



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS  
ASOCIATIVOS VÍA EMULSIÓN INVERSA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**FERNANDO SILVERIO SANTOS**



**CD. MX.**

**2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado**

**VOCAL:**                           **Profesor: Dr. Francisco López Serrano Ramos**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Dr. Simón López Ramírez**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: Dr. Bernardo Carreón Calderón**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Dr. José Esteban López Aguilar**

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

**UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA. LABORATORIOS  
114-116. EDIFICIO F2, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

### **ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ**

\_\_\_\_\_

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

**I.Q GERARDO MARIANO PINEDA TORRES**

\_\_\_\_\_

### **SUSTENTANTE:**

**FERNANDO SILVERIO SANTOS**

\_\_\_\_\_

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Química, por permitir mi formación como parte de los profesionistas que han brindado a la sociedad. Por sus espacios y todo lo que conlleva estar en la mejor Universidad de México.

A todos mis profesores, por el conocimiento transmitido, pero sobre todo a aquellos que me dejaron enseñanzas más allá de sus cátedras en el aula.

Al proyecto del Fondo de Hidrocarburos SENER-CONACYT No. 0185183 y a la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP) por brindarme las herramientas para el desarrollo de este trabajo.

Al H. Jurado, por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo, además de las observaciones realizadas, al Maestro Marco Antonio Uresti Maldonado y al Doctor Francisco López-Serrano Ramos.

Al Dr. Simón López Ramírez por su asesoría, tiempo y comentarios brindados durante la elaboración de este trabajo. Así como por la confianza y el apoyo obtenidos durante estos años

Al Ingeniero Gerardo Mariano Pineda Torres por su valioso apoyo, asesoría y guía durante el desarrollo experimental de esta tesis.

Al Ingeniero Luis Antonio Cervantes Montejano por la revisión del trabajo escrito.

**ÍNDICE GENERAL**

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS .....	III
ÍNDICE DE TABLAS .....	VI
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
I.1. RESUMEN.....	1
I.2. JUSTIFICACIÓN.....	2
I.3. OBJETIVO GENERAL.....	5
I.3.1. OBJETIVOS PARTICULARES .....	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	6
II.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	6
II.2. POLÍMEROS .....	11
II.2.1. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS.....	11
II.2.2. POLIMERIZACIÓN POR INICIACIÓN RADICALARIA.....	14
II.3. POLÍMEROS ASOCIATIVOS .....	18
II.4. TÉCNICAS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN .....	20
II.5. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN .....	24
II.6. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN INVERSA.....	27
II.7. EMULSIÓN.....	28
II.7.1. MICROEMULSIÓN.....	29
II.7.2. NANOEMULSIÓN .....	31
II.8. ESTABILIDAD DE EMULSIONES.....	34
II.9. TENSOACTIVO .....	38
II.10. APLICACIÓN DE POLÍMEROS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO.....	40
II.11. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.....	43
II.11.1. PESO MOLECULAR.....	43



II.11.2. REOLOGÍA.....	46
II.11.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	47
II.11.4. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	48
II.11.5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	48
II.11.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	49
II.11.7. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	49
<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
III.1. REACTIVOS Y MATERIAL.....	51
III.2. RUTA EXPERIMENTAL.....	54
III.2.1. PROPUESTA DE PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA LA SÍNTESIS VÍA EMULSIÓN INVERSA.....	57
III.2.2. SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PAAM.....	60
III.2.3. DISEÑO DE PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.....	61
III. 2.3.1. ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	61
III. 2.3.2. TIPO DE EMULSIÓN.....	68
III.2.3.3. ESTABILIDAD DEL LÁTEX.....	71
III.2.4. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	79
III.2.5. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS.....	80
III.2.6. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.....	82
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....</b>	<b>83</b>
IV. 1. DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.....	84
IV. 1.1. SÍNTESIS DE PAAM Y EVALUACIÓN DE LA MED_001.....	84
IV. 1.2. ESTABILIDAD Y TIPO DE EMULSIÓN DURANTE EL LA SÍNTESIS.....	86
IV. 1.3. ESTABILIDAD DEL LÁTEX.....	91
IV. 2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	99
IV. 2.1. SÍNTESIS DE PAAM.....	99
IV. 2.2. SÍNTESIS DE UN TERPOLÍMERO.....	101
IV. 3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS.....	105
IV. 3. 1. REPRODUCIBILIDAD ENTRE LOTES DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS.....	107
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>114</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>119</b>
ANEXO A. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.....	119
ANEXO B. FIGURAS ADICIONALES.....	122
ANEXO C. HOJAS DE SEGURIDAD.....	134



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Histórico de producción anual promedio de aceite en Miles de barriles diarios. (datos CNH, 2018)	2
Figura 2 Comportamiento reológico de un polímero asociativo y un terpolímero, ambos base acrilamida, en agua destilada y en una disolución de NaCl [1M].	4
Figura 3. Representación desarrollada de polímero (Poliacrilamida).	11
Figura 4. Polímeros por condensación (izq.) y adición (der.).	12
Figura 5. Copolímeros (a) aleatorios, (b) alternados, (c) en bloque y (d) de injerto (López-Serrano, 2015)	13
Figura 6. Ruptura homolítica del peróxido de benzoílo	15
Figura 7. Polimerización en emulsión (Pérez et.al.2013)	22
Figura 8. Partículas presentes en la polimerización en emulsión (Ortiz-Landeros, 2010)	24
Figura 9. Intervalos en la polimerización en emulsión. (Anderson, 2003)	26
Figura 10. Tipos de emulsiones.	28
Figura 11. Representación de microemulsiones y nanoemulsiones fabricadas a partir de aceite, agua y surfactante.	32
Figura 12. Diferencia de energías libres para desestabilización de una nanoemulsión.	33
Figura 13. Estabilidad de emulsiones. Emulsión termodinámicamente inestable por distribución de tamaño de gotas (izq.), emulsión termodinámicamente estable (der.)	36
Figura 14. Mecanismos de inestabilidad de emulsiones.	36
Figura 15. Representación de un tensoactivo (lauril éter sulfato)	38
Figura 16. Estructura general de los diferentes tipos de surfactantes.	39
Figura 17. Diagrama Tensión Superficial-Concentración para determinar CMC de tensoactivo.	40
Figura 18. Mecanismos de Recuperación de aceite (Adaptada, Lake.1992)	41
Figura 19. Inyección de polímeros (Adaptada CNH, Bailey.1984)	42
Figura 20. Viscosímetro de Oswald, para medición de viscosidad intrínseca	43
Figura 21. Columna de GPC, rellena por un polímero reticulado y rellena por el disolvente.	44
Figura 22. Distribución de pesos moleculares en una muestra típica de polímero. (Wei-Fang Su, 2013)	45
Figura 23. Clasificación de fluidos, en función del esfuerzo de corte y viscosidad.	47
Figura 24. Termograma DSC (Línea punteada) y TGA (Línea continua)	50
Figura 25. Ruta de desarrollo del procedimiento experimental	56



Figura 26. Propuesta para la síntesis de polímeros <i>vía</i> emulsión inversa (MED_001)	57
Figura 27. Equipo MultiScan MS20, utilizado para las pruebas de estabilidad de fases.	65
Figura 28. Estabilidad de fases (MEP_01)	66
Figura 29. Tipo de emulsión. (MEP_02)	69
Figura 30. Dispensador IKA, utilizado para las pruebas de estabilidad de látex.	71
Figura 31. Estabilidad mecánica (MEP_03).	72
Figura 32. Síntesis de polímeros asociativos <i>vía</i> emulsión inversa (MED_002)	74
Figura 33. Ruta de desarrollo del procedimiento experimental	78
Figura 34. Coeficiente de distribución de los monómeros hidrofóbicos disponibles en el inventario interno.	80
Figura 35. Configuración utilizada del reactor Atlas, tipo batch.	81
Figura 36. Producto de la primera síntesis.	85
Figura 37. Conductimetría de la emulsión inicial, durante el proceso de calentamiento.	86
Figura 38. BackScattering de las emulsiones más estables, para cada uno de los tensoactivos	88
Figura 39. Conductividad de las emulsiones realizadas con diferentes tensoactivos.	89
Figura 40. Conductividad de la emulsión formada con Span 80, en un proceso de calentamiento-enfriamiento	90
Figura 41. Ruta de síntesis del polímero asociativo.	92
Figura 42. Cambio de coloración de la emulsión. Al inicio (izq.) y al final (der.) de la reacción	92
Figura 43. Comportamiento reológico de los polímeros en disolución acuosa al 0.5%w, realizado a 30°C.	93
Figura 44. Comportamiento reológico de los polímeros en una disolución NaCl 1M al 0.5%w, realizado a 30°C.	93
Figura 45. Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de benzoílo.	97
Figura 46. Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de dicumilo.	97
Figura 47. Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de terbutilo.	98
Figura 48. Apariencia del látex obtenido de la síntesis de poliacrilamida <i>vía</i> emulsión inversa, de acuerdo con la MED_002	100
Figura 49. Comparativo del comportamiento de la PAAm sintetizada y una muestra de PAAm comercial.	100
Figura 50. Seguimiento de la estabilidad por BackScattering de la emulsión (izq.) y del látex (der.).	101
Figura 51. Seguimiento de la estabilidad por Transmission de la emulsión (izq.) y del látex (der.).	102



Figura 52. Látex resultante de las síntesis del terpolímero. Primera síntesis (izq.) y segunda síntesis (der.)	103
Figura 53. Comportamiento reológico un terpolímero obtenido por dos diferentes técnicas de polimerización.	104
Figura 54. Comportamiento reológico de los terpolímeros obtenidos <i>vía</i> emulsión inversa mediante la metodología desarrollada.	104
Figura 55. Látex resultante de la polimerización	105
Figura 56. Comportamiento reológico de la emulsión y el látex.	106
Figura 57. Comparación del comportamiento reológico de ambos polímeros.	107
Figura 58. Fórmula empírica de los polímeros asociativos a partir de su composición porcentual.	110
Figura 59. Estructura esperada de los polímeros asociativos obtenidos.	110
Figura 60. Análisis Calorimétrico (TGA/DSC) del PA1	111
Figura 61. Análisis Calorimétrico (TGA/DSC) del PA2	111
Figura 62. Cromatograma típico obtenido de la medición de la distribución de pesos moleculares.	113

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1. Relaciones de reactivos utilizados en polimerización en emulsión inversa reportados en la literatura. _____	9
Tabla 2. Relaciones de reactivos utilizados en polimerización en micro/mini-emulsión inversa _____	10
Tabla 3. Diferencias entre polimerización por etapas y en cadena. _____	14
Tabla 4. Vida media de iniciadores _____	17
Tabla 5. Constante de descomposición de algunos iniciadores, en benceno. ____	17
Tabla 6. Técnicas de Polimerización _____	23
Tabla 7. Escala de Griffin _____	29
Tabla 8. Parámetros para una macroemulsión, microemulsión y nanoemulsión. _	34
Tabla 9. Mecanismos de “envejecimiento” de una emulsión. _____	37
Tabla 10. Material _____	51
Tabla 11. Reactivos _____	51
Tabla 12. Equipos e instrumentos _____	53
Tabla 13. Concentración de los reactivos utilizada en la síntesis de acrilamida, de acuerdo con la med_001. _____	60
Tabla 14. Lista de tensoactivos disponibles para la prueba de estabilidad. _____	62
Tabla 15. Matriz de experimentos para las prueba de estabilidad. _____	63
Tabla 16. Disolventes disponibles en inventario. _____	64
Tabla 17. Matriz de experimentos para la estabilidad de la emulsión. _____	72
Tabla 18. Iniciadores térmicos disponibles. _____	77
Tabla 19. Matriz de experimentos para la prueba de estabilidad. _____	87
Tabla 20. Condiciones de estabilidad de la emulsión, para cada tensoactivo ____	88
Tabla 21. Reactivos síntesis polímeros asociativos _____	91
Tabla 22. Comparativo del comportamiento de la viscosidad de los polímeros sintetizados _____	94
Tabla 23. Estabilidad Mecánica _____	96
Tabla 24. Reactivos síntesis de poliacrilamida _____	99
Tabla 25. Comparativo del comportamiento reológico de los polímeros sintetizados _____	107
Tabla 26. Grupos funcionales observados para el PA1 _____	108
Tabla 27. Grupos funcionales observados para el PA2 _____	108
Tabla 28. Análisis elemental para la muestra del PA1 _____	109
Tabla 29. Análisis elemental para la muestra del PA2 _____	109
Tabla 31. Distribución de pesos moleculares de los polímeros. _____	113



## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Iniciación:.....	14
Ecuación 2. Propagación: .....	14
Ecuación 3. Terminación (combinación/desproporción):.....	14
Ecuación 4. Velocidad de desaparición.....	16
Ecuación 5. Concentración de iniciador .....	16
Ecuación 6. Constante de desaparición. ....	16
Ecuación 7. Tiempo de vida medio. ....	16
Ecuación 8. Peso molecular promedio numérico. ....	44
Ecuación 9. Peso molecular promedio en peso. ....	45
Ecuación 10. Peso molecular promedio viscoso .....	45
Ecuación 11. Polidispersidad. ....	45
Ecuación 12. Conversión .....	120



## LISTA DE ABREVIATURAS.

<b>%w</b>	<i>Por ciento peso</i>
<b>AAm</b>	<i>2-propenamida (monómero)</i>
<b>AD</b>	<i>Agua Desionizada</i>
<b>AMPSNa</b>	<i>2-acrilamido-2-metil-propano sulfonato de sodio (monómero)</i>
<b>FA</b>	<i>Fase acuosa</i>
<b>FO</b>	<i>Fase orgánica</i>
<b>G</b>	<i>gramos</i>
<b>MED</b>	<i>Método Experimental Desarrollado</i>
<b>MEP</b>	<i>Método Experimental de Prueba</i>
<b>NNDMA</b>	<i>N'N-Dimetilacrilamida (monómero)</i>
<b>PA</b>	<i>Polímero Asociativo</i>
<b>PBo</b>	<i>Peróxido de benzoílo (iniciador)</i>
<b>PDC</b>	<i>Peróxido de dicumilo (iniciador)</i>
<b>PTB</b>	<i>Peróxido de terbutilo (iniciador)</i>
<b>S80</b>	<i>Span 80 (surfactante)</i>
<b>T85</b>	<i>Tween 85 (surfactante)</i>
<b>TP</b>	<i>Terpolímero</i>
<b>VP</b>	<i>1-vinil-2-pirrolidona (monómero)</i>



## Capítulo I. INTRODUCCIÓN

### I.1. RESUMEN

En este trabajo se desarrolló una metodología para la síntesis de polímeros del tipo asociativos, base acrilamida. La síntesis de éstos se realizó a través de una emulsión inversa, la cual cumple con las características de ser estable antes, durante y después del proceso de polimerización, además de presentar una conversión óptima al finalizar la polimerización.

La estructura de la metodología se dividió en 5 etapas principales: *la estabilidad de la emulsión durante todo el proceso de síntesis, el desarrollo de la metodología de síntesis, la validación de la metodología desarrollada y la caracterización de los polímeros asociativos resultantes.*

La metodología de síntesis que se presenta en este trabajo se desarrolló mediante una matriz de experimentos, con la cual se analizó el efecto de modificar factores como el tipo de disolvente orgánico, la relación de fases, así como del tipo y concentración del surfactante no iónico e iniciador térmico utilizados.

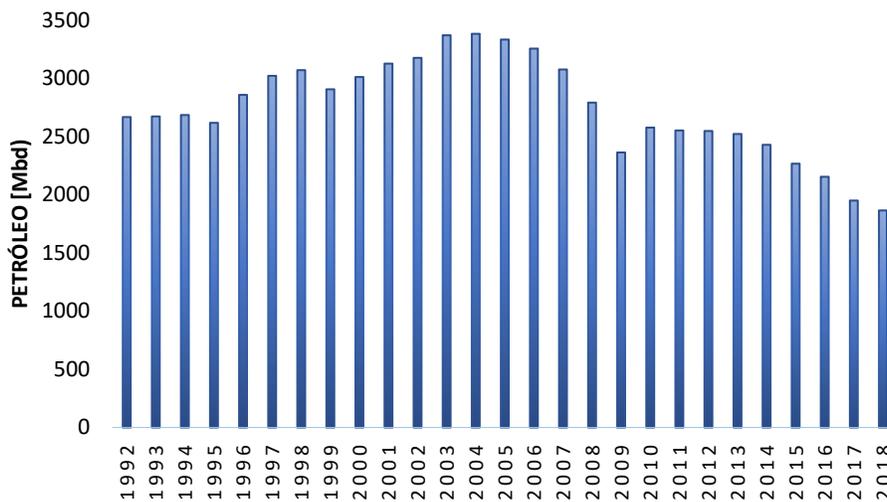
Durante el desarrollo de esta metodología se determinó el tipo de emulsión y la estabilidad de fases de ésta utilizando *Trioleato de polioxietilensorbitan* (Tween 85), *Monooleato de sorbitán* (Span 80) y Biosoft N25-3 como surfactantes no iónicos, así como n-decano y o-xileno como disolventes orgánicos. Para la estabilidad del látex y cuantificar la conversión obtenida, se realizaron síntesis con peróxido de benzoílo, peróxido de terbutilo y peróxido de dicumilo como iniciadores térmicos.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas, con el objetivo de evaluar su potencial aplicación a los procesos de recuperación mejorada (EOR) y asegurar su reproducibilidad para un posible escalamiento. Las pruebas realizadas fueron *comportamiento reológico, espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis elemental, distribución de pesos moleculares por cromatografía de permeación de gel (CPG), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC).*



## I.2. JUSTIFICACIÓN

La Industria Petrolera en México se ha visto afectada en años recientes por la declinación pronunciada en la producción de petróleo, pasando de un máximo histórico de producción promedio de 3.38 millones de barriles de petróleo diarios en 2004, a 1.95 millones de barriles de petróleo diarios en el año 2017 (CNH, 2018). Esta declinación se ha debido principalmente al desplome en la producción de los principales yacimientos en el sureste del país. Esta situación queda de manifiesto en la figura 1.



**Figura 1.** *Histórico de producción anual promedio de aceite en Miles de barriles diarios. (datos CNH, 2018)*

Dicha problemática hace necesaria la exploración de nuevos procesos que permitan incrementar la recuperación de petróleo buscando vencer los factores que hacen adverso el desplazamiento eficiente de aceite remanente en campos maduros.

Uno de estos mecanismos de recuperación mejorada de aceite (EOR, por sus siglas en inglés) es la inyección de polímeros, la cual es utilizada bajo ciertas condiciones de yacimiento, con el objetivo de disminuir la movilidad del agua de inyección dando como resultado un aumento en la recuperación de aceite.



Los principales yacimientos mexicanos son del tipo carbonatado, heterogéneo y fracturado, además de ser de alta salinidad y alta temperatura; por ello a pesar de contener un alto porcentaje de aceite remanente estas características hacen difícil su extracción mediante métodos convencionales.

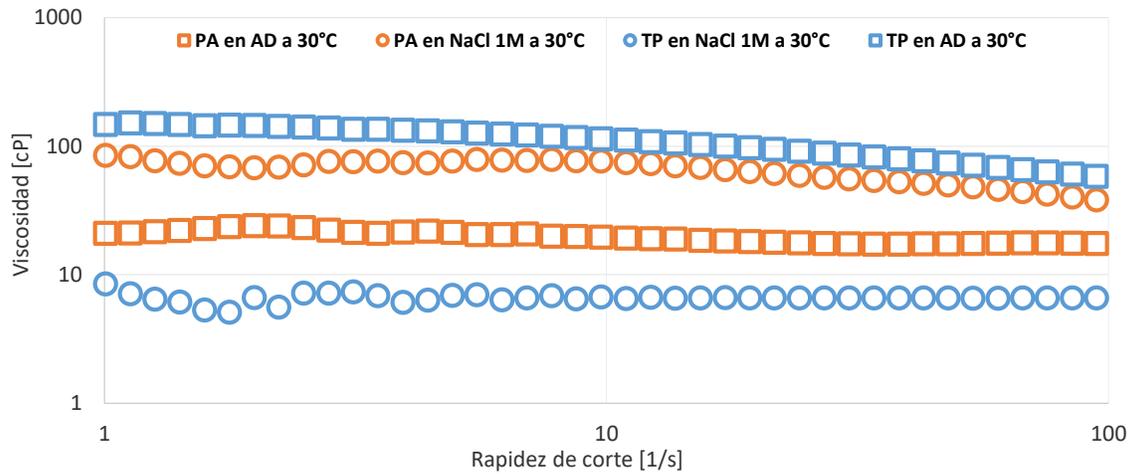
Los polímeros hidrófobamente modificados (HMP, por sus siglas en inglés), o polímeros asociativos, son macromoléculas orgánicas compuestas por un esqueleto hidrófilo y grupos hidrófobos repartidos a ambos extremos de la cadena principal o a lo largo del esqueleto. Los grupos funcionales (hidrofóbicos) en dichos polímeros poseen la característica de ser menos sensibles a la salinidad, por ello son una alternativa al uso de polímeros convencionales como la poliacrilamida, la cual en presencia de cationes divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  y a una temperatura superior a  $90^{\circ}\text{C}$  la hidrólisis, la degradación y la precipitación reducen drásticamente la viscosidad del fluido desplazante.

