lo tanto la conversión.
- Se diseñó y construyó el reactor tubular.

- Se desarrolló metodologías de operación del reactor para la síntesis del polímero:
  - M001: Preparación de mezcla reactiva (10% w/w monómero, 0.5% w/w APS).
  - M005: Método para la operación del reactor tubular.
- El ajuste de los datos de viscosidad-rapidez de corte en el modelo de Ley de potencia confirma la naturaleza reo-fluidizante del copolímero.
- Se caracterizó el polímero sintetizado con las siguientes técnicas analíticas:
  - Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Técnica que indicó que el polímero sintetizado en el reactor tubular contiene los mismos grupos funcionales que el sintetizado por lotes.
  - Análisis Elemental. Técnica que mostró que la incorporación de monómeros de AMPSNa fue mayor en el polímero sintetizado en el reactor tubular; sin embargo, el valor no difiere significativamente del copolímero sintetizado en el reactor por lotes.
  - La reología muestra el polímero sintetizado en el reactor tubular es de mayor peso molecular respecto al sintetizado por lotes.

## VI. Bibliografía

- Barnes, H., H., & Walters, K. (1989). *Introduction to Rheology*. Netherlands: Elsevier Science Publishers B. V.
- Beltrán Rico, M., & Marcilla Gomis, A. (2012). *Tecnología de Polímeros. Procesamiento y Propiedades*. España, Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante, Ingeniería Química.
- Billmeyer, JR., F. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. España : Reverté, S. A. .
- Bird, R. B. (2006). *Fenómenos de Transporte* (Segunda ed.). México: Limusa.
- Brandup, J., Immergut, E., & Grulke, E. (1997). *Polymer Handbook* (Fourth Edition ed.). John Wiley & Sons.
- Carberry, J. J. (2001). *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. United States of America: McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
- Cioffi, M., & et al. (2001). Instabilities in Free Radical Polymerization. *Departament of Chemical Engineering, University of Groningen Nijenborgh, 47*, 897-906.
- Cioffi, M., & et al. (2002). Rheokinetics of Linear Polymerization. *Chemical Engineering Science, 42*, 2383- 2392.
- CIT, C. (1994). Sumario. *Información Tecnológica, 5(5)*, 93.
- CNH, C. (2010). *Factores de Recuperación de Aceite y Gas en México*. México: SENER.
- Costa López, J., & et al. (1991). *Curso de Ingeniería Química. Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte*. España: Reverté, S.A.
- Darby, R. (2001). *Chemical Engineering Fluid Mechanics*. The United States of America: Marcel Dekker.
- Denbigh, K. G. (1947). Continuous Reactions Part II. The Kinetics of Steady State Polymerisation. . *Imperial Chemical Industries, Ltd., Butterwick Research Laboratories, 648-660*.
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. New York, the United States of America.: CRC Press.

- Fogler H., S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta ed.). México: PEARSON.
- Froment, G. F. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design*. (Third Edition ed.). The United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- García Colín, L., & Rodríguez Zepeda, R. (1995). *Líquidos Exóticos*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Gutiérrez, T. C., & Héctor, F. L. (2010). Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. *Problemas inversos, métodos de regularización y la función de distribución de energías de los electrones.*, 537. México.
- IMP, I. (2016). Petróleo Mexicano en el Mundo. *Industria Petrolera: Actualidad, Desarrollo y Proyectos*, 10.
- Instruments, T. (2015). *Rheology Theory and Applications*. Retrieved Mayo 20, 2016, from [tainstruments.com](http://tainstruments.com)
- J. Pasto, D., & R. Johnson, C. (2003). *Determinación de Estructuras Orgánicas*. España: Reverté.
- Kazantsev, O., & et. al. (2012). Copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate with acrylamide and acrylonitrile in water: an effect of conditions on the compositional heterogeneity. *J Polym Res*, 2-10.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (Segunda edición ed.). México: Reverté, S. A. .
- Macosko, C. W. (1993). *Rheology Principles, Measurements and Applications*. . EUA,: WILEY-VCH.
- Malikin, A., & Kulichikhin, S. (1996). *Rheokinetics, Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers*. Germany, pp. 326: WILEY-VCH,.
- Méndez Sánchez, A., Pérez Trejo, L., & Paniagua Mercado, A. (2010). Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette). *Lat. Am. J. Phys. Educ.* Vol. 4, No. 1, Jan. PP. 237-245. *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, 4(1), 237-245.
- Meyer, T., & Keurentjes, J. (2005). *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