Este comportamiento en un medio salino se muestra en la figura 2, en el cual un terpolímero base acrilamida disminuye su viscosidad en presencia de iones  $\text{Na}^{+}$  mientras que la de un polímero asociativo aumenta en contacto con el mismo ion.

Son varias las ventajas que presentan los polímeros asociativos respecto a sus homólogos sin modificar, entre ellas destaca la posibilidad de usar una menor concentración para alcanzar los mismos niveles de viscosidad de los homopolímeros convencionales.



Estas características de los polímeros asociativos hacen atractiva su implementación en yacimientos maduros como los existentes en México, donde el tipo de roca y las condiciones de temperatura y dureza reducen la eficiencia de los polímeros convencionales utilizados actualmente.



**Figura 2** Comportamiento reológico de un polímero asociativo y un terpolímero, ambos base acrilamida, en agua destilada y en una disolución de NaCl [1M].



Con base en lo anterior se han establecido los siguientes objetivos.

### **I.3. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar una metodología para la síntesis de nuevos polímeros del tipo asociativo, base acrilamida, con potencial aplicación a los procesos de recuperación mejorada.

#### **I.3.1. OBJETIVOS PARTICULARES**

- Establecer las condiciones de estabilidad para la emulsión inversa, en la que se lleva a cabo la síntesis, antes y después de la etapa de polimerización. Evaluando las variables determinantes en la estabilidad de ésta.
- Validar la metodología mediante la reproducibilidad entre lotes de polímeros asociativos, mediante su caracterización analítica, y la síntesis de un terpolímero en uso dentro del laboratorio.



## Capítulo II. MARCO TEÓRICO

### II.1. Revisión Bibliográfica

En el primer estudio de polimerización en emulsión inversa, Vanderhoff, J.W *et. al.* polimerizaron una solución acuosa de p-vinilbencensulfonato de sodio, al 20%w, emulsionada en una relación volumétrica de 30/70, en o-xileno, utilizando Span 60 (monoesterato de sorbitán) como emulsificante, como iniciadores se utilizó peróxido de benzoílo y persulfato de potasio, en un rango de temperaturas de 40-70 °C.

Un estudio posterior de este proceso utilizó acrilamida como monómero, tolueno como fase continua, Sentmid-5 (amida de ácido esteárico polioxietilado) como emulsificante y persulfato de potasio como iniciador.

El grupo de Lehigh reportó un estudio sistemático del uso de acrilamida (al 31.2% w) emulsionada, en una relación volumétrica 47/53 en o-xileno, utilizando como emulsificante Tetronic 1102 (HLB 6.0) en un rango de 2.5-12.5 %w y peróxido de benzoílo (0.01-0.04 %w) como iniciador, a una temperatura de 60°C.

Martínez Herrera desarrolló una serie de experimentos utilizando acrilamida al 31.2%w, buscando el sistema de reacción más adecuado para el modelo cinético propuesto, al estudiar el efecto de modificar condiciones como la concentración de una mezcla de tensoactivos, la relación volumétrica (FO/FA), la concentración del iniciador y la temperatura de reacción. Encontrando que las condiciones de reacción que se ajustan mejor al modelo *Smith-Ewart* son aquellas en las que se utiliza una mezcla de tensoactivos con  $HLB_{MIX}$  de 6, a una concentración de 8.5%, de Tween 60 y Tween 80 (relación 7:1); una relación de fases de [65/35], una concentración de 2-2'-azobis(isobutironitrilo) del 0.1% y operando su reactor a una temperatura de 55°C.



Muñoz Hernández, *et. al* estudiaron la influencia de la naturaleza del sistema tensioactivo, la concentración del monómero y la naturaleza de la fase oleosa en la obtención de microemulsiones inversas de acrilamida. Encontrando un valor mínimo en el porcentaje de sistema tensoactivo utilizado cuando se usan mezclas de hidrocarburos, siempre que el número medio de átomos de carbono de la mezcla se aproxime al de la cadena hidrocarbonada del sistema tensoactivo.

Harrington, Gelman y Vaynberg desarrollaron en su trabajo la determinación de la inversión de los productos poliméricos obtenidos por emulsión inversa, mediante el uso de diversos sistemas de tensoactivos. Para ello se realizaron dos diferentes sistemas de reacción:

- En el primero se realizó la síntesis utilizando como monómeros acrilamida y ácido acrílico, como fase orgánica un aceite base parafina Exxol D80, como emulsificantes los tensoactivos Atlas G946 y Hypermer B246SF, iniciando la reacción con Azoisobutironitrilo (AIBN) al 6 %w.
- En el segundo sistema se utilizó como monómeros acrilamida y ácido estiren sulfónico, como fase orgánica Exscaid 110, como emulsificantes Cirrasol G-1086 y Span 80 y como iniciador Azoisobutironitrilo (AIBN) al 9 %w.

Ambos sistemas de emulsión resultaron difíciles de invertir siendo necesario el uso de mezclas de agentes tensoactivos rompedores de emulsión, los cuales tuvieron una mejor eficiencia en comparación con el uso de agentes individuales. En las pruebas realizadas se observan mejoras significativas en el tiempo de inversión, y con conductividad en valores de aproximadamente la mitad del valor de equilibrio.



Peñaranda, Grande y Zoluaga realizaron la síntesis de tres copolímeros de ácido alilmalónico (AAM) y acrilamida (AAM) mediante polimerización por emulsión inversa, con aplicación para la purificación del agua, como ayudantes de floculación y coagulación en muestras del río Meléndez, mediante pruebas de jarras. La síntesis del copolímero se realizó *vía* redox, utilizando la pareja persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) /bisulfito de sodio ( $NaHSO_3$ ). La fase orgánica utilizada fue hexano y como tensoactivo se utilizó dodecil sulfato de sodio. La relación de monómeros (AAM/AAM) utilizadas en cada síntesis fueron 90/10, 80/20 y 70/30. Como resultado de las pruebas en las que fueron utilizado estos reactivos, se comprobó que los copolímeros de ácido alilmalónico y acrilamida actúan mejor como ayudantes de floculación, dado que reducen la dosis óptima de coagulante primario hasta en un 50% sin afectar de manera considerable el resultado de coagulación

García Uriostegui, *et. al.*, desarrollaron una formulación para la polimerización por radicales libres de un terpolímero base acrilamida obtenido *vía* emulsión inversa, para su aplicación en procesos de recuperación mejorada de aceite en condiciones de alta temperatura y presión. Para ello utilizaron 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio (AMPSNa) y 1-vinil-2-pirrolidona (VP) como comonómeros; n-decano como fase orgánica, Tween 85 como tensoactivo soluble en la fase orgánica, Persulfato de amonio y peróxido de dicumilo como iniciadores en la fase acuosa y orgánica, respectivamente. Mediante modificaciones en la formulación cambiando el tipo y concentración de tensoactivo e iniciador, relación molar de monómeros, relación volumétrica de fases y temperatura obtuvieron una formulación óptima que mostro el mejor comportamiento en la formación de gel *in situ* y como agente de control de viscosidad a condiciones de yacimiento, en comparación con polímeros comerciales.

En la Tabla 1 se muestran, a modo de resumen, los diversos sistemas utilizados en el estudio de la polimerización de acrilamida por emulsión inversa documentados durante la revisión bibliográfica del trabajo de varios autores.



TABLA 1. RELACIONES DE REACTIVOS UTILIZADOS EN POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN INVERSA REPORTADOS EN LA LITERATURA.

FASE ORGÁNICA	EMULSIFICANTE	INICIADOR	REFERENCIA
o-Xileno	Span 60	Peróxido de benzoílo Persulfato de potasio	Vanderhoff J.W. <i>et. al.</i> Journal of Dispers. Sci. Technol.5, (1984)
1,4-dioxano	DSD	4-4' – azobis (ácido 4- cianovalerico)	Rico-Valverde, J.C., <i>et. al.</i> Polymer Bulletin 62, (2009)
Tolueno	Span 60 Tween 60	2-2'-azobis(isobutironitrilo)	Martínez Herrera, J.I. (1990), UNAM.
Isopar-M	Hypermer B239 Span 80	2-2'-azobis(isobutironitrilo)	Hernandez Barajas, J. Hunkeler, D.J. Polymer, 38, (1997)
Hexano	Dodecil sulfato de sodio	Persulfato de potasio // bisulfito de sodio	Peñaranda, J. <i>et. al.</i> Revista de Ciencias. Universidad del Valle. (2011)
n-decano	Tween 85	Persulfato de amonio	García-Uriostegui <i>et. al.</i> (2017)

Mientras que en la Tabla 2 se muestran los diversos sistemas utilizados en el estudio de la polimerización de acrilamida por microemulsión o nanoemulsión inversa documentados durante la revisión bibliográfica del trabajo de varios autores.



TABLA 2. RELACIONES DE REACTIVOS UTILIZADOS EN POLIMERIZACIÓN EN MICRO/MINI-EMULSIÓN INVERSA

FASE ORGÁNICA	EMULSIFICANTE	INICIADOR	REFERENCIA
Ciclohexano	Tween 85	Persulfato de amonio 2,2' azobis(2metilpropionitrilo)	Capek, I. Polymer Journal, 36, (2004)
Rolling M-245	Arlacel 83 Atlas-G-1086	NE	Muñoz Hernández M. <i>et. al.</i> Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente. (2005)
Base Parafínica Baja (BPM)	Hexaoleato de polioxietileno Sesquioleato de sorbitán	Hidroperóxido de t-butilo	Neff Roger E., Ryles Roderick G. (1991)

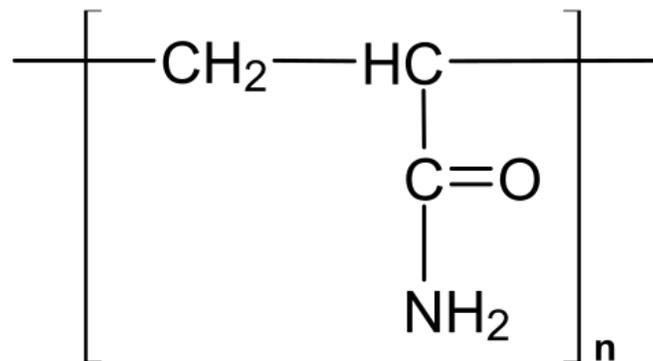


## II.2. Polímeros

La palabra **polímero** deriva del griego clásico “*poli*”, que significa “muchos”, y “*meros*”, cuyo significado es “partes”.

Así, los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas, generalmente de carbono, unidas por enlaces covalentes (Marvel, 1962).

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros presentan estructuras mucho más complejas.

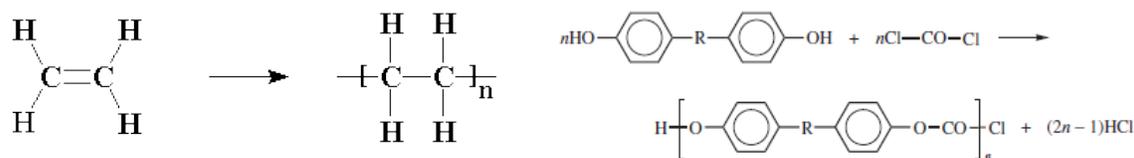


**Figura 3.** Representación desarrollada de polímero (Poliacrilamida).

### II.2.1. Clasificación de polímeros

Una molécula de polímero está formada por la unión, mediante enlaces covalentes, de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. Esta transformación monómero-polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización (Areizaga, 2002).

Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por Wallace H. Carothers, en 1929, como polimerización por **condensación** y **adición**. En el primer tipo, la unidad química repetitiva del polímero tiene una fórmula molecular diferente de la de los monómeros de origen, tras la eliminación o *condensación* de ciertos grupos. Por el contrario, las unidades estructurales de los polímeros de *adición* tienen las mismas fórmulas moleculares que sus monómeros, aunque la disposición de los enlaces sea diferente (Marvel, 1962).



**Figura 4.** Polímeros por condensación (izq.) y adición (der.).

Posteriormente Paul J. Flory, en 1953, proporcionó una nueva base para la clasificación de acuerdo con el mecanismo de la polimerización, definiéndolos como **polimerización en etapas** y **polimerización en cadena**.

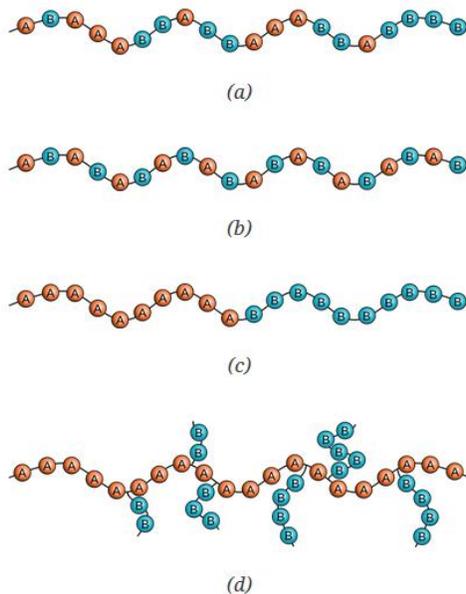
**POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS.** La característica principal de este tipo de polimerización es el crecimiento lento de las cadenas de una manera sistemática y escalonada. Como resultado de este mecanismo por etapas, sólo se produce el polímero de alto peso molecular al final de la polimerización.

**POLIMERIZACIÓN EN CADENA.** En las polimerizaciones en cadena existe un punto activo al final de la cadena en crecimiento por donde se van adicionando los monómeros secuenciales, uno por uno. Estas cadenas crecen rápidamente, luego de que el punto activo es desplazado al nuevo extremo después de la adición de un monómero.

Dependiendo de su composición, los polímeros pueden clasificarse como **homopolímeros** o **heteropolímeros**. Los homopolímeros se componen de una sola unidad repetitiva (ej. AAAAA), mientras que los heteropolímeros se componen de dos o más unidades monoméricas distintas de las que reaccionaron para formar la cadena polimérica (ej. AAABBABABB) (Beltrán *et. al.* 2012).



Según su conformación, existen diferentes tipos de sistemas de heteropolímeros. Son *aleatorios* cuando los monómeros están situados al azar, *alternantes* si existe un orden definido en la secuencia de monómeros; se denominan *copolímeros en bloque* si la cadena está constituida por bloques de los mismos monómeros y *copolímeros de injerto* cuando a lo largo de la cadena medular existen cadenas de otros monómeros o polímeros (Beltrán *et. al.* 2012). Dichas clasificaciones se muestran en la figura 5.



**Figura 5.** Copolímeros (a) aleatorios, (b) alternados, (c) en bloque y (d) de injerto (López-Serrano, 2015)

En la tabla 3 se muestran las diferencias entre los mecanismos de crecimiento por etapas y polimerización en cadena.



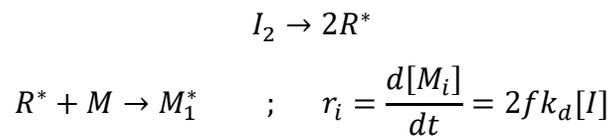
TABLA 3. DIFERENCIAS ENTRE POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS Y EN CADENA.

CARACTERÍSTICAS	POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	POLIMERIZACIÓN EN CADENA
Número y clase de reacciones	Solo una, entre grupos diferentes (A y B)	Tres reacciones; iniciación, propagación y terminación
Especie reactiva	Dos especies de cualquier tamaño que contienen grupos diferentes	Especies activas o monómeros de cualquier tamaño entre ellos.
Consumo de monómero	El monómero desaparece rápidamente en la reacción	El monómero se encuentra presente hasta altas conversiones
Conversión	En función de la unidad básica de grupos reactivos.	En función del monómero polimerizado.

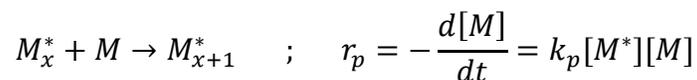
### II.2.2. Polimerización por iniciación radicalaria

La polimerización de radicales libres es muy rápida y consiste en los pasos característicos de la reacción en cadena: *iniciación*, *propagación* y *terminación*. (Odián, 2004. López-Serrano, 2015)

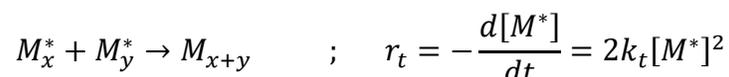
**Ecuación 1. RAPIDEZ DE INICIACIÓN:**

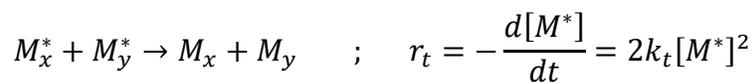


**Ecuación 2. RAPIDEZ DE PROPAGACIÓN:**



**Ecuación 3. RAPIDEZ DE TERMINACIÓN:**

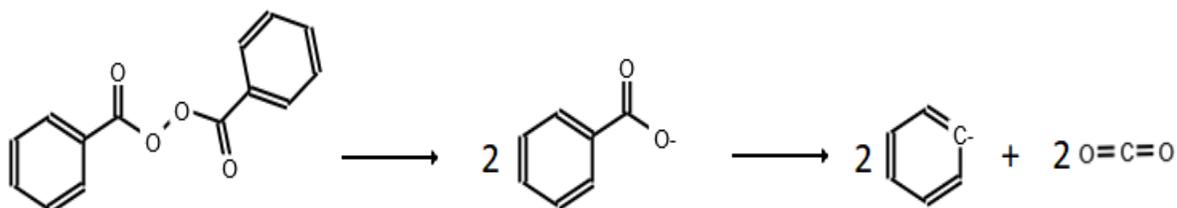




La descomposición térmica de un iniciador es la más usada para la generación de radicales libres en polimerización. La polimerización iniciada de esta manera se refiere a polimerizaciones iniciadas térmicamente o por catalizadores térmicos.

El número de diferentes tipos de compuestos que son usados como iniciadores térmicos es limitado, debido a que presenta la desventaja de que no se puede controlar la velocidad de generación de los radicales libres a causa de la capacidad calorífica del sistema. Algunos compuestos con alta o baja energía de disociación contienen enlaces del tipo O-O, S-S y N-O; dichos enlaces poseen energías de disociación en el intervalo de (100-700 kJ/mol).

En la figura 6 se muestra la descomposición del peróxido de benzoílo por efecto de la temperatura (iniciación térmica). En la cual se muestra una doble ruptura homolítica del iniciador.



**Figura 6.** Ruptura homolítica del peróxido de benzoílo

Cuando se utiliza este tipo de iniciación la elección del iniciador está limitada a aquellos compuestos que tienen energías de disociación ( $E_a$ ) alrededor de 25-50 kcal/mol. Iniciadores con  $E_a$  menor a 25 kcal/mol se disocian lentamente y mayores a 50 kcal/mol se disocian muy rápido.

El iniciador que se seleccione dependerá de la temperatura a la cual se llevará a cabo la reacción. Varios iniciadores son utilizados a diferentes temperaturas, dependiendo de su velocidad de descomposición.



La velocidad de desaparición del iniciador ( $I$ ) está dada por la siguiente expresión:

**Ecuación 4.** Velocidad de desaparición

$$R_d = \frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

Integrando la ecuación 4 se obtiene la cantidad de iniciador remanente como función del tiempo de reacción:

**Ecuación 5.** Concentración de iniciador

$$\ln\left(\frac{[I]_o}{[I]}\right) = k_d t$$
$$[I] = [I]_o e^{-k_d t}$$

donde:

**Ecuación 6.** Constante de desaparición.

$$k_d = A e^{-E/RT}$$

La diferencia en las velocidades de descomposición de varios iniciadores puede ser expresada en términos del *tiempo de vida media* del iniciador, definido como el tiempo para que la concentración del iniciador disminuya a la mitad de su valor original.