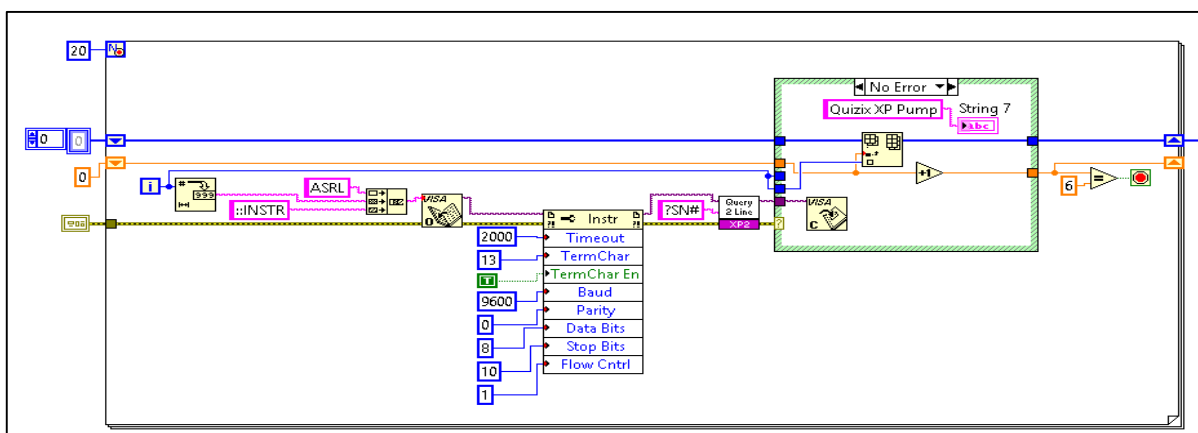
- Moreno Botella , R. (2005). *Reología de Suspensiones Cerámicas*. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. (Fourth Edition ed.). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Olivares, A. P. (2000). *Introducción a la Ingeniería Química (Balances de Masa y Energía)*. México: Universidad Iberoamericana .
- Painter, P. C., & Coleman, M. M. (1996). *Fundamentos de Ciencia de Polímeros*. . Estados Unidos de América: Technomic Publishing Company, Inc. .
- Peng, B., Peng, S., Long, B., Miao, Y., & Guo, W.-Y. (2010). Properties of High-Temperature-Resistant Drilling Fluids Incorporating Acrylamide/(Acrylic Acid)/(2-Acrylamido- 2-Methyl-1-Propane Sulfonic Acid) Terpolymer and Aluminum Citrate as Filtration Control Agents. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 84-89.
- PetroQuiMex. (2011). Retrieved Febrero 1, 2015, from Recuperación Mejorada de Petróleo: <http://petroquimex.com/010210/articulos/11.pdf>
- Pineda Torres , G. (2015). *Estudio de la calidad de mezclado en un reactor por lotes para la síntesis de un copolímero Acrilamida-NaAMPS*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Planeta, M. (2015). *Plastics Technology México*. Retrieved Junio 18, 2016, from Hoy, la coextrusión de película soplada requiere una mejor comprensión de la reología de la resina y del diseño del dado.: <http://www.pt-mexico.com/articulo/hoy-la-coextrusion-de-pelcula-soplada-requiere-una-mejor-comprension-de-la-reologia-de-la-resina-y-del-diseo-del-dado>
- Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data*. Berlin: Springer.
- Ramírez N., J. (2006). *Introducción a la Reología de los Alimentos*. Cali-Colombia: ReCiTeIA.
- Sabhapondit, A., Borthakur, A., & Haque, I. (2003). Water Soluble Acrylamidomethyl Propane Sulfonate (AMPS) Copolymer as an Enhanced Oil Recovery Chemical. *Energy & Fuels*, 683-688.
- Seymour , R., & Carraher, Jr, C. (2002). *Introducción a la Química de los Polímeros*. España: Reverté, S.A.

- Travas Sejdic, J., & Easteal, A. (1999). Study of Free-Radical Copolymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane Sulphonic Acid. *The University of Auckland, Department of Chemistry*, 620.
- ULA, U. (n.d.). *Introducción a la Reología*. Retrieved septiembre 30, 2015, from [http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/mabel/materias/sistemdispersos/Cap2.2\\_IntroReologia.pdf](http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/mabel/materias/sistemdispersos/Cap2.2_IntroReologia.pdf)
- Vargas R., Y., & Obaya V., A. (2005). *Cálculo de Parámetros de Rapidez en Cinética Química y Enzimática. Capítulo Cuatro, Métodos de Determinación de Orden de Reacción*. México: UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- Wever, D., Picchioni, F., & Broekhuis, A. (2011). Polymers for enhanced oil-recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36, 1558–1628.

## VII. Apéndice

### I. Programa “Para pruebas en PFR”

Programa de adquisición de datos: “Para pruebas en PFR (en LabVIEW)”, el programa fue desarrollado por el estudiante de Ingeniería Química Facultad de Química-UNAM Miguel Ángel Dorantes Palomares en LabView 2015, el programa fue el medio para hacer la conexión entre la computadora, la bomba y el reactor tubular a través de los puertos COM USB-RS232 de los indicadores de Presión. La aplicación consistió en programar de manera lógica y funcional en Labview, funciones y sub funciones para el manejo de arreglos con contadores, como en el siguiente bloque.



**Figura 38.** Uso de contador (“for”) para la búsqueda de la bomba dentro de los puertos de la computadora.

Estos bloques cumplen con una función específica, como lo es la comunicación con la bomba para poder obtener el flujo que está inyectando, así como para monitorear la presión.