**Ecuación 7.** Tiempo de vida medio.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d} = \frac{0.693}{k_d}$$

En la tabla 4 se muestran los tiempos de vida media para diferentes iniciadores en intervalos de temperatura de [50-175] °C, teniendo tolueno y benceno como disolventes. Mientras que en la tabla 5 se muestran los valores de las constantes de descomposición de varios iniciadores en benceno.



TABLA 4. VIDA MEDIA DE INICIADORES

INICIADOR	50°C	70°C	85°C	100°C	130°C	175°C
2,2'Azobisisobutironitrilo	74 h	4.8 h	-	7.2 min	-	-
Peróxido de benzoílo	-	7.3 h	1.4 h	20 min	-	-
Peróxido de acetilo	158 h	8.1 h	1.1 h	-	-	-
Per-acetato de t-butilo	-	-	88 h	13 h	18 min	-
Peróxido de cumilo	-	-	-	-	1.7 h	-
peróxido de t-butilo	-	-	-	218 h	6.4	-
hidroperóxido de t-butilo	-	-	-	338 h	-	4.81 h

TABLA 5. CONSTANTE DE DESCOMPOSICIÓN DE ALGUNOS INICIADORES, EN BENCENO.

INICIADOR	$k_d$ (1/seg)	Temperatura (°C)
Peróxido de benzoílo	$2.0 \times 10^{-6}$	60
2,2' Azobisisobutironitrilo	$2.2 \times 10^{-6}$	50
hidroperóxido de t-butilo	$3.0 \times 10^{-7}$	130
peróxido de t-butilo	$7.8 \times 10^{-8}$	80
Per-acetato de t-butilo	$1.2 \times 10^{-6}$	85



### II.3. Polímeros asociativos

Los *polímeros hidrófobamente modificados* (HMP, por sus siglas en inglés) o *polímeros asociativos* (PA) son macromoléculas orgánicas generalmente constituidas por una cadena principal hidrofílica que asegura la solubilidad en agua y por una pequeña cantidad de grupos hidrofóbicos (laterales o terminales) que pueden mejorar la viscosidad de una solución acuosa mediante asociación y formación de redes transitorias, creando dominios hidrofóbicos que actúan como uniones temporales. (Hill, et. al. 1993).

En la actualidad el interés por el estudio de polímeros asociativos (PA) se ha incrementado considerablemente debido a la gran cantidad de aplicaciones que tiene en diferentes sectores industriales: pinturas, cosméticos, farmacéutica, etcétera. Principalmente estos materiales son utilizados como espesantes en diferentes productos de consumo cotidiano (Ochoa, 2003).

Los polímeros asociativos tienen muchas ventajas en comparación con los polímeros convencionales de alto peso molecular; entre las cuales se encuentran una mejor estabilidad hidrolítica, así como evitar la degradación mecánica irreversible que experimentan los polímeros de alto peso molecular en el régimen semi-diluido, cuando son sometidos a altos esfuerzos de corte. En los polímeros asociativos las uniones físicas establecidas entre las cadenas, debidas a las asociaciones hidrofóbicas, son capaces de romperse bajo esfuerzo, pero se restablecen una vez que desaparece el esfuerzo aplicado. (Brostow, 1983)

Son varias las ventajas que presentan los polímeros asociativos respecto a sus homólogos sin modificar, entre ellas destaca la posibilidad de usar una menor concentración para alcanzar los mismos niveles de viscosidad de los homopolímeros convencionales.



Sin embargo, existen también algunas desventajas que han frenado el desarrollo comercial de estos productos, una de ellas tiene que ver con la necesidad de encontrar un balance entre la capacidad viscosificante del polímero y su solubilidad; debido a que a una mayor incorporación de comonomero hidrofóbico se traduce en un aumento de la capacidad viscosificante, también trae como consecuencia la disminución de solubilidad del material en diferentes disolventes, principalmente el agua.

Las propiedades reológicas de las soluciones acuosas de los polímeros hidrófobamente modificados depende de la estructura molecular del polímero y de factores externos como la naturaleza del disolvente, la resistencia iónica y la temperatura.

Respecto a los efectos negativos de la temperatura sobre las propiedades viscosificantes, ésta puede superarse insertando cadenas laterales de polímeros que presenten pérdida de solubilidad por arriba de la Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior (LCST, por sus siglas en inglés). Los polímeros termo-asociativos son una nueva clase de polímeros asociativos que han generado interés en años recientes. Este tipo de polímeros, en solución acuosa, experimentan un cambio abrupto de la viscosidad a una temperatura dada, denominada  $T_p$ . Este comportamiento es de suma importancia para muchas aplicaciones industriales, particularmente en la industria petrolera. (Dupuis, et. al. 2010)



## II.4. Técnicas Industriales de Polimerización

**Polimerización en masa.** La también llamada *polimerización en bloque* es una técnica simple y homogénea, en donde sólo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. Se realiza añadiendo directamente el iniciador al monómero líquido (Billmeyer Jr. 1975).

La polimerización en masa se utiliza actualmente de una manera amplia para recubrir objetos en los que no se puede realizar el moldeado a temperaturas elevadas

**Polimerización en disolución.** En la polimerización en disolución además del monómero y del iniciador se emplea un disolvente, que debe disolverlos formando un sistema homogéneo. Al final de esta polimerización el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. (Painter, 1996)

**Polimerización en suspensión.** La polimerización en suspensión, también conocida como *polimerización en perlas*, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante. En ésta se mantiene el monómero, insoluble en agua, en formas de gotas en las que tiene lugar la reacción. El iniciador está disuelto en el monómero, éste es la fase dispersa y da lugar a un polímero en fase sólida, también dispersa.

**Polimerización en emulsión.** Es una polimerización heterogénea en medio líquido; en la cual se requieren una serie de aditivos con funciones específicas, tales como emulgentes los cuales son reguladores de la tensión superficial. (Painter *et. al.* 1996) Los polímeros obtenidos presentan altos pesos moleculares, pero son más difíciles de purificar por la gran cantidad de aditivos adicionados. En esta polimerización, el iniciador y el emulsificante deben ser solubles en la fase continua, mientras que el monómero es parcialmente soluble.

En su mayor parte la polimerización ocurre en las micelas hinchadas, que pueden contemplarse como puntos de encuentro del iniciador y el monómero. A medida que tiene lugar la polimerización, las micelas crecen por la adición de nuevo monómero que se difunde dentro de ellas desde la fase externa; al tiempo que se reduce el tamaño de las gotas de monómero.



Las micelas, donde se lleva a cabo la polimerización, crecen en tamaño hasta unos 0.5  $\mu\text{m}$  de diámetro, considerándose a partir de este estado como partículas de polímero (Odián.2004). Después de un cierto tiempo ( $\approx 15\%$  de conversión de monómero a polímero) todas las micelas se convierten en partículas poliméricas y un poco después (40-60%) la fase de las gotas monoméricas desaparece.

La polimerización en emulsión es un proceso bastante complejo, porque la nucleación, el crecimiento y la estabilización de las partículas de polímero son controladas por los mecanismos de polimerización de radicales libres en combinación con diversos fenómenos coloidales. La característica más llamativa de la polimerización en emulsión es la segregación de radicales libres entre las partículas de polímero hinchadas con monómero; esto reduce en gran medida la probabilidad de terminación bimolecular de los radicales libres y, por consiguiente, da lugar a una tasa de polimerización más rápida y a un polímero con un mayor peso molecular. Esta característica de la polimerización en emulsión no se puede lograr simultáneamente en sistemas de polimerización en masa o solución.

La figura 7 muestra las diferentes etapas de la polimerización por emulsión

En la tabla 6 se muestra, a modo de resumen, las principales ventajas y desventajas de las diferentes técnicas de polimerización descritas en esta sección.

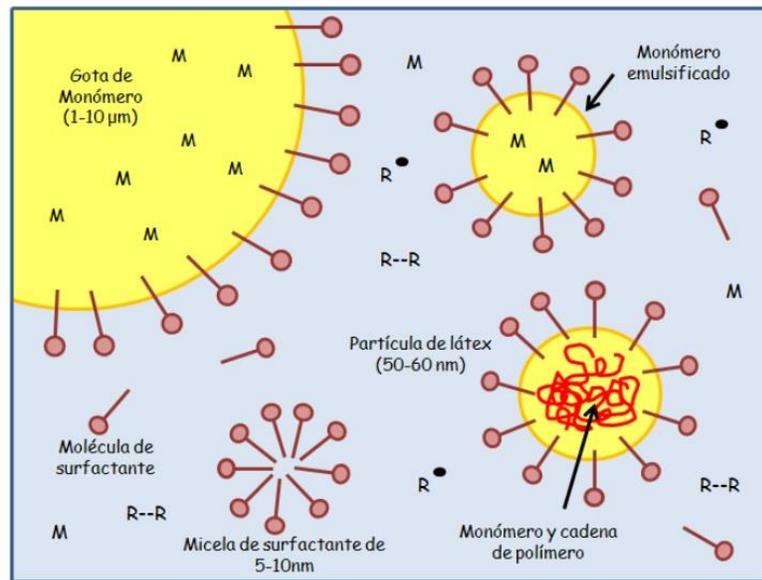


Figura 7. Polimerización en emulsión (Pérez et.al.2013)



TABLA 6. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<b>Masa</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Alto grado de pureza</li><li>• Altos pesos moleculares</li><li>• Es una técnica simple</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Difícil control de temperatura</li><li>• Presencia de monómero residual sin reaccionar</li><li>• Alta viscosidad</li></ul>
<b>Disolución</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fácil control de la temperatura</li><li>• La disolución polimérica puede ser utilizada directamente</li><li>• Control del peso molecular</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• El disolvente causa reducción en el peso molecular y en la velocidad de reacción</li><li>• Dificultades en la extracción del disolvente</li></ul>
<b>Suspensión</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reacciona todo el monómero</li><li>• Fácil control de la temperatura</li><li>• Obtención del polímero en forma de perlas</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Contaminación del polímero con agentes estabilizadores y agua</li><li>• Requiere agitación continua</li></ul>
<b>Emulsión</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Alta velocidad de reacción y conversión</li><li>• Obtención de polímeros con alto peso molecular</li><li>• Fácil control de la temperatura</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Contaminación del polímero con agentes emulsionantes y agua por partículas porosas</li></ul>

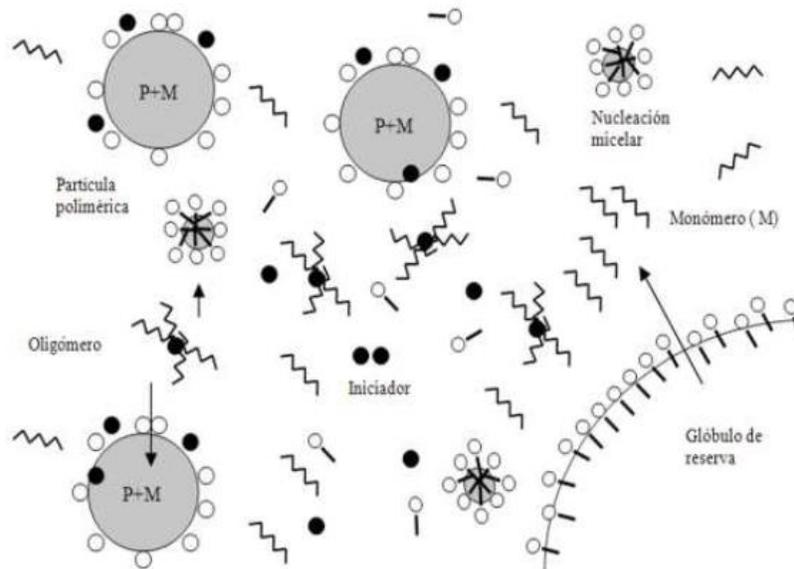


## II.5. Polimerización en emulsión

El sistema de polimerización consta de tres tipos de partículas: *gotas de monómero*, *micelas inactivas* en las que no se produce la polimerización y *micelas activas* en las que si se produce la polimerización (Lopez-Serrano, 2015).

Aunque estas últimas ya no se consideran micelas, en algunos casos, sino partículas “hinchadas” de polímero.

En la figura 8 se muestran las partículas presentes durante el proceso de polimerización en emulsión.



**Figura 8.** Partículas presentes en la polimerización en emulsión (Ortiz-Landeros, 2010)

Existe una fase de monómero separada en los intervalos I y II, pero no en III. El número de partículas aumenta con el tiempo en el intervalo I y luego permanece constante durante los intervalos II y III.



El intervalo I se caracteriza por la generación de nuevas partículas causado por el crecimiento de los radicales en la fase acuosa, seguido por la entrada de éstos a las micelas (nucleación micelar) o por la precipitación de los oligómeros de la fase acuosa, las cuales, al llegar a un tamaño crítico, precipitan (nucleación homogénea o coagulativa). Debido a que la rapidez de reacción es proporcional al número de partículas, en este intervalo la rapidez de reacción se incrementa (López-Serrano, 2015).

En este intervalo, el monómero se difunde en las partículas de polímero para reemplazar lo que se encuentra reaccionando. El sistema de reacción sufre un cambio muy significativo durante el intervalo I, debido a que las partículas de polímero crecen en tamaño, y contienen tanto polímero como monómero, tienden a absorber una mayor cantidad de surfactante para mantener la estabilidad de la solución. Al final del intervalo I, o al principio del intervalo II, todo o prácticamente todo el tensioactivo en el sistema ha sido absorbido por las partículas de polímero (López-Serrano, 2015). Como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestable y se unirá si se detiene la agitación.

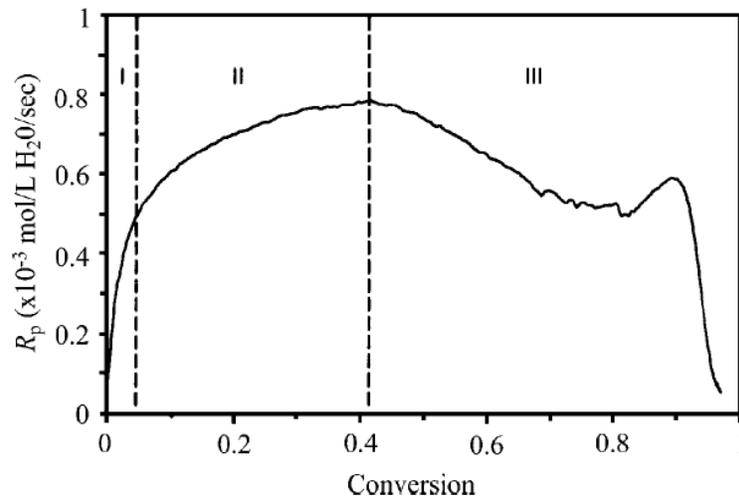
Cuando el período de nucleación cesa, el número de partículas se mantiene constante y empieza el intervalo II, en el cual se supone que la concentración de monómero dentro de la partícula es constante debido a que el monómero es suministrado continuamente por las gotas de monómero emulsionadas. De ahí que en esta etapa se observe un período de reacción constante, teniendo como resultado que las partículas de polímero aumentan de tamaño a medida que disminuyen las gotas de monómero. Al final del intervalo II, el monómero en las gotas está agotado y no existen gotas de monómero después de ésta. (Anderson, 2003)



El intervalo III comienza cuando las gotas de monómero desaparecen y la mayor parte del monómero remanente se encuentra en las partículas hinchadas por éste. Este período es similar a la polimerización en masa. Durante este lapso, la concentración de monómero decrece con la conversión. Por lo tanto, la rapidez de reacción también decrece.

El número de partículas permanece igual en el intervalo III que en el intervalo II, pero la concentración del monómero disminuye con el tiempo, siendo cero en las gotas que contienen partículas de polímero. (Anderson, 2003. López-Serrano 2015)

La figura 9 esquematiza el comportamiento de la conversión y la velocidad de reacción a través de los tres intervalos descritos durante la polimerización en emulsión.



**Figura 9.** Intervalos en la polimerización en emulsión. (Anderson, 2003)



## II.6. Polimerización en Emulsión Inversa

Las emulsiones inversas, o de aceite en agua, son emulsiones en las cuales una fase acuosa es dispersada dentro de una fase continua orgánica. La fase orgánica es típicamente un hidrocarburo inerte (como mezclas de xilenos o kerosenos de bajo olor) y la fase acuosa contiene un monómero soluble en agua, tal como la acrilamida. (Anderson, 2003)

En la polimerización en emulsión inversa un monómero hidrofílico, frecuentemente en solución acuosa, es emulsificado en una fase orgánica continua en la cual es insoluble el monómero, utilizando un emulsificante para agua en aceite (W/O). La polimerización se lleva a cabo utilizando, además, un iniciador soluble en la fase orgánica y/o un iniciador soluble en la fase acuosa.

Siendo el producto un látex viscoso formado por partículas submicroscópicas de polímero hidrofílico suspendidas coloidalmente en la fase orgánica continua.

El proceso fue primeramente descrito por Vanderhoff, y su equipo en 1962, el cual polimerizo una solución acuosa de p-vinilbencensulfonato de sodio en o-xileno, emulsionado con monoesterato de sorbitan (Span 60) con iniciadores solubles en la fase orgánica y en la fase acuosa.

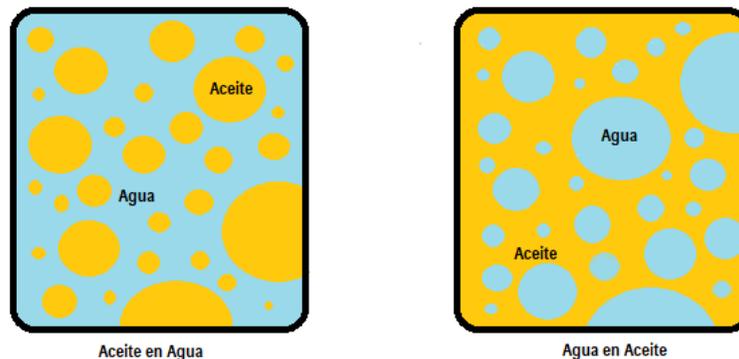
La polimerización en emulsión inversa permite obtener productos con alto peso molecular y altas conversiones, lo que representa una ventaja para la fabricación de polímeros que requieran estas características, además permite la polimerización de sistemas de alta concentración de monómero y con ello eliminar el problema que representa el manejo de geles derivados de polimerización en solución (O dian, 2004)



## II.7. Emulsión

El término *emulsión* se usa de forma general para referirse a una macroemulsión. Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante (Shaw, 1992).

En las cuales uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase oleosa u orgánica. Usándose, comúnmente, las abreviaturas W (water) y O (oil), para dichas fases. Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W), se le denomina *emulsión O/W*. Si la fase dispersante es el agua se llama *emulsión W/O* o *emulsión inversa*.



**Figura 10.** Tipos de emulsiones.

El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrofílicas e hidrófobas del agente emulsificante.

Griffin creó una escala empírica basada en el equilibrio de estas tendencias lipofílicas -hidrofílicas, denominado balance hidrófilo-lipófilo (HLB). Los tensoactivos más hidrofílicos tienen números altos ( $>10$ ), mientras que aquellos con valores de HLB bajos se consideran lipofílicos. Los tensoactivos con un equilibrio adecuado de sus afinidades lipofílicas e hidrófilas son agentes emulsionantes efectivos, debido a que se concentran en la interfase aceite/agua [2].



El valor HLB puede variar en función del tipo de electrolito, temperatura y tipo de aceite, debido a que modifican la geometría de la capa de emulsificante en la interfase.

TABLA 7. ESCALA DE GRIFFIN

HLB	Propiedad
[0-3]	Agente antiespumante
[4-6]	Emulsificante agua en aceite (W/O)
[7-9]	Agente humectante
[8-12]	Emulsificante aceite en agua (O/W)
[13-15]	Detergentes
[16-20]	Agentes solubilizantes
Solubilidad, regla DE BANCROFT	
<10	soluble en aceite
>10	soluble en agua

### II.7.1. Microemulsión

Las microemulsiones son dispersiones estables termodinámicamente con gotas de menos de 100nm de diámetro. Las microemulsiones son formadas espontáneamente por la mezcla de agua y monómeros que contienen una alta cantidad de tensoactivo (aproximadamente 10 %w); debido a que los efectos termodinámicos y de tensión interfacial juegan un papel crucial en la formación de microemulsiones la química del tensoactivo debe ser considerada cuidadosamente. (Anderson, 2003)

Una microemulsión es termodinámicamente estable en un rango particular de condiciones y, por lo tanto, su formación es espontánea cuando se ponen en contacto los componentes (surfactante, aceite y agua) permaneciendo estable indefinidamente, siempre que las condiciones iniciales permanezcan inalteradas.



Sin embargo, en la práctica, una microemulsión puede no formarse espontáneamente debido a la presencia de barreras de energía cinética y/o procesos de transporte masivo lentos; siendo necesaria la agitación mecánica o el calentamiento del sistema para formar la microemulsión a partir de los componentes mencionados. (McClements, D. J. 2012)

Las microemulsiones son fases fluidas, microestructuradas, isotrópicas y termodinámicamente estables, que consisten en dos fluidos inmiscibles entre sí y un agente tensoactivo. A diferencia de las macroemulsiones, el tamaño de las gotas de la fase dispersa es menor que la longitud de onda de la luz visible (380-750 nm), las microemulsiones son transparentes o translucidas y se considera como un sistema unifásico (Muñoz, 2005).

El interés por la polimerización en microemulsión se inició a principios de la década de 1980, como una extensión de los estudios derivados de la aplicación de las microemulsiones en la recuperación terciaria de petróleo. De esta forma, la polimerización en microemulsión es un método relativamente nuevo que permite producir látex con tamaños de partícula muy pequeños (<50 nm) así como polímeros de alto peso molecular ( $> 1 \times 10^6$  g/mol) y altas velocidades de reacción (Mendizábal *et. al.* 1998).

Algunas de las principales aplicaciones de las microemulsiones son *fluidos lubricantes en procesos de corte de metales, inhibidores de corrosión, medio para reacciones fotoquímicas y enzimáticas, recuperación mejorada de petróleo, obtención de polímeros con tamaños y formas que no se pueden obtener por medios comunes*, entre otras (Aranberri, *et. al.* 2006)



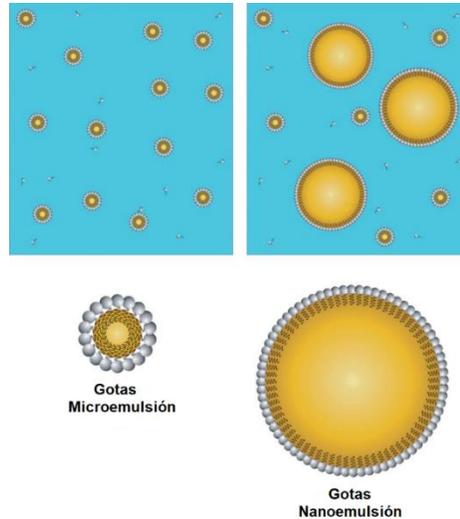
Esta diversidad de aplicaciones de las microemulsiones se debe a que poseen características muy especiales como son:

- i. Estabilidad termodinámica, que garantiza la reproducibilidad de su formulación y de almacenamiento por largos periodos.*
- ii. Microestructura que genera una enorme área interfacial y un contacto íntimo entre las fases acuosa y oleosa.*
- iii. Transparencia que permite estudiar procesos mediante espectrofotometría*
- iv. Baja viscosidad que facilita su transporte y mezclado.*

Otra aplicación importante que podrían tener los microlátexes, preparados por polimerización en microemulsión, sería como sustitutos de látex preparados mediante polimerización en emulsión; especialmente en aquellas donde la estabilidad de los látex es un problema (Puig, 2003).

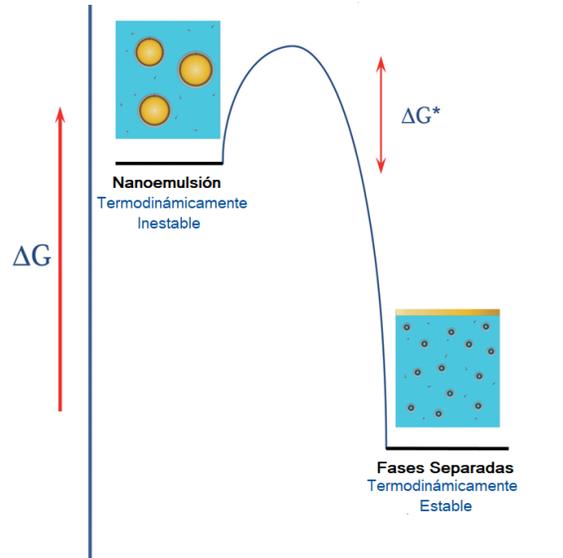
### **II.7.2. Nanoemulsión**

Una nanoemulsión puede ser considerada como una emulsión convencional, la cual contiene partículas muy pequeñas. Una nanoemulsión puede ser definida como una dispersión coloidal termodinámicamente inestable que consiste en dos líquidos inmiscibles, en la cual uno de los líquidos se dispersa como pequeñas gotitas esféricas ( $r > 100$  nm) en el otro líquido. (McClements, D. J. 2012)



**Figura 11.** Representación de microemulsiones y nanoemulsiones fabricadas a partir de aceite, agua y surfactante.

Una nanoemulsión es un sistema termodinámicamente inestable por lo que siempre se descompone si se le da suficiente tiempo; sin embargo, puede considerarse cinéticamente estable (metaestable) siempre que exista una barrera de energía lo suficientemente grande entre los dos estados. La velocidad de esta descomposición depende de la altura de cualquier barrera energética entre la nanoemulsión y los estados separados, así como de los procesos específicos de transporte masivo involucrados. Para una nanoemulsión, la energía libre de la dispersión coloidal es más alta que la energía libre de las fases separadas (aceite y agua); la altura de la barrera de energía determina la estabilidad cinética de una nanoemulsión: cuanto más alta sea más tiempo persistirá la nanoemulsión. Este fenómeno se representa en la figura 12, por medio del cual se representan las diferencias de la energía libre en ambos estados de una nanoemulsión.



**Figura 12.** Diferencia de energías libres para desestabilización de una nanoemulsión.

Estas diferencias en las alturas están determinadas principalmente por fenómenos físicoquímicos que evitan que las gotitas se acerquen, como las interacciones hidrodinámicas y coloidales repulsivas (por ejemplo, estéricas y electrostáticas) que operan entre las gotas de la fase dispersa. La velocidad a la que una nanoemulsión vuelve a las fases separadas también está determinada por la frecuencia con que las gotas de la fase dispersa entran en contacto entre sí, lo que depende del mecanismo principal responsable de los contactos partícula-partícula, como el movimiento browniano, la cizalladura aplicada o las fuerzas gravitacionales.

En la tabla 8 se muestran las diferencias en diferentes parámetros para una emulsión (macroemulsión), una microemulsión y una nanoemulsión.



TABLA 8. PARÁMETROS PARA UNA MACROEMULSIÓN, MICROEMULSIÓN Y NANOEMULSIÓN.

Parámetros	Emulsión	Microemulsión	Nanoemulsión
Apariencia	Turbia	Translúcida	Translúcida
Tamaño de partícula	1 a 20 mm	< 100 nm	> 100 nm
Fases	Esfuerzo mecánico	Autoformación	Esfuerzo mecánico
Viscosidad	Alta	Baja	Baja (aprox. 1 cP a Tamb.)
Tensión Interfacial	Alta	Ultra baja	Ultra baja
Isotropía Óptica	Anisotrópica	Isotrópica	Isotrópica
Concentración de surfactante	Alta	Alta (20%w)	Baja (3-10 %w)
Estabilidad	Termodinámicamente inestable, Cinéticamente estable.	Termodinámicamente inestable, largo tiempo de vida útil.	Cinéticamente estable/metaestable, termodinámicamente inestable

## II.8. Estabilidad de emulsiones

A pesar de que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, pueden permanecer estable desde pocos minutos hasta años ya que pueden presentar estabilidad cinética. La estabilidad de las emulsiones depende de diversos factores como los que se describen a continuación <sup>[38]</sup>:

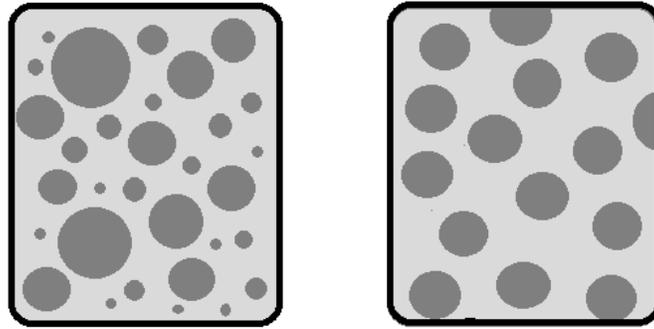
- I. **Tamaño de gota.** *El tamaño de la gota de la fase dispersa es una medida de la estabilidad. El tipo y grado de agitación generalmente determina el tamaño de gota, una mayor acción de corte aplicada a la mezcla aceite-agua divide a la fase dispersa en gotas más pequeñas y vuelve a la emulsión más estable.*
- II. **Tipo de emulsificante.** *El tipo de agente emulsionante afecta drásticamente la estabilidad de una emulsión. Su actividad está relacionada a dos funciones generales, la velocidad de migración en la interfase y su desempeño en el sitio.*



*Cuando el agua y el aceite son mezclados, el agente emulsionante puede ser distribuido uniformemente en la fase continua; con el tiempo el agente migra a la interfase agua-aceite debido a sus características de superficie activa. Esta migración, con el tiempo, produce una película más gruesa y resistente que rodea a la gota, resultando en una emulsión que es más difícil de romper que la inicial.*

- III. **Contenido de agua.** *La cantidad de agua presente en la emulsión y el tiempo de agitación disponible en el momento de la formación están directamente relacionadas con la estabilidad de la emulsión. Generalmente si el contenido de agua aumenta la estabilidad de la emulsión decrece.*
- IV. **Viscosidad.** *La viscosidad de la fase orgánica o fase externa juega un doble papel en la estabilidad de la emulsión. En un aceite que contiene una alta viscosidad una cantidad determinada de agitación no dividirá la fase acuosa en gotas tan numerosas y pequeñas como lo haría en un caso con un aceite de baja viscosidad.*
- V. **Tensión superficial.** *La tensión superficial de un sistema de emulsión se refiere a la tensión superficial de la superficie límite entre la fase continua-fase dispersa y es llamada tensión interfacial. La absorción del agente emulsionante en la superficie límite es importante en el cambio de la tensión superficial entre ambas fases. Cuando la concentración del material absorbido es suficientemente alta se puede dar la formación de una membrana más fuerte con un incremento de la estabilidad de la emulsión*

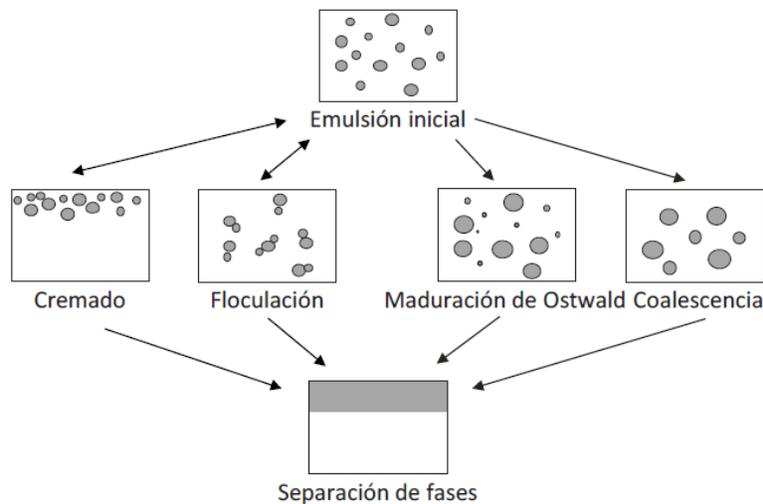
Estos factores pueden determinar la estabilidad de una emulsión de acuerdo con la distribución y tamaño de las gotas de la fase dispersa que la forman. En la cual, tamaño de gotas más pequeños y homogéneos formaran una emulsión más estable debido a que la tensión interfacial entre las gotas es menor. Estos factores se esquematizan en las emulsiones representadas en la figura 13.



**Figura 13.** Estabilidad de emulsiones. Emulsión termodinámicamente inestable por distribución de tamaño de gotas (izq.), emulsión termodinámicamente estable (der.)

Las emulsiones se pueden desestabilizar mediante diversos mecanismos. Los principales son *cremado/sedimentación*, *floculación*, *maduración de Ostwald* y *coalescencia* (Aranberri, *et. al.* 2006). Dichos mecanismos pueden actuar individualmente o conjuntamente; así como secuencialmente o en más de un mecanismo a la vez.

En la figura 14 se muestran los mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones con la ulterior separación de fases; estos mecanismos son descritos en la tabla 9.



**Figura 14.** Mecanismos de inestabilidad de emulsiones.



TABLA 9. MECANISMOS DE “ENVEJECIMIENTO” DE UNA EMULSIÓN.

MECANISMO	CARACTERÍSTICAS
<b>Cremado / Sedimentación</b>	<i>La redistribución de las gotas en la emulsión se produce debido a la diferencia de densidades de la fase externa e interna. Si las gotas de la fase dispersa son menos densas se acumulan en la parte superior de la muestra, y se produce el cremado; en caso contrario, cuando la fase dispersa tiene mayor densidad se produce sedimentación.</i>
<b>Floculación</b>	<i>El proceso de floculación está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electroestáticas de Van del Waals; en este proceso se presenta la adhesión de las gotas, manteniendo su identidad. Dependiendo de la intensidad de las fuerzas de Van de Waals la floculación puede ser reversible o irreversible</i>
<b>Maduración de Ostwald</b>	<i>Consiste en la difusión de la fase interna desde las gotas más pequeñas hacia las más grandes, lo que provoca que las gotas pequeñas disminuyan su tamaño y las más grandes lo aumenten. Este proceso es una consecuencia de la diferencia de presión de Laplace entre las gotas, siendo un mecanismo irreversible.</i>
<b>Coalescencia.</b>	<i>Las gotas se fusionan para crear gotas más grandes, con la eliminación de parte de la interfase liquido-liquido; siendo consecuencia de curvatura preferida por las gotas y la rigidez de la capa de tensoactivo que estabiliza la emulsión. Este proceso puede ser reversible con la aplicación de energía extra para restablecer la distribución del tamaño de partícula original.</i>

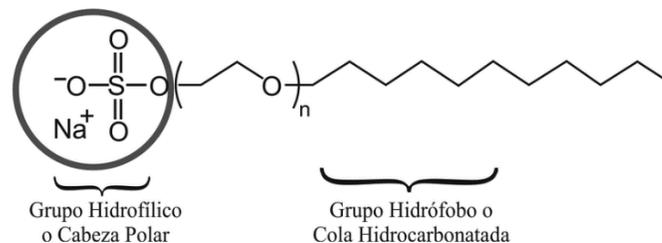


## II.9. Tensoactivo

El término *surfactante* es utilizado, normalmente, para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial también conocidos como anfífilos o tensoactivos (Fainerman, 2001).

Químicamente, la molécula del surfactante se caracteriza por tener una estructura molecular que contiene un grupo conocido como liofóbico, el cual presenta poca atracción por el medio dispersante; junto a otro grupo que muestra fuerte atracción o inclinación por el mismo medio, llamado liofílico.

Su estructura química consta de una o más cadenas hidrocarbonadas unidas a un grupo polar; al grupo polar se le denomina “cabeza” y a la cadena de carbonos “cola”, la cual puede ser lineal o ramificada.



**Figura 15.** Representación de un tensoactivo (lauril éter sulfato)

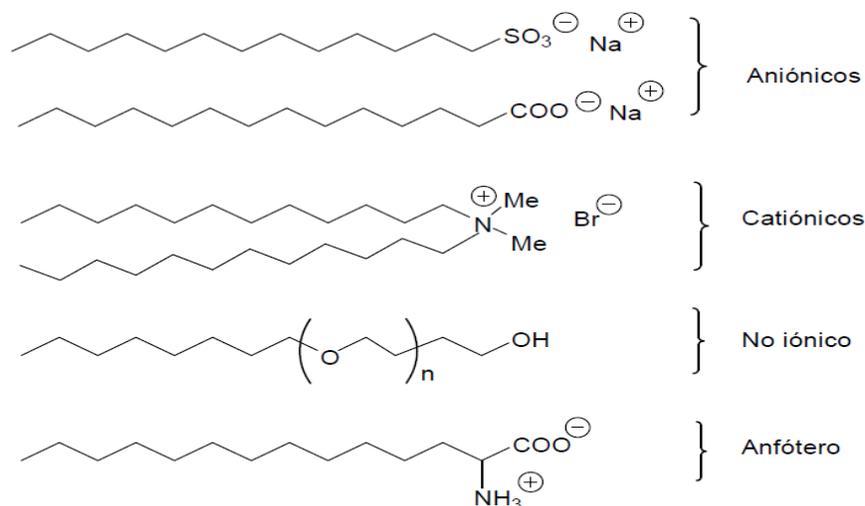
Los surfactantes suelen clasificarse de acuerdo con su forma de disociación en el agua. Así, se clasifican en: surfactantes iónicos y no iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros (Fainerman, 2001).

- Los **surfactantes aniónicos** se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario.
- Los **surfactantes catiónicos** se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa protonada o de amonio cuaternario.
- La combinación en una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado **anfótero**.



- Los **surfactantes no iónicos** no se ionizan en solución acuosa, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter, éster o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno.

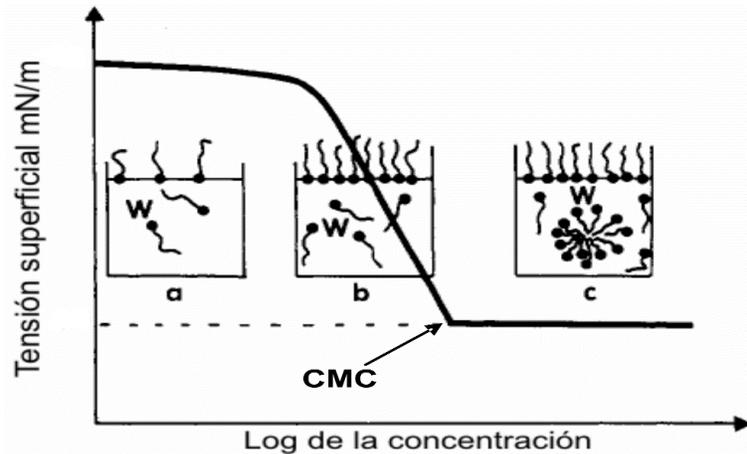
En la figura 16 se representan las diferentes familias de tensoactivos descritas.



**Figura 16.** Estructura general de los diferentes tipos de surfactantes.

A bajas concentraciones de surfactante en un disolvente las moléculas del surfactante tienden a absorberse en la interfase disolvente-aire, causando una disminución de la tensión entre ambas fases. Si la adición del surfactante continua, la tensión interfacial seguirá disminuyendo hasta una concentración en donde la interfase se satura y ya no es posible que la tensión disminuya más; a la concentración de tensoactivo donde ocurre este fenómeno se le denomina **concentración micelar crítica** (Muñoz, 2005). Es a esta concentración que el surfactante tiende a asociarse formando **micelas**.

En la figura 17 se representa el diagrama Tensión superficial-Concentración de tensoactivo, como una de las maneras de determinar la concentración micelar crítica.

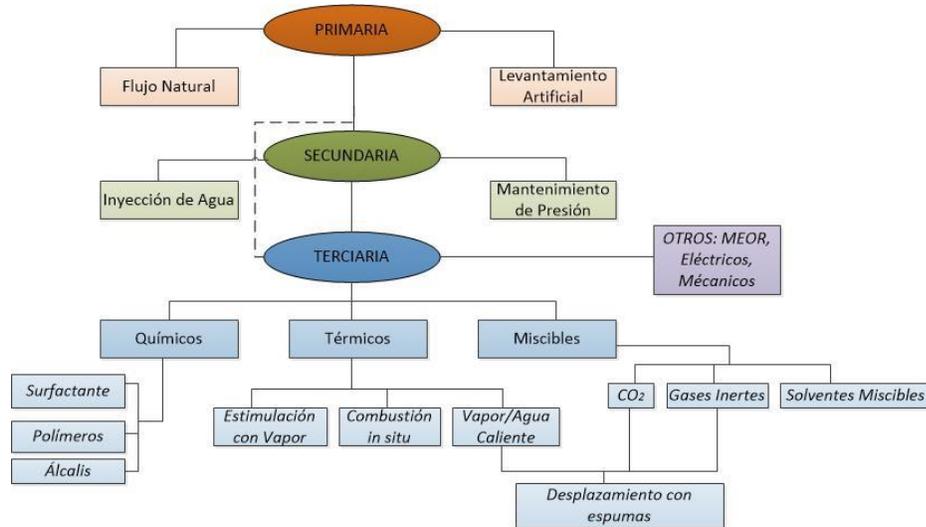


**Figura 17.** Diagrama Tensión Superficial-Concentración para determinar CMC de tensoactivo.

## II.10. Aplicación de polímeros en la recuperación mejorada de petróleo

Durante la recuperación primaria, el hidrocarburo es producido con la energía natural del yacimiento. Cuando la presión en el yacimiento disminuye a tal punto que ésta no proporciona un empuje suficiente para mover a los fluidos hacia los pozos productores, fluidos como agua o gas pueden ser inyectados para aumentar la presión existente en el yacimiento. A la conversión de algunos pozos productores a inyectores, y la inyección de fluidos para mantener la presión en el yacimiento se le conoce como *recuperación secundaria* (CNH, 2018). Históricamente la recuperación terciaria se ha referido a la etapa de producción donde se pueden aplicar gases de forma miscible, productos químicos y/o energía térmica para desplazar aceite adicional, una vez que la recuperación secundaria llega a un límite económico. Sin embargo, se podría definir simplemente como cualquier proceso de recuperación aplicado después de la recuperación secundaria.

Estos tres mecanismos de recuperación de aceite se describen de manera simplificada en la figura 18.



**Figura 18.** Mecanismos de Recuperación de aceite (Adaptada, Lake. 1992)

En la industria petrolera la inyección de polímeros es un proceso de control de la movilidad, dentro de los métodos de inyección de químicos, en la recuperación terciaria de aceite, en el cual el polímero debe penetrar en zonas de baja permeabilidad y suministrar la fuerza para desplazar y extraer el aceite de las zonas no barridas.

El principio básico que sigue este método es la inyección de agua más viscosa al yacimiento, a partir de la adición de un polímero soluble en agua, con lo que se mejora la relación de movilidad entre el agua y el aceite.

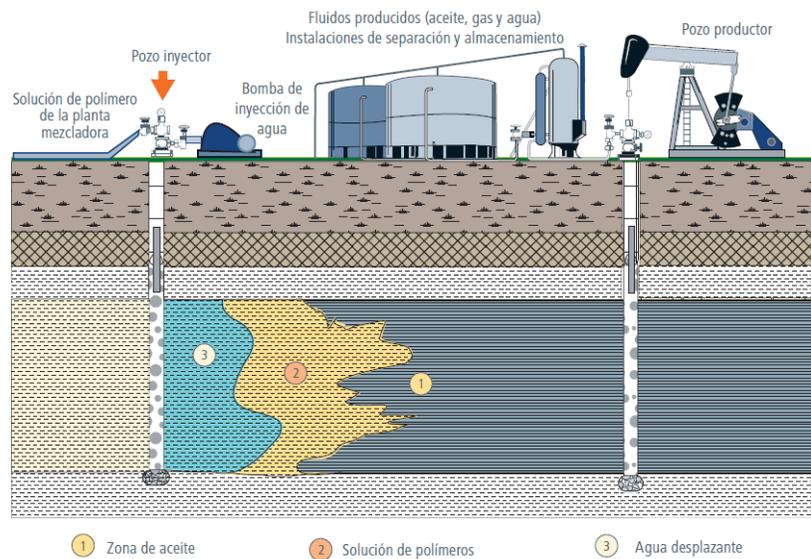
La inyección de polímeros mejora la recuperación de aceite mediante:

- *El incremento de la viscosidad del agua o salmuera.*
- *Decaimiento de la movilidad del agua, disminuyendo la permeabilidad relativa al agua.*
- *El mejoramiento del barrido vertical en el yacimiento*



En la actualidad, la inyección de polímeros es un método de recuperación mejorada de aceite que ha ganado prestigio alrededor del mundo, esto a partir de los resultados obtenidos en los distintos proyectos en los que se ha tenido un incremento en la recuperación de aceite de hasta más del 20% del aceite original en el lugar (AIL). (CNH, 2018)

En la figura 19 se muestra un esquema del proceso de inyección de polímeros como fluido desplazante en yacimiento.



**Figura 19.** *Inyección de polímeros (Adaptada CNH, Bailey. 1984)*



## II.11. Caracterización analítica

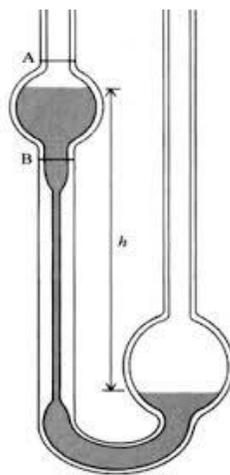
### II.11.1. *Peso molecular*

Muchas de las propiedades de los polímeros, como la resistencia mecánica, la elasticidad, la temperatura de transición vítrea o la temperatura de fusión de materiales semicristalinos, se deben al alto peso molecular de los mismos.

En la práctica básica de laboratorio, los pesos moleculares se determinan por la medida de la viscosidad intrínseca (López Carrasquero, 2004).

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero; ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales. La simplicidad en la medida y la utilidad de la relación viscosidad-peso molecular son tan buenas que éstas constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de polímeros. Las medidas de la viscosidad de una disolución, comúnmente, se realizan por comparación del *tiempo de flujo* ( $t$ ) requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente *tiempo de flujo* ( $t_0$ ), para el disolvente.

En la figura 20 se puede observar un esquema de un viscosímetro de Oswald, utilizado para la determinación del peso molecular de polímeros por medición de la viscosidad intrínseca de la disolución.

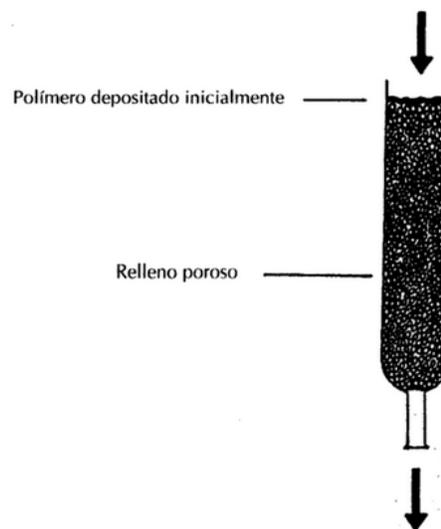


**Figura 20.** Viscosímetro de Oswald, para medición de viscosidad intrínseca



La cromatografía de permeación en gel (GPC), también denominada de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno. Debido a que las moléculas pequeñas penetran con mayor facilidad en las partículas de gel, las fracciones de más alto peso molecular se separan antes; de esta manera, la GPC separa las fracciones de acuerdo con su tamaño (López Carrasquero, 2004).

En la figura 21 se muestra el esquema de una columna utilizada para determinar la distribución de pesos moleculares por cromatografía de permeación de gel.



**Figura 21.** Columna de GPC, rellena por un polímero reticulado y rellena por el disolvente.

En la mayor parte de los métodos de determinación del peso molecular se determina el número de moléculas solubles, más que su tamaño, y se denomina *peso molecular promedio numérico* que representa el peso actual de muestra de polímero dividido por el número actual de moléculas que contiene, expresándose como:

**Ecuación 8.** *Peso molecular promedio numérico.*

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

El peso molecular promedio en peso está definido por:



**Ecuación 9.** *Peso molecular promedio en peso.*

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

El peso molecular promedio viscoso está definido por la ecuación 10, donde  $\alpha$  es una constante.

**Ecuación 10.** *Peso molecular promedio viscoso*

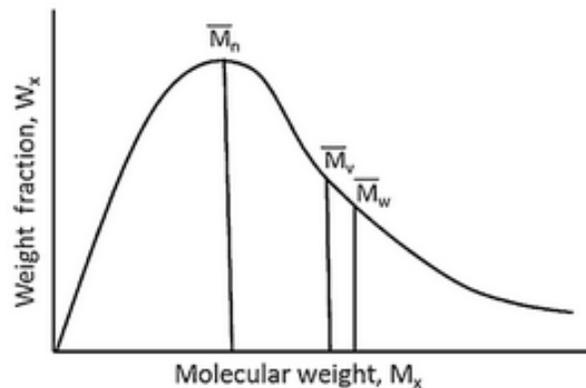
$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

La medición de la polidispersidad en un polímero está definida como:

**Ecuación 11.** *Polidispersidad.*

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Para todos los polímeros esta relación es siempre mayor que uno y se incrementa con el *ensanchamiento* de la distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés), como se muestra en la figura 22.



**Figura 22.** *Distribución de pesos moleculares en una muestra típica de polímero.* (Wei-Fang Su, 2013)



### II.11.2. *Reología*

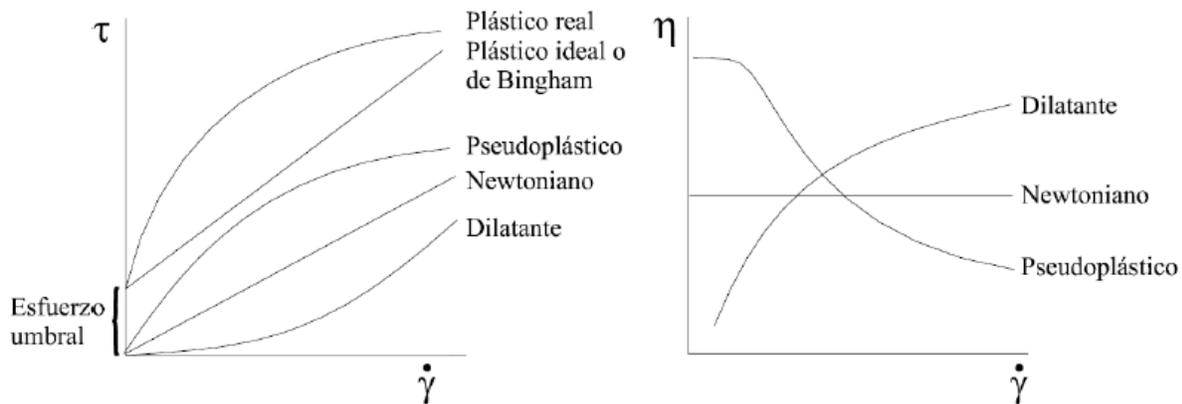
La reología es una disciplina científica que se dedica al estudio del tiempo característico de fluidez de la materia; aunque suele restringirse a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas. La palabra reología proviene del griego *rheos* la cual significa “fluir”.

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) (Barnes, 1989).

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) y la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ). Con lo cual la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

En fluidos no newtonianos, la relación  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$  no es lineal, es decir, la viscosidad no permanece constante, sino que está en función de la velocidad cortante. Los fluidos pseudoplásticos son aquellos cuya viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta el gradiente de velocidad. Mientras que los dilatantes son aquellos cuya viscosidad aparente aumenta a medida que lo hace el gradiente de velocidad.

En la figura 23 se observan los gráficos que representan la clasificación de fluidos en función del esfuerzo de corte y de la viscosidad.



**Figura 23.** Clasificación de fluidos, en función del esfuerzo de corte y viscosidad.

### II.11.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (*FTIR*) se basa en que las sustancias químicas tienen frecuencias vibracionales específicas en cada uno de sus enlaces químicos que corresponden a los niveles de energía de una molécula. Estas frecuencias dependen de:

- La geometría molecular
- Las masas atómicas
- La energía potencial de la molécula
- Acoplamiento vibracional

Esta técnica permite el análisis de polímeros solubles y polímeros insolubles. Esto es sensible hacia la característica estructural como a los grupos funcionales (carbonilos, aromáticos, etc.) cadenas de constitución, grupos terminales y la composición de los copolímeros.

La espectroscopia IR se puede usar cuando se necesiten especificidad y selectividad química. Todos los procedimientos de identificación se basan en que los compuestos sean puros, pero como pocas veces las muestras lo son, entonces es necesario verificar su pureza antes de efectuar el análisis espectral.



En muestras de polímeros, los aditivos tales como cargas, antioxidantes, lubricantes y agentes desmoldantes pueden generar interferencias espectrales, sin embargo, excepto por las cargas y plastificantes, los aditivos de proceso y estabilizadores generalmente consisten en aproximadamente el 1% del total del polímero y contribuyen muy poco en el espectro (López-Serrano, 2015)

#### **II.11.4. Análisis elemental**

El Análisis Elemental es la técnica que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio rango de muestras, de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Esta técnica analítica es complementaria de otras de análisis estructural para la confirmación de la fórmula molecular de compuestos provenientes de síntesis orgánica o inorgánica. Las principales áreas de aplicación son: Análisis de fármacos, suelos y sedimentos, polímeros, industria alimenticia, control ambiental, materiales agrícolas, productos naturales, aceites, entre otras. <sup>[4]</sup>

#### **II.11.5. Resonancia Magnética Nuclear**

La Resonancia Magnética Nuclear (*RMN*) es la herramienta analítica que proporciona más información estructural y estereoquímica en un tiempo asequible. La técnica no es destructiva y tiene aplicaciones en todas las áreas de la Química y en algunas de la Biología. La RMN es una espectroscopia de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación.

Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un imán, actualmente una bobina superconductora, que suministra el campo magnético principal, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los núcleos, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro.



Entre los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos son magnéticamente activos el protón ( $^1\text{H}$ ), carbono ( $^{13}\text{C}$ ), nitrógeno ( $^{15}\text{N}$ ), fósforo ( $^{31}\text{P}$ ) y flúor ( $^{19}\text{F}$ ).<sup>[4]</sup>

#### **II.11.6. Análisis Termogravimétrico**

En esta técnica se detectan los cambios en el peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico.

Este análisis registra la variación en el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el uso de una termobalanza asociada a una fuente de calor programable. Esta técnica brinda más información que la perdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden sustancias volátiles retenida, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.

El análisis de TGA representa una forma rápida y sencilla de análisis de la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.<sup>[5]</sup>

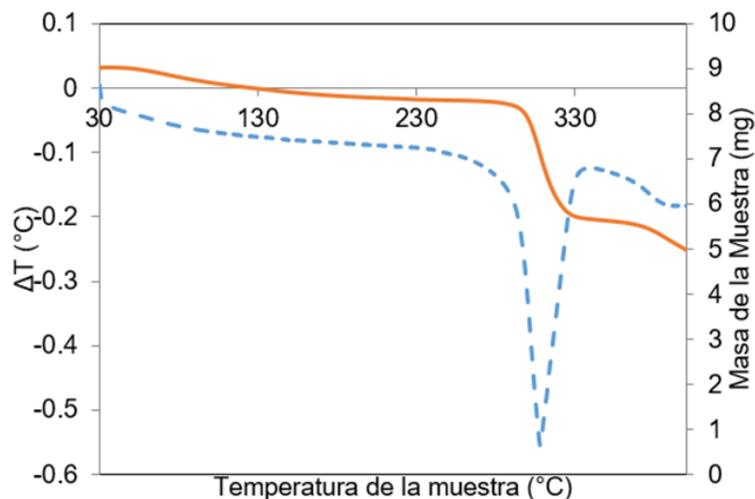
#### **II.11.7. Calorimetría Diferencial de Barrido**

Una de las técnicas que ampliamente se utilizan para medir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la de fusión ( $T_f$ ) es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Siendo una de las técnicas modernas analíticas más fáciles de usar, debido a que requiere una preparación mínima de la muestra y la información cuantitativa puede ser obtenida a partir de ésta. La ventaja de esta técnica es que permite corridas a alta velocidad.

Esta técnica mide la diferencia en la cantidad de calor requerido para incrementar la temperatura de una muestra que se somete a transformaciones físicas, en comparación con una referencia, en función del tiempo. La referencia suele ser un material inerte y recuperable como aluminio o indio.<sup>[5]</sup>



Los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante dichas transiciones y registrarlo en un gráfico de flujo de calor en función de la temperatura. El calor que fluye en la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.



**Figura 24.** Termograma DSC (Línea punteada) y TGA (Línea continua)



### Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos, material y equipos utilizados, así como los procedimientos experimentales desarrollados durante el proceso de elaboración de este trabajo.

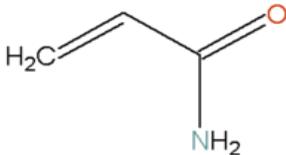
#### III.1. Reactivos y material

En las tablas 10, 11 y 12 se describen el material, los reactivos y los equipos e instrumentos utilizados durante el desarrollo experimental, descrito posteriormente.

TABLA 10. MATERIAL

Material	Especificaciones
Vasos de Precipitados	De 25, 50, 100, 150 y 250 ml; para la preparación y contención de las sustancias y disoluciones
Probeta graduada	De 10 ml, para la medir el volumen a utilizar en las disoluciones
Espátula	De doble punta, metálica, para manipular las muestras de reactivos sólidas
Frasco de vidrio	De 100 ml, para contener el producto de la reacción.
Viales	De 30 ml, para la contención de muestras y disoluciones.
Celdas	Para las mediciones en el MultiScan MS20
Jeringas	De 5 y 10 ml, para la toma de muestras de reactivos líquidos y disoluciones
Mortero con pistilo	Para <i>moler</i> el polímero resultante hasta tener partículas de tamaño homogéneo.
Portamuestra/cubreobjetos	Para la medición del tamaño de gota de la emulsión

TABLA 11. REACTIVOS

ESTRUCTURA	REACTIVO	CALIDAD	P.M [g/mol]	PROVEEDOR
	ACRILAMIDA	99.8 %	71.09	MERCK



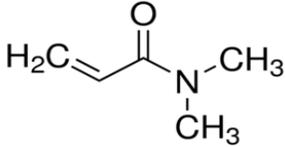
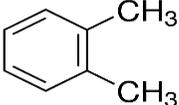
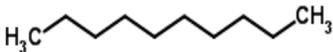
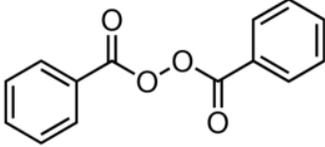
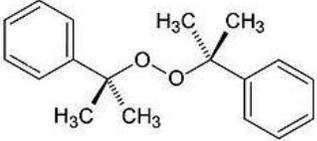
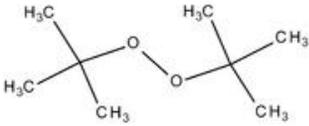
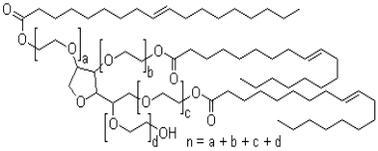
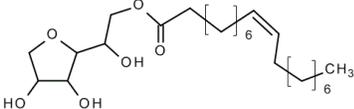
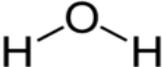
	N-N DIMETILACRILAMIDA	99.9 %	99.13	SIGMA ALDRICH
	o-XILENO	99.2%	106.12	SIGMA ALDRICH
	n-DECANO	>95%	142.28	SIGMA ALDRICH
	PERÓXIDO DE BENZOILO	64 %	242.23	SIGMA ALDRICH
	PERÓXIDO DE DICUMILO	99 %	270	SIGMA ALDRICH
	PERÓXIDO DE <i>TERC</i> -BUTILO	99.2%	146.23	SIGMA ALDRICH
	TWEEN 85	99.7 %	428.6	SIGMA ALDRICH
	SPAN 80	68.5 %	428.6	SIGMA ALDRICH
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	BIOSOFT N25-3	99.5 %	330	STEPAN
	AGUA DESIONIZADA	100 %	18	MILLIPORE



TABLA 12. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

Equipo	Marca	Función	Especificaciones
Reactor Atlas tipo batch	SYRRIS	Síntesis de polímeros por lotes.	Configuración enchaquetada, control de temperatura acorde a recirculador y agitación mecánica.
Balanza analítica	SANTORIUS	Pesar las cantidades a utilizar de reactivos	Peso Máximo de 200 g Resolución de 0.0001 g
Recirculador F25	JULABO	Controlar la temperatura del reactor, a fin de que esta no variara.	Intervalo de Operación: -10°C a 110 °C
Agitador	HEIDOLPH	Mezclado eficiente en el reactor.	Torque Máximo: 1000 mNm
Dispensor	IKA	Dispersarla fase interna en la fase externa	Rango de velocidad 3000 – 25 000 rpm Limite viscosidad 5000 mPa*s
Medidor Multiparamétrico	OAKTON	Realiza mediciones simultaneas de parámetros como pH o conductividad	Temperatura 0°C – 60 °C Exactitud pH $\pm$ 0. 002 Conductividad 1 $\mu$ S/cm - 200 mS/cm
Multiscan MS20	DATAPHYSICS	Caracterización y estabilidad de partículas	Resolución < 20 $\mu$ m Temperatura: 4-80 °C



Como resultado de la revisión bibliográfica realizada, y descrita en el capítulo I, se realizó la propuesta de síntesis de poliácridamida debido a su relevancia y aplicación en la industria petrolera; además de una metodología de síntesis de este polímero *vía* emulsión inversa, la cual se describe en la siguiente sección.

### III.2. Ruta Experimental

Las etapas para la elaboración de este trabajo se presentan en la figura 25 y se describen de manera resumida a continuación.

La primera etapa consistió en la búsqueda en la literatura y el análisis de técnicas para la síntesis de polímeros base acrilamida *vía* emulsión inversa. Teniendo como resultado de esta búsqueda el procedimiento técnico y la síntesis de la poliácridamida. Sin embargo, durante el desarrollo de la síntesis se observaron deficiencias tanto en el proceso de polimerización como en la estabilidad de la emulsión. Con la finalidad de mejorar el proceso de síntesis se realizaron las siguientes mejoras experimentales:

- Se garantizó que la síntesis del polímero se llevará a cabo en un sistema con comportamiento de fases del tipo II\* de Winsor (emulsión inversa), mediante la medición de la conductimetría.
- Se logró la mejora en la estabilidad de la emulsión optimizando la relación de fases agua/aceite y la concentración del tensoactivo utilizado.
- En la textura de la emulsión se aseguró una mejor distribución del tamaño de la fase dispersa a través de una mayor agitación mecánica.

Como resultado de estas pruebas de estabilidad se obtiene la metodología de síntesis MED\_002, con la cual se realizaron síntesis de prueba evaluando la funcionalidad de diferentes iniciadores en la estabilidad del látex.

Con la obtención del procedimiento de síntesis *vía* emulsión inversa que asegurara la reproducibilidad entre lotes se realizó la validación mediante la síntesis de poliácridamida y un terpolímero reportado en la literatura. Una vez validado el procedimiento de síntesis *vía* emulsión inversa se realizaron procesos de síntesis de polímeros asociativos.



Los resultados del desarrollo de la metodología y las síntesis realizadas se muestran en el capítulo IV.

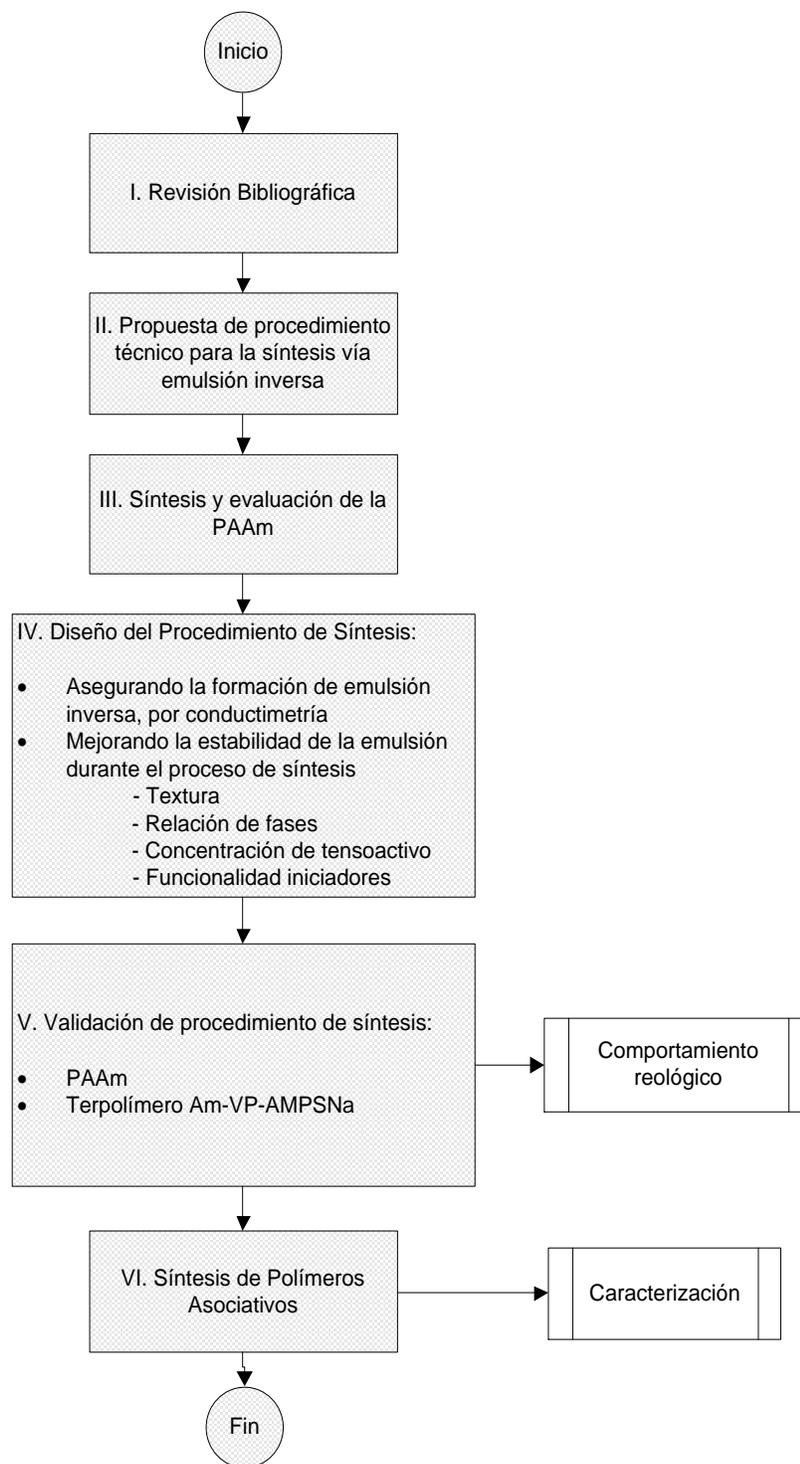


Figura 25. Ruta de desarrollo del procedimiento experimental



### III.2.1. Propuesta de procedimiento técnico para la síntesis *vía* emulsión inversa

Como resultado de la revisión bibliográfica y con base en el desarrollo experimental descrito por diversos autores, durante la revisión de antecedentes en polimerización *vía* emulsión inversa, se planteó una metodología inicial de síntesis de poliacrilamida.

La metodología de síntesis (MED\_001) se muestra en la figura 26 y se realiza la descripción de los pasos a continuación.

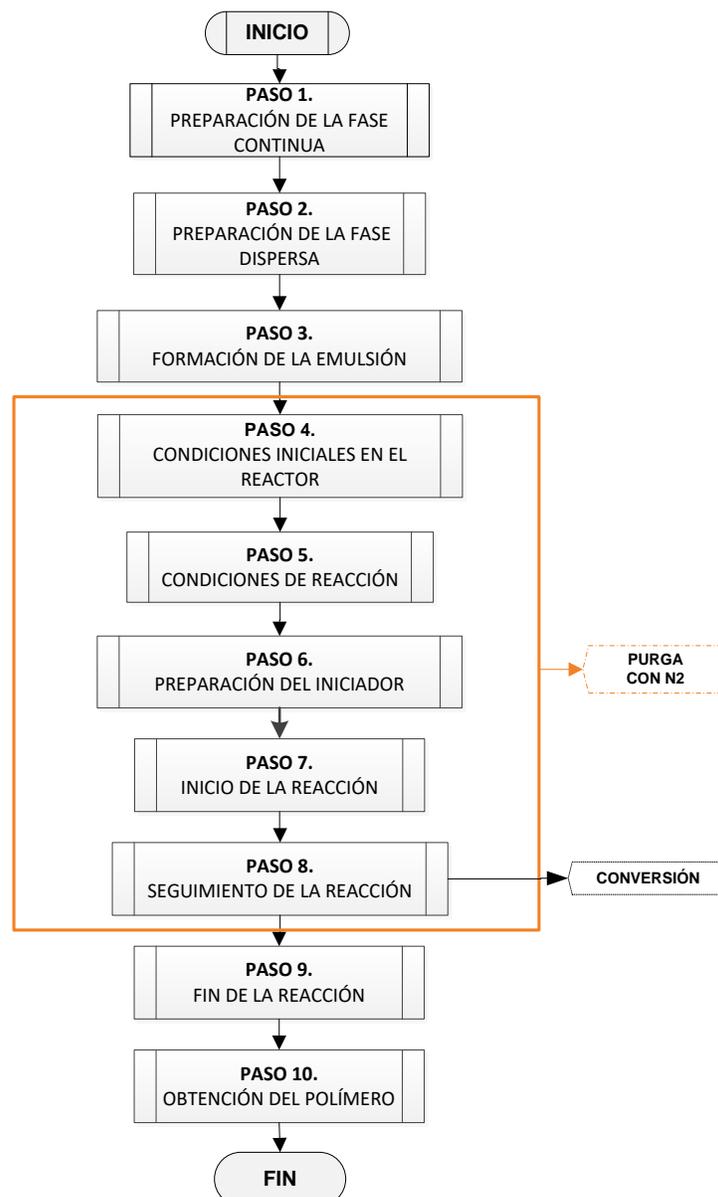


Figura 26. Propuesta para la síntesis de polímeros *vía* emulsión inversa (MED\_001)



## Descripción de cada Etapa

### **Paso 1. PREPARACIÓN DE LA FASE CONTINUA (ORGÁNICA).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Agregar el disolvente orgánico. Reservar 5 ml para la preparación de la disolución de iniciador en el paso 6.*
- *Adicionar el emulsificante*
- *Disolver el emulsificante en el disolvente en una parrilla de agitación magnética a 500 rpm*
- *Mantener la agitación hasta la asegurar la completa disolución del tensoactivo.*

### **Paso 2. PREPARACIÓN DE LA FASE DISPERSA (ACUOSA).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Disolver la acrilamida en agua, en una parrilla de agitación magnética*
- *Mantener la agitación hasta la asegurar la completa disolución del monómero.*

### **Paso 3. FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN.**

En el vaso de precipitado que contiene la fase orgánica:

- *Adicionar la disolución de acrilamida a flujo de 3 ml/min, bajo agitación.*
- *Mantener la agitación constante hasta la completa adición de la fase dispersa.*

### **Paso 4. CONDICIONES INICIALES EN EL REACTOR.**

En un reactor por lotes:

- *Agregar la emulsión formada y mantener al sistema bajo agitación a 190 rpm.*
- *Controlar la temperatura del reactor a 30 °C.*
- *Purgar durante 40 minutos al sistema con nitrógeno, con el objetivo de evitar la inhibición de la reacción.*

### **Paso 5. CONDICIONES DE REACCIÓN.**

En el reactor por lotes:

- *Elevar la temperatura del reactor a la de reacción (60 °C).*
- *Mantener durante el resto del proceso la purga y agitación.*

### **Paso 6. PREPARACIÓN DEL INICIADOR.**

*En un vaso de precipitado,*

- *Disolver el iniciador en 5 ml del disolvente orgánico.*



**Paso 7. INICIO DE LA REACCIÓN.**

- *Adicionar el iniciador, mantener la agitación en el reactor*
- *Mantener con las condiciones de agitación y temperatura durante 1 hora.*

**Paso 8. SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN.**

- *Extraer muestras de 1 ml del sistema a diferentes tiempos, con el fin de determinar la conversión.*

**Paso 9. FIN DE LA REACCIÓN.**

- *Suspender la purga con nitrógeno una vez transcurrido el tiempo de reacción*
- *Enfriar el reactor a temperatura ambiente.*

**Paso 10. OBTENCIÓN DEL POLÍMERO.**

- *Precipitar el polímero, disolviendo el látex obtenido en acetona en una relación volumétrica [1:1].*
- *Colocar el polímero en un crisol de porcelana y secar en un horno de vacío a 50°.*
- *Resguardar el polímero obtenido en un frasco con tapa, para pruebas posteriores.*

Con esta metodología propuesta se realizó la síntesis de poliacrilamida de acuerdo con las concentraciones y condiciones experimentales reportadas por el trabajo de diversos autores, las cuales fueron descritas en la etapa de revisión bibliográfica. Las condiciones de síntesis y la evaluación de las características de ésta se describen en la siguiente sección.



### III.2.2. Síntesis y evaluación de PAAm.

La selección y síntesis de poliacrilamida se realizó debido a que es uno de los homopolímeros sintéticos y de mayor estudio para su uso en la industria petrolera como modificador de movilidad en fluidos de desplazamiento en yacimientos petroleros.

Tomando en consideración los reactivos utilizados en trabajos reportados de síntesis de polímeros base acrilamida y con base en la disponibilidad dentro del inventario del laboratorio, la síntesis se realizó de acuerdo con la formulación mostrada en la tabla 13. El uso del iniciador y el disolvente orgánico está basado en el trabajo de Vanderhoff, J.W *et. al.* (1984), mientras que el tensoactivo se seleccionó a partir de los resultados como emulsificante reportados por García-Uriostegui *et. al.* (2017)

TABLA 13. CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE ACRILAMIDA, DE ACUERDO CON LA MED\_001.

REACTIVO	CONCENTRACIÓN [% w]
Tween 85	8*
Peróxido de benzoílo	0.1*
Acrilamida	31.2**

\*Respecto a la fase orgánica (o-xileno).

\*\*Respecto a la fase acuosa.

Relación de fases (FA/FO) 47/53

El análisis de los resultados de esta síntesis muestra deficiencias en el comportamiento de fases de la emulsión tales como inestabilidad y el tipo de emulsión resultante, las cuales fueron consideradas las principales causas del producto obtenido por este procedimiento. Por lo cual fue necesario la realización de un desarrollo experimental que permitiera establecer las condiciones que garantizaran la estabilidad de la emulsión inversa durante todo el proceso de síntesis.



### III.2.3. Diseño de Procedimiento de Síntesis.

Debido a las deficiencias observadas en el comportamiento de fases de la emulsión en la que se realizó la síntesis de poliacrilamida, así como en las características del producto obtenido de ésta, se realizaron pruebas experimentales que permitieron dar solución a estas deficiencias asegurando así que la emulsión fuera inversa durante todo el proceso de síntesis y que además presentara estabilidad de fases durante el mismo lapso. El desarrollo de este procedimiento experimental se describe a continuación.

#### III.2.3.1. *Estabilidad de la emulsión.*

Debido a la inestabilidad de fases presentada por el látex de la síntesis de poliacrilamida fue necesario llevar a cabo un estudio de estabilidad de la emulsión para síntesis posteriores, para ello se realizó una revisión en la literatura acerca de los factores involucrados en la estabilidad de éstas.

De esta revisión se encontró que las variables que suelen modificarse durante la formación de emulsiones son principalmente la concentración de los tensoactivos utilizados y la relación volumétrica de las fases. Siendo estas variables las primeras en valorarse con el fin de determinar la estabilidad de la emulsión.

Para estas pruebas de estabilidad se buscó dentro del inventario disponible tensoactivos que cumplieran con la característica de ser no iónicos, esto con el propósito de evitar las interacciones de las cargas en la disolución. De esta manera, los tensoactivos considerados se muestran en la tabla 14.



TABLA 14. LISTA DE TENSOACTIVOS DISPONIBLES PARA LA PRUEBA DE ESTABILIDAD.

TENSOACTIVO	HLB
SPAN 85	1.8
CANARCEL	3.7
SPAN 80	4.3
SPAN 60	4.7
TRITON X-15	4.9
BIOSOFT N25-3	8
TERGITOL NP-4	8.9
TWEEN 85	11
BIOSOFT N1-5	11.2
BIOSOFT EC-690	12.2
BIOSOFT EC-639	13.3

De esta lista se decidió utilizar *Span 80*, *Biosoft N25-3* así como *Tween 85*.

El primero fue seleccionado debido a que en la literatura especializada<sup>[21]</sup> se reporta que tensoactivos con valores de HLB bajos (3-6) funcionan como buenos estabilizadores de emulsiones agua en aceite. El Biosoft N25-3 debido a que autores como Shaw (1992) mencionan que surfactantes con valores intermedios de HLB (7-11) poseen la característica de ser excelentes emulsificantes W/O.

A la vez que Tween 85 se utilizó dadas las características mencionadas anteriormente y por trabajos previos que muestran buenos resultados en la formación de emulsiones inversas utilizando este tensoactivo, tal es el caso del trabajo reportado por García-Uriostegui *et. al.* (2017).



En la tabla 15 se muestra la matriz de experimentos con la cual se estudió el efecto del tensoactivo utilizado, su concentración, así como la relación volumétrica de las fases acuosa (disolución de acrilamida) - orgánica (o-xileno).

TABLA 15. MATRIZ DE EXPERIMENTOS PARA LAS PRUEBA DE ESTABILIDAD.

Tensoactivo	(FA/FO)	[Tensoactivo] %w
TWEEN 85	47/53	5
		10
		15
	40/60	5
		10
		15
	10/90	5
		10
		15
BIOSOFT	47/53	5
		10
		15
	40/60	5
		10
		15
	10/90	5
		10
		15
SPAN 80	47/53	5
		10
		15
	40/60	5
		10
		15
	10/90	5
		10
		15

Una vez determinadas las condiciones de relación de fases y concentración en las que cada tensoactivo brinda mayor estabilidad a la emulsión se realizó la sustitución del disolvente orgánico aromático utilizado inicialmente. Para la selección del nuevo disolvente se definieron como características requeridas un punto de ebullición mayor a 100 °C y baja viscosidad. La elección se realizó a partir de los disolventes orgánicos disponibles en el inventario interno, evitando en lo posible compuestos aromáticos o halogenados debido a sus propiedades neurotóxicas.



En la tabla 16 se muestra la lista de disolventes que cumplían con estas características; siendo seleccionado el *n*-decano, con punto de ebullición de 174.2 °C y viscosidad de 0.92 cP.

TABLA 16. DISOLVENTES DISPONIBLES EN INVENTARIO.

DISOLVENTE	T <sub>eb.</sub> [°C]	Viscosidad [cP]
Dimetilformamida	153	0.9
Nitroetano	114	0.68
Piridina	115.3	0.94
Dioxano	101.3	1.54
Ácido acético	117.9	1.26
Alcohol butílico	117.7	3
Butanol	177.7	3.01
<i>n</i> -Decano	174.2	0.92
2-propanol	117.7	2.35
Éter butílico	142.2	0.7
<i>o</i> -xileno	144	0.76
<i>p</i> -xileno	138	0.7
<i>i</i> -Octano	99.2	0.5
Metoxietano	124.6	1.72
Éter bencílico	288.3	5.33
Ciclohexanona	155.7	2.24
Benzonitrilo	191.1	1.22
Alcohol bencílico	205.5	5.8
Dimetilsulfoxida	189	2.24

Con el cambio de disolvente se realizaron emulsiones a las condiciones con las que cada tensoactivo les brindó mayor estabilidad a las emulsiones anteriores, obteniendo resultados similares a las preparadas con *o*-xileno, los cuales fueron corroborados por la medición de su estabilidad de fases mediante el equipo MS20.



Establecida la relación volumétrica de fases y la concentración de tensoactivo a las cuales se obtiene una mayor estabilidad en la emulsión se realizaron pruebas de estabilidad en función de la temperatura. Para éstas se decidió utilizar el equipo MultiScan MS20 (figura 27) el cual realiza el monitoreo de la estabilidad de las fases por medio de la interacción de la muestra bajo un haz de luz, al tiempo que permite el control de la temperatura de operación. En este equipo se realizaron pruebas de temperatura a 30 °C, 50 °C y 60 °C en aquellas emulsiones que resultaron más estables con cada tensoactivo.



**Figura 27.** *Equipo MultiScan MS20, utilizado para las pruebas de estabilidad de fases.*

La realización de estas pruebas se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento MEP\_01 que se muestra en la figura 28 y que se describen a continuación.

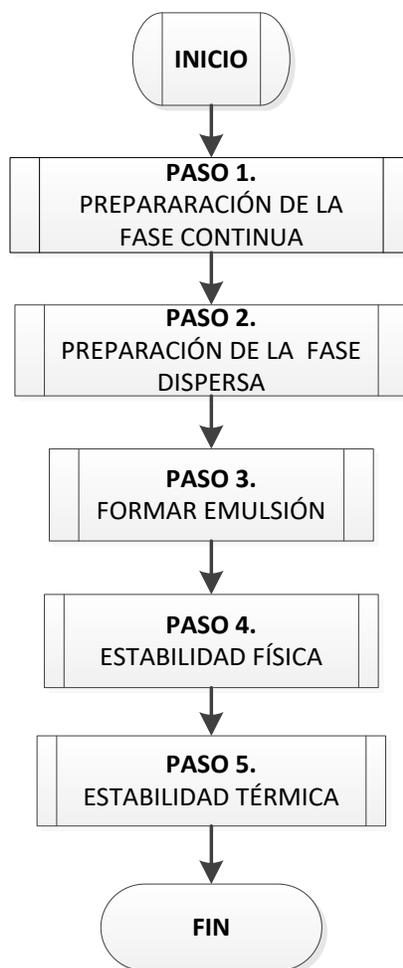


Figura 28. Estabilidad de fases (MEP\_01)

### Descripción de cada Etapa

#### Paso 1. PREPARACIÓN DE LA FASE CONTINUA (orgánica).

En un vaso de precipitado:

- Agregar el disolvente orgánico.
- Agregar el emulsificante.
- Disolver el emulsificante en el disolvente en una parrilla de agitación magnética a 500 rpm
- Mantener la agitación hasta asegurar la completa disolución del tensoactivo.

#### Paso 2. PREPARACIÓN DE LA FASE DISPERSA (acuosa).

En un vaso de precipitado:

- Disolver la acrilamida en agua, en una parrilla de agitación magnética.



### **Paso 3. FORMAR EMULSIÓN.**

- *Adicionar 5 ml de la fase acuosa con el fin de crear la emulsión. Permitir la homogenización.*
- *Adicionar la disolución de acrilamida al vaso de precipitados que contiene la fase orgánica, con un flujo de 1 ml/min.*
- *Mantener la agitación constante hasta la completa adición de la fase dispersa.*

### **Paso 4. ESTABILIDAD FÍSICA.**

- *Retirar la emulsión. Tapar y dejar en reposo durante 24 horas.*
- *Evaluar la separación de la emulsión después del tiempo de reposo.*
- *Registrar las condiciones a las cuales cada emulsión presentó menor separación.*

### **Paso 5. ESTABILIDAD TÉRMICA**

- *Tomar una muestra de la emulsión preparada y colocarla en la celda del MultiScan MS20.*
- *Cuidar que el líquido no llene completamente la celda, quedando al menos 1 cm debajo del borde.*
- *Colocar la celda en la torre de temperatura del equipo.*
- *Operar el MS20 durante 1 hora a temperatura de 30 °C. Repetir el procedimiento anterior a temperatura de 50 °C y 60 °C*
- *Exportar los datos proporcionados por el programa y construir el gráfico de BackScattering y Transmission.*

Además de estable la emulsión requerida debe ser inversa (del tipo W/O) durante todo el proceso de síntesis; esto debido a la naturaleza hidrofóbica del comonomero utilizado para la obtención de los polímeros asociativos. Para ello se realizaron pruebas con las que se verificó que la emulsión fuera inversa a través de los procesos de cambio de temperatura durante la síntesis.



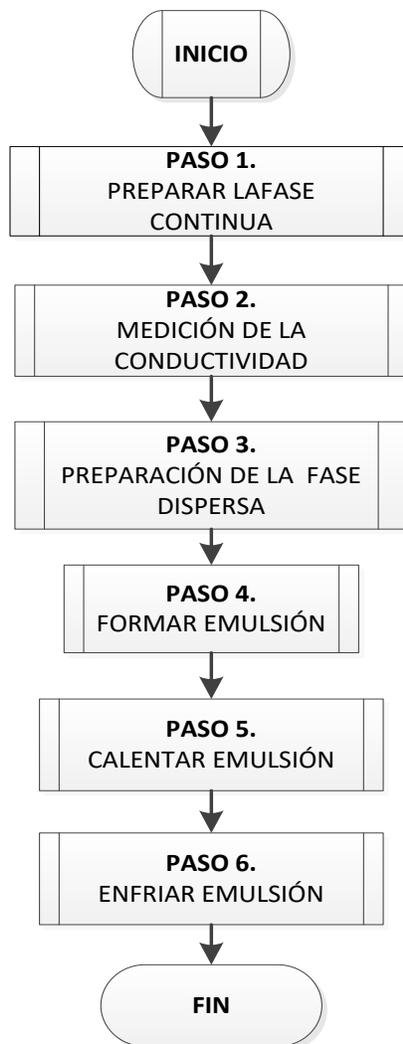
### **III. 2.3.2. Tipo de emulsión.**

Debido a la necesidad de asegurar que la emulsión sea inversa a temperatura de reacción y que no existiera inversión de fases durante el proceso de calentamiento o enfriamiento se efectuaron pruebas para determinar el tipo de emulsión con cada tensoactivo utilizado.

Estos experimentos se realizaron inicialmente por prueba de dilución, la cual establece que *la fase en la que es miscible la emulsión será la continua o externa*. Este método a pesar de su simplicidad carece de un fundamento que corrobore la precisión de los resultados, pues en algunos casos la observación del grado de miscibilidad de las fases podría ser confusa y generar errores en la clasificación del tipo de emulsión.

Esta problemática derivó en la realización de la medición por un método analítico que ofreciera una mayor certeza en la determinación del tipo de emulsión. El método de conductividad eléctrica se basa en la medición de la conductividad de la fase continua en la emulsión; será baja si la fase externa es un compuesto orgánico y alta para otro tipo de disolventes como el agua (Salager, 1999)

La metodología *MEP\_02* se utilizó para determinar el tipo de emulsión a través de la medición de la conductividad de la fase continua de la emulsión, esta metodología de prueba se muestra en la figura 29 y se describe a continuación.



**Figura 29.** Tipo de emulsión. (MEP\_02)

### Descripción de cada Etapa

#### **Paso 1. PREPARAR LA FASE CONTINUA (orgánica).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Agregar el disolvente orgánico.*
- *Agregar el emulsificante en el disolvente orgánico.*
- *Disolver el emulsificante en el disolvente, en una parrilla de agitación magnética a 500 rpm*
- *Mantener la agitación hasta asegurar la completa disolución del tensoactivo.*
- *Colocar el vaso con la fase orgánica en uno de mayor volumen con 1/3 de agua, mantener la agitación.*



### **Paso 2. MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD**

- *Sumergir el electrodo, procurando que éste no toque el fondo del vaso ni choque con la barra de agitación.*
- *Reducir la agitación a 300 rpm*
- *Iniciar la medición de la conductividad.*

### **Paso 3. PREPARACIÓN DE LA FASE DISPERSA (acuosa).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Disolver la acrilamida en agua, en una parrilla de agitación magnética.*

### **Paso 4. FORMAR EMULSIÓN.**

- *Adicionar 5 ml de la fase acuosa, con el fin de crear la emulsión. Permitir la homogenización.*
- *Adicionar la disolución de acrilamida al vaso de precipitados que contiene la fase orgánica, a flujo de 1 ml/min.*
- *Mantener la agitación constante hasta la completa adición de la fase dispersa.*

### **Paso 5. CALENTAR EMULSIÓN.**

- *Elevar la temperatura de la parrilla en intervalos de 5 °C cada 10 minutos hasta alcanzar la temperatura de reacción.*
- *Mantener la agitación constante durante todo el proceso, así como la medición de la conductividad.*

### **Paso 6. ENFRIAR EMULSIÓN.**

- *Disminuir la temperatura de la parrilla en intervalos de 5 °C cada 10 minutos, una vez estabilizada en 60 °C, con el fin de propiciar la caída de la temperatura hasta la inicial.*
- *Mantener la agitación constante durante todo el proceso, así como la medición de la conductividad.*

Determinadas las condiciones con las cuales la emulsión es estable e inversa durante todo el proceso, se realizaron síntesis de polímeros asociativos con éstas. Sin embargo, la conversión obtenida fue baja acompañada de la desestabilidad del látex al final de la polimerización por lo cual se realizaron pruebas que solucionaran esta problemática.



### III.2.3.3. *Estabilidad del látex.*

La emulsión obtenida a pesar de presentar buena estabilidad antes y durante el proceso de síntesis debe cumplir también con el objetivo de mantener esa estabilidad finalizada la polimerización, obteniendo así un látex sin separación de fases.

Como se mencionó anteriormente la estabilidad de la emulsión depende de la energía mecánica suministrada para su formación, debido a que con tamaños de gota homogéneos la probabilidad de que las partículas se agrupen es más baja, debido a la estabilidad fisicoquímica de la emulsión por efecto de la reducción de la tensión interfacial. Las pruebas realizadas consistieron en la formación de la emulsión mediante la aplicación de una alta cantidad de energía mecánica, midiendo el tamaño de partícula y la separación de fases después de 24 horas.

Estas pruebas se hicieron utilizando el equipo dispersor IKA (figura 30) modelo T18-ULTRA TURRAX, en el cual se realizó la formación de la emulsión a tres diferentes velocidades de dispersión variando en cada una la concentración del tensoactivo utilizado.



**Figura 30.** *Dispersor IKA, utilizado para las pruebas de estabilidad de látex.*



La matriz de experimentos realizados se muestra en la tabla 17, en la cual la letra corresponde a la concentración de Span 80 y el número a la velocidad de agitación.

TABLA 17. MATRIZ DE EXPERIMENTOS PARA LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.

		Concentración de SPAN 80			
		1%w	5%w	10%w	15%w
velocidad de agitación [rpm]	4000	A1	B1	C1	D1
	8000	A2	B2	C2	D2
	12000	A3	B3	C3	D3

La metodología para estas pruebas (MEP\_03) se muestra en la figura 31 y se describe a continuación.

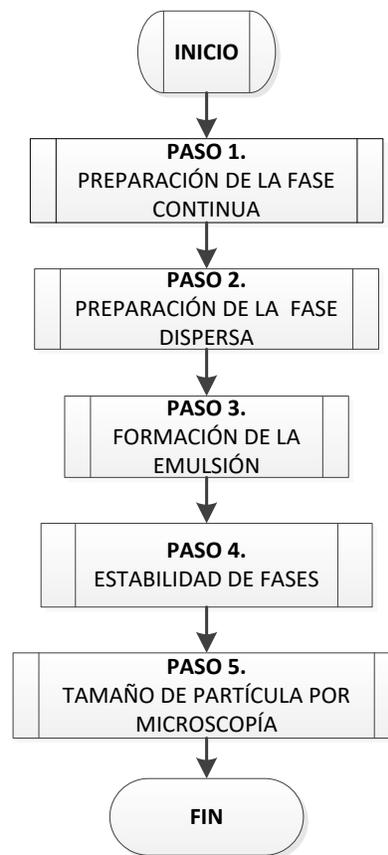


Figura 31. Estabilidad mecánica (MEP\_03).



## Descripción de cada Etapa

### Paso 1. PREPARACIÓN DE LA FASE CONTINUA (orgánica).

*En un vaso de precipitado:*

- *Agregar el disolvente orgánico.*
- *Añadir el emulsificante.*
- *Disolver el emulsificante en el disolvente, en una parrilla de agitación magnética a 500 rpm*
- *Mantener la agitación hasta la asegurar la completa disolución del tensoactivo.*

### Paso 2. PREPARACIÓN DE LA FASE DISPERSA.

*En un vaso de precipitado:*

- *Disolver la acrilamida en agua, en una parrilla de agitación magnética.*

### Paso 3. FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN.

- *Colocar el vaso con la fase continua en el dispersor*
- *Adicionar 5 ml de la fase acuosa con el fin de crear la emulsión. Permitir la homogenización.*
- *Encender el dispersor a velocidad de 3000 rpm.*
- *Adicionar la disolución de acrilamida al vaso de precipitados que contiene la fase orgánica, a flujo de 5 ml/min.*
- *Incrementar la velocidad de dispersión hasta la deseada.*
- *Mantener la dispersión durante 10 minutos.*

### Paso 4. ESTABILIDAD DE FASES

- *Retirar el vaso de precipitado con la emulsión formada.*
- *Colocar una porción en un vial de NMR, con el objetivo de visualizar la estabilidad de la emulsión después de 24 horas.*

### Paso 5. TAMAÑO DE PARTÍCULA POR MICROSCOPIA

- *Colocar en el portamuestras un par de gotas de la emulsión; evitar la entrada de aire colocando el cubreobjetos lentamente.*
- *Colocar la muestra en el microscopio. Ajustar el objetivo para una mayor definición y nitidez de la muestra observada*
- *Medir el tamaño de la gota, mediante el software Motic, previa captura de pantalla de la zona con distribución mayoritariamente homogénea.*
- *Reportar los resultados de estabilidad y tamaño de la emulsión, para el posterior análisis de datos*



Las modificaciones realizadas para la formación de la emulsión en el exterior del reactor, mediante el Dispensador IKA, así como en las condiciones de operación durante la síntesis dieron como resultado la obtención de la Metodología para la síntesis de polímeros *vía* emulsión inversa (MED\_002), objetivo de este trabajo.

En la figura 32 se describe la metodología propuesta de síntesis de polímeros *vía* emulsión inversa (MED\_02).

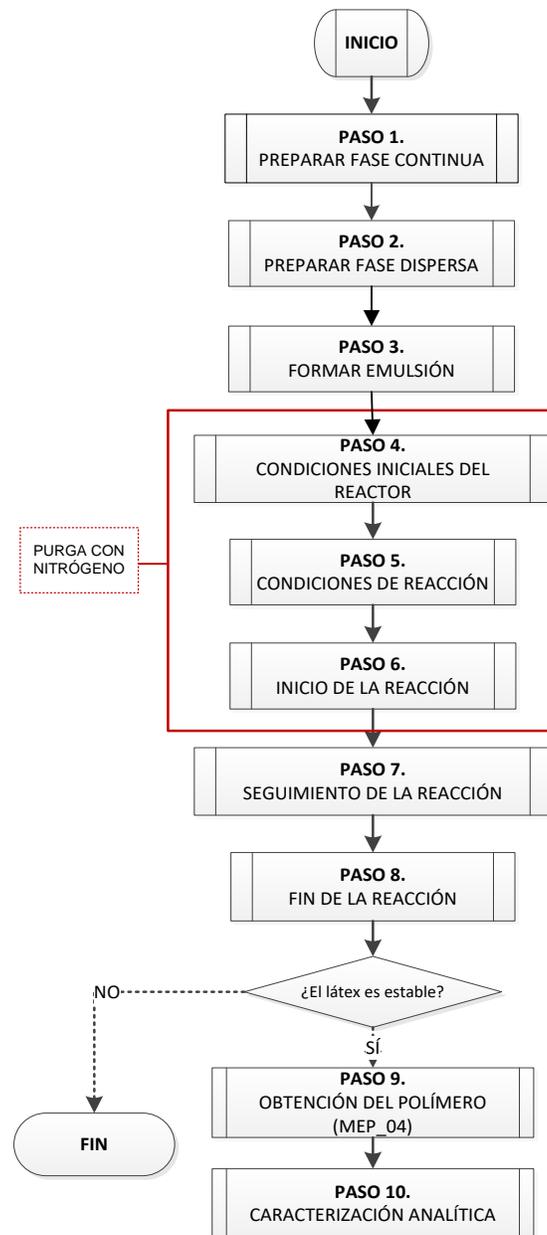


Figura 32. Síntesis de polímeros asociativos *vía* emulsión inversa (MED\_002)



## Descripción de cada Etapa

### **Etapa 1. PREPARAR FASE CONTINUA (orgánica).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Colocar el disolvente orgánico*
- *Añadir el tensoactivo.*
- *Mezclar en una parrilla de agitación magnética, hasta la completa disolución del tensoactivo.*

### **Paso 2. PREPARAR FASE DISPERSA (acuosa).**

*En un vaso de precipitado:*

- *Disolver la acrilamida en agua, en una parrilla de agitación magnética.*

### **Paso 3. FORMAR LA EMULSIÓN.**

- *Colocar el vaso con la fase orgánica en el dispersor.*
- *Adicionar 10 ml de la disolución de acrilamida al vaso con la fase orgánica.*
- *Encender el dispersor a velocidad mínima.*
- *Continuar la adición de la disolución de acrilamida con un flujo de 5 ml/min.*
- *Adicionar el resto de los monómeros.*
- *Incrementar la velocidad de dispersión a 12,000 rpm. La dispersión se mantiene durante 10 minutos.*
- *Retirar el vaso con la emulsión formada.*

### **Paso 4. CONDICIONES INICIALES DEL REACTOR.**

- *Adicionar la emulsión al reactor.*
- *Elevar la temperatura a 30 °C y programar el control de temperatura.*
- *Operar el reactor, durante este tiempo, con agitación a 600 rpm,*
- *Colocar un condensador para evitar la liberación de los vapores desprendidos durante el calentamiento de la emulsión. Suministrarle agua fría durante su funcionamiento.*
- *Purgar el sistema con nitrógeno, con el objetivo de evitar la inhibición de la reacción.*

### **Paso 5. CONDICIONES DE REACCIÓN.**

- *Llevar la temperatura del reactor a la temperatura de reacción (60 °C).*
- *La inertización con nitrógeno y la agitación deben mantenerse durante el resto del proceso.*

### **Paso 6. INICIO DE LA REACCIÓN.**

- *Elevar la temperatura a la de reacción, reduciendo la agitación a 500 rpm.*



- *Disolver el iniciador en 5 g. en el disolvente en el que es soluble.*
- *Adicionar la disolución de iniciador cuando el sistema alcance la temperatura de reacción.*

#### **Paso 7. SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN.**

- *Una vez adicionado el iniciador, la reacción tiene un tiempo de retardo de máximo 10 minutos, en el que se observa el aumento de la temperatura como “calor de reacción”.*
- *Mantener el sistema con agitación de 600 rpm y temperatura de 60 °C durante 16 horas.*
- *Suspender la purga con nitrógeno, una vez controlada la temperatura en la de reacción.*
- *Se puede visualizar el inicio de la reacción por cambios en la tonalidad de la emulsión.*

#### **Paso 8. FIN DE LA REACCIÓN.**

- *Disminuir la temperatura del reactor a 20 °C*
- *Contener el látex obtenido en un frasco de 100 ml con tapa, para su posterior tratamiento.*
- *Desmontar los accesorios y lavar.*

#### **Paso 9. OBTENCIÓN DEL POLÍMERO.**

- *Si el látex obtenido es estable al final del proceso de síntesis, obtener el polímero de acuerdo con el MED\_003.*
- *En caso contrario desechar como residuo de polímeros*

#### **Paso 10. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA.**

- *Moler el polímero obtenido en el paso anterior a tamaño homogéneo, para las pruebas requeridas.*



Como parte de la optimización de la estabilidad del látex se realizaron procesos de síntesis de acuerdo con la MED\_002, evaluando la funcionalidad de diferentes iniciadores a las condiciones que dan mayor estabilidad a la emulsión.

De la lista de iniciadores que se presenta en la tabla 18 se seleccionaron el *peróxido de dicumilo* y el *peróxido de terbutilo* debido a su funcionalidad como iniciadores radicalarios solubles en la fase orgánica en trabajos de síntesis reportados en la literatura, manteniendo el *peróxido de benzoílo*.

TABLA 18. INICIADORES TÉRMICOS DISPONIBLES.

Iniciador	PM [gmol/mol]	% Pureza
Peróxido de Benzoílo	242.2	0.997
Persulfato de amonio	228.18	0.98
Ácido Ciano-Valerico	280.28	0.845
Peróxido de terbutilo	146.23	0.992
Peróxido de dicumilo	270.37	0.99

Con cada uno de los dos iniciadores seleccionados se realizaron síntesis a la concentración utilizada de *peróxido de benzoílo* manteniendo las condiciones y concentraciones de las pruebas experimentales realizadas anteriormente. En cada una de las síntesis se evaluó la estabilidad de fases del látex resultante mediante el equipo MS20.

En la figura 33 se esquematiza a manera de resumen la ruta para el desarrollo de la metodología de síntesis de polímeros *vía* emulsión inversa MED\_002, a partir del procedimiento de síntesis propuesto inicialmente MED\_001 y las metodologías de prueba utilizadas.

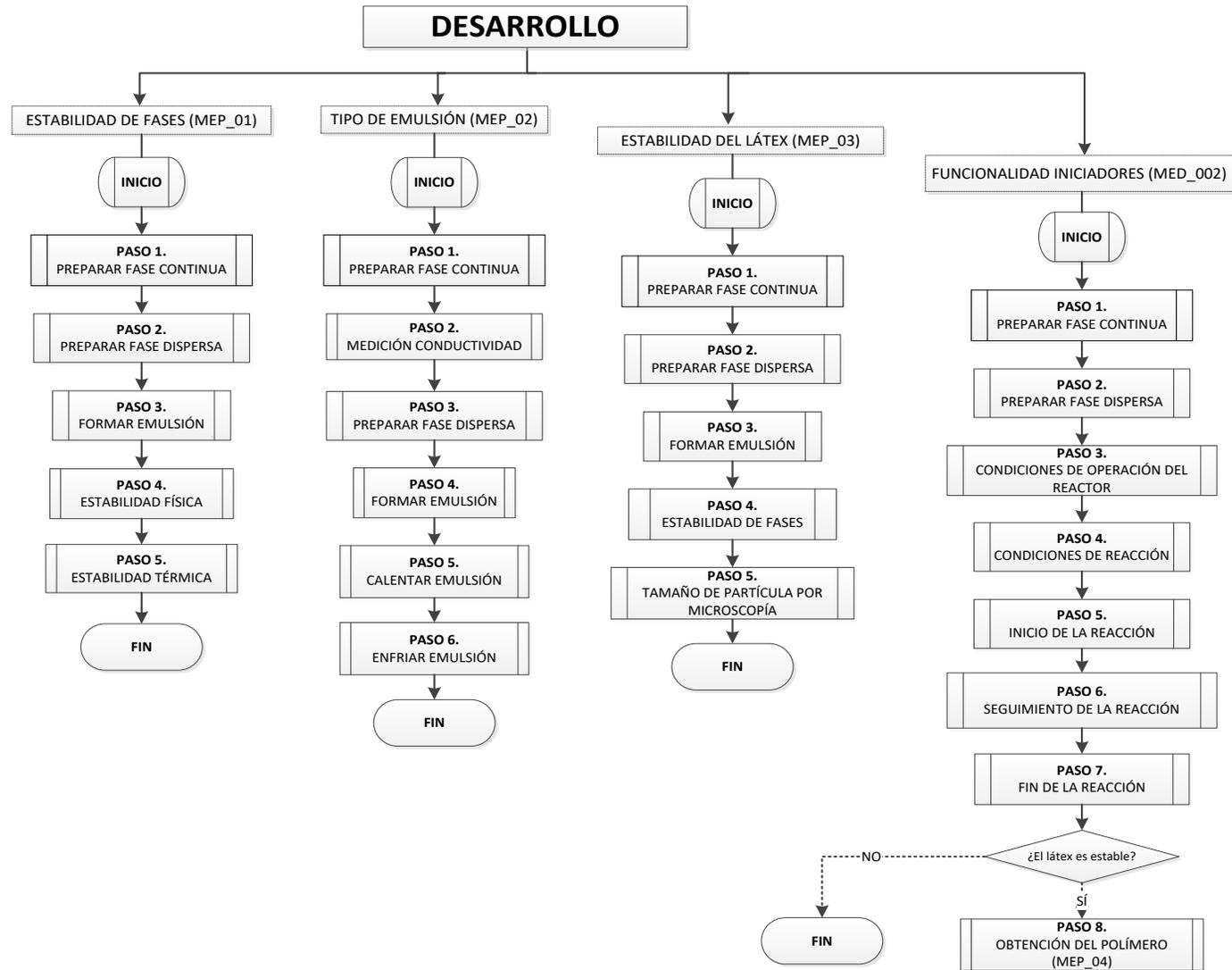


Figura 33. Ruta de desarrollo del procedimiento experimental



Obtenidas las condiciones que brindan estabilidad a la emulsión durante todo el proceso de síntesis y que además aseguran que ésta sea inversa en el mismo caso se realizó la validación de la metodología obtenida por medio de la síntesis de poliacrilamida y de un terpolímero reportado en la literatura.

#### **III.2.4. Validación de la metodología.**

Definido el procedimiento de síntesis de polímeros asociativos *vía* emulsión inversa (MED\_002), además de la relación de fases, el tipo y concentración de tensoactivo e iniciador que brindan mayor estabilidad a la emulsión durante todo el proceso de polimerización se realizó la validación de la metodología desarrollada.

En una primera etapa se validó el procedimiento mediante la síntesis de poliacrilamida a las concentraciones utilizadas durante la primera síntesis; mientras que la segunda parte de la validación consistió en la síntesis de un terpolímero conocido el cual se obtuvo bajo las condiciones de estabilidad descritas en este trabajo, así como por la formulación reportada por García-Uriostegui *et. al.* (2017).

Mediante la comparación de los resultados obtenidos con sus homólogos (comercial para la poliacrilamida y *vía* disolución para el terpolímero) se obtuvieron resultados concordantes y reproducibles, con lo cual se verificó que la metodología desarrollada cumple con los objetivos de estabilidad planteados al inicio de este trabajo.

Con los resultados de estas síntesis se comprobó la validez de la MED\_002 como procedimiento para la obtención de polímeros *vía* emulsión inversa teniendo así la posterior síntesis de polímeros asociativos mediante esta técnica de polimerización.

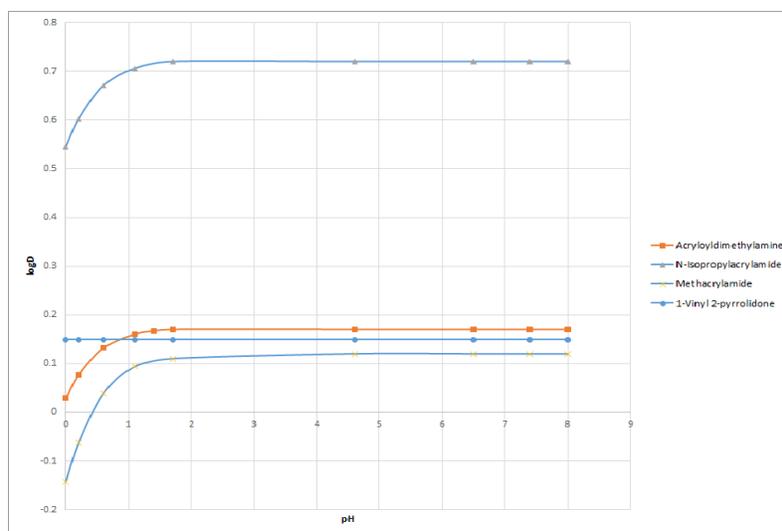


### III.2 5. Síntesis de Polímeros Asociativos

Determinadas las condiciones en las que la emulsión es estable e inversa a temperatura de reacción y una vez validada la metodología de síntesis, mediante la obtención de poliacrilamida y un terpolímero reportado en la literatura, se realizó nuevamente la síntesis de polímeros asociativos mediante la MED\_002.

La síntesis del polímero asociativo se realizó teniendo como referencia el trabajo realizado por Ian W. Cottrell, *et. al.* (1982); en el que desarrollaron un copolímero asociativo a base de los monómeros de acrilamida y N'N-dimetilacrilamida.

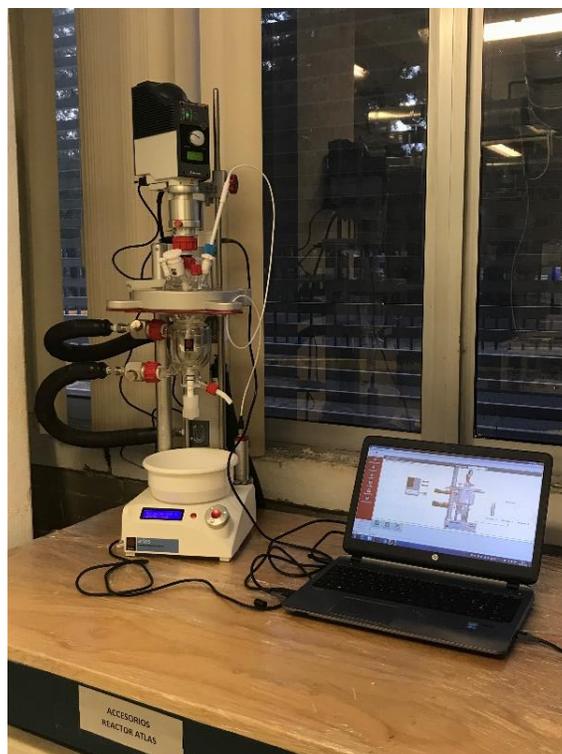
El uso de este comonomero es coherente con el coeficiente de reparto (o distribución) de los monómeros hidrófobos disponibles en el inventario; tal y como se muestra en la figura 34. Siendo la N,N-Dimetilacrilamida (Acryloyldimethylamine) el segundo monómero con mayor afinidad al aceite, después de la N-Isopropilacrilamida; pero al contar con una mayor cantidad del primer monómero se decidió su uso para el desarrollo de este trabajo.



**Figura 34.** Coeficiente de distribución de los monómeros hidrofóbicos disponibles en el inventario interno.



Las síntesis anteriores de poli(acrilamida) y el terpolímero, así como las de los polímeros hidrófobamente asociativos se realizaron de acuerdo con la metodología de síntesis MED\_002 en un reactor batch Atlas de 0.1 L con la configuración mostrada en figura 35; en el cual la temperatura de operación y velocidad de agitación fueron programadas y controladas en el software suministrado con el equipo.



**Figura 35.** Configuración utilizada del reactor Atlas, tipo batch.



### **III.2.6. Caracterización Analítica.**

El látex obtenido de las síntesis anteriores fue precipitado y tratado de acuerdo con la MED\_003, la cual se muestra en el Anexo. El polímero lavado y seco se molió a tamaño granular homogéneo, siendo sometido a las pruebas de caracterización descritas al inicio del presente documento.

Dichas técnicas de caracterización fueron *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Análisis elemental, Distribución de Peso Molecular (por GPC), Análisis Termogravimétrico, Calorimetría Diferencial de Barrido y Comportamiento reológico,*

Los primeros cinco análisis necesitan ser realizados por personal capacitado en el manejo de estos equipos por lo cual se realizaron solicitudes externas al Departamento de Orgánica, así como a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), ambas pertenecientes a la Facultad de Química; mientras que las pruebas restantes se realizaron por solicitud interna al personal del laboratorio de la USIP.

Debido a que gran parte de las pruebas de caracterización de los polímeros se realizaron de manera externa no se cuenta con la metodología desarrollada para cada prueba.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del procedimiento técnico de síntesis, la evaluación de la MED\_002, la síntesis de polímeros asociativos y la caracterización de estos se muestran en el siguiente capítulo.



## Capítulo IV. RESULTADOS.

Los resultados mostrados en este capítulo se dividen en tres bloques principales: el desarrollo del procedimiento de síntesis, la validación de la metodología MED\_002 y la síntesis de polímeros asociativos.

En el primero se describirán los resultados obtenidos de la síntesis de poliacrilamida de acuerdo con la metodología inicial propuesta, así como los de las metodologías de pruebas usadas para definir las condiciones para la estabilidad de fases, la determinación del tipo de emulsión presente durante el proceso de síntesis, así como en la estabilidad del látex.

En la validación se muestran los resultados de las síntesis de poliacrilamida y el terpolímero de acuerdo con la metodología experimental desarrollada. Además del comparativo entre la poliacrilamida sintetizada *vía* emulsión inversa y la poliacrilamida con la que se cuenta dentro del inventario del laboratorio, además de la comparación entre los terpolímeros sintetizados *vía* emulsión inversa y el obtenido *vía* disolución.

Mientras que en el tercer bloque se presentaran los resultados de la caracterización química de los dos lotes de polímero asociativos obtenidos de acuerdo con el procedimiento MED\_002 desarrollado en este trabajo.



#### **IV. 1. Desarrollo del procedimiento de síntesis.**

En esta sección se describen los resultados obtenidos de la síntesis de poliácridamida de acuerdo con la metodología inicial propuesta, la evaluación de su estabilidad de fases por conductimetría, así como los resultados de las pruebas de estabilidad de fases, tipo de emulsión y estabilidad del látex los cuales son el fundamento de la metodología desarrollada.

##### **IV. 1.1. Síntesis de PAAm y evaluación de la MED\_001.**

El objetivo de la primera síntesis fue la validación de la metodología propuesta como resultado de la revisión bibliográfica, descrita como MED\_001, de acuerdo con la formulación que se mostró en la tabla 13.

Durante la síntesis del polímero se observaron alteraciones tras la adición de la fase dispersa y el incremento de la temperatura. Pues en este paso la disolución presento una especie de ruptura caracterizada por la sedimentación de gránulos en las paredes, mientras el seno de la emulsión mantenía cierta fluidez que conservó después de agregar el iniciador ya que estos sedimentos comenzaron a darle forma al producto obtenido.

El producto de la síntesis fue una goma granulada de color blanco con poca elasticidad. La fase externa del producto era un líquido blanco el cual después de 24 horas se separó en dos fases, la inferior era blanca y la superior transparente de ligero tono amarillo; como se muestra en la figura 36.

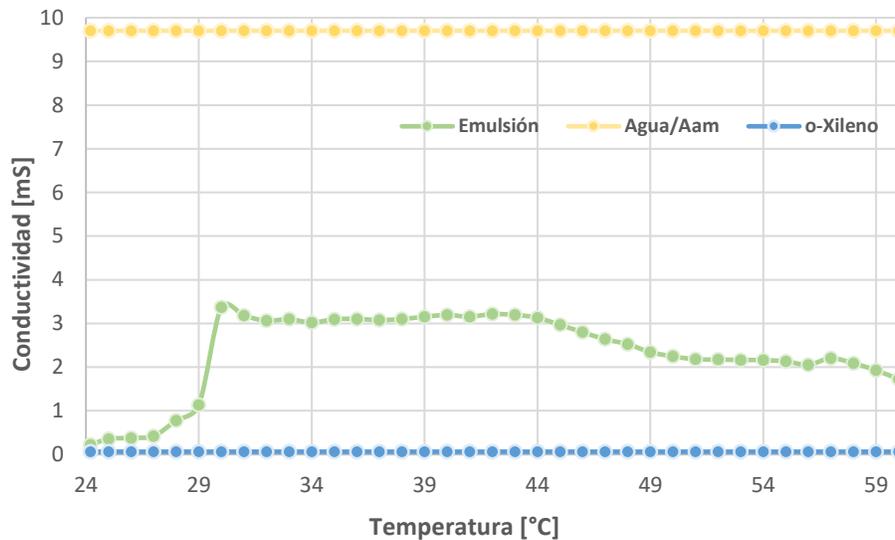


**Figura 36.** *Producto de la primera síntesis.*

El análisis de estas características de la disolución determinó que la reacción de polimerización no se llevó a cabo en una emulsión inversa ni estable, como fue establecido en el objetivo de este trabajo.

Con el fin de verificar esta conclusión se realizó la conductimetría de la emulsión durante el aumento de temperatura realizado durante el proceso de síntesis.

En la figura 37 se observa la conductividad de la emulsión comparada con la conductividad de las fases que la componen. En ella se comprueba que la conductividad aumenta considerablemente pasando de una emulsión del tipo W/O a una del tipo O/W, con una Temperatura de Inversión de Fases (PIT, por sus siglas en inglés) de 27.3°C. Lo cual se ajusta a las observaciones del comportamiento de la emulsión descritas anteriormente, en la cual a una temperatura cercana a los 30°C la emulsión presentó una ruptura que dio origen al producto de la reacción.



**Figura 37.** Conductimetría de la emulsión inicial, durante el proceso de calentamiento.

#### IV. 1.2. Estabilidad y tipo de emulsión durante el la síntesis.

Debido a los resultados y observaciones reportadas en la etapa anterior se realizaron pruebas experimentales con el fin de establecer las condiciones en las cuales la emulsión permanece estable en un intervalo de tiempo suficientemente extenso. Los resultados de esta serie de experimentos se muestran en la tabla 19. Mientras que en la tabla 20 se muestran las condiciones del sistema ternario (disolución de acrilamida (FA)/ o-xileno (FO) / Tensoactivo (T)) que brindan mayor estabilidad a la emulsión.

A las emulsiones más estables para cada tensoactivo se les determinó la estabilidad durante 24 horas, con el cambio de disolvente, mediante el equipo MultiScan MS20: Los resultados se muestran en la figura 38.



TABLA 19. MATRIZ DE EXPERIMENTOS PARA LA PRUEBA DE ESTABILIDAD.

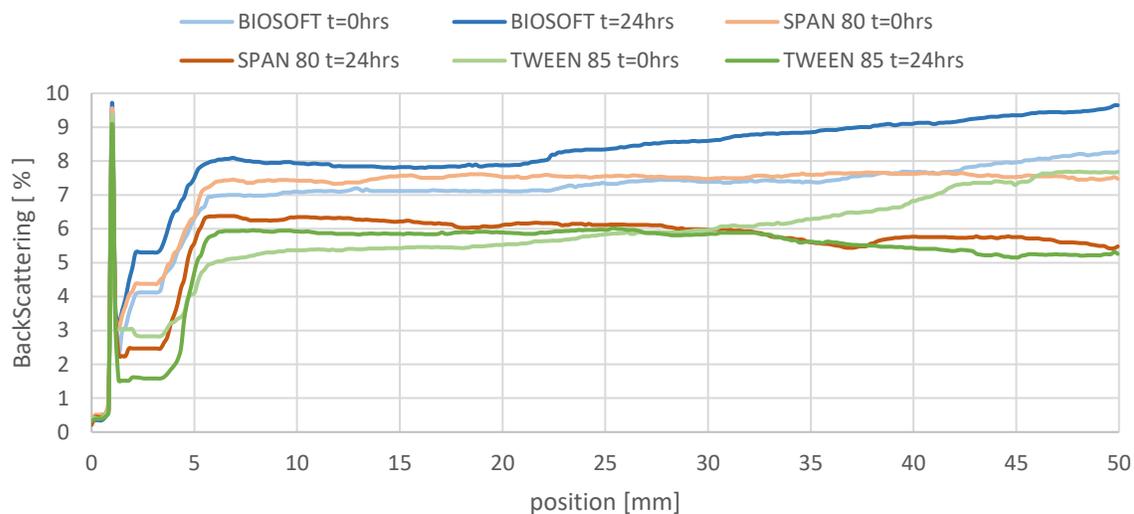
Tensoactivo	(FA*/FO)	[Tens.] %w	¿es estable?	tiempo de agitación [min.]	velocidad de agitación	OBSERVACIONES
TWEEN 85	47/53	5	NO	30	500 rpm	en menos de 1 minuto las fases se habían separado
		10	NO	30	500 rpm	al minuto 1 se inicia la separación de fases
		15	NO	30	500 rpm	en un tiempo menor a un minuto la emulsión se desestabiliza; con gotas lo suficientemente grandes las cuales se agregan en la superficie de la disolución.
	40/60	5	NO	30	500 rpm	la emulsión se rompe después de 5 minutos, con fases casi indistinguibles
		10	SÍ	30	500 rpm	la emulsión se rompe. Con agitación vigorosa, en un tiempo mayor a 30 minutos, se reestablece la emulsión
		15	NO	30	500 rpm	la emulsión se rompe, casi inmediatamente, después de detener la agitación
	10/90	5	NO	30	500 rpm	disolución blanquecina líquida, presenta separación de fases total al minuto 4
		10	NO	30	500 rpm	las gotas de la emulsión son de mayor tamaño, pero se precipitan al quitar de agitación
		15	NO	30	500 rpm	disolución amarillenta, presenta separación de fases al minuto 6, siendo el precipitado una especie de nata
BIOSOFT	47/53	5	NO	30	500 rpm	separación de fases perceptible desde la agitación
		10	NO	30	500 rpm	se rompe la emulsión. Adición de Aam cada 3 segundos
		15	NO	30	500 rpm	alrededor del minuto 1.14 se presenta separación de fases distinguibles a simple vista, con gotas grandes
	40/60	5	NO	30	500 rpm	separación de fases después de parar la agitación
		10	SÍ	30	500 rpm	la emulsión es inestable. Se reestablece después de agitar más de 40 minutos
		15	NO	30	500 rpm	la emulsión es inestable después de 10 minutos de reposo aproximadamente
	10/90	5	NO	30	500 rpm	la emulsión es inestable después de quitarla de agitación
		10	NO	30	500 rpm	la emulsión presenta separación de fases, con un mayor volumen la inferior que la superior
		15	NO	30	500 rpm	la emulsión presenta separación de fases
SPAN 80	47/53	5	NO	30	500 rpm	empiezan a separarse las fases a los 4 minutos, siendo más notoria a los 11 minutos después de detener la agitación.
		10	NO	30	500 rpm	a los 5 minutos presenta una pequeña fase nítida en la parte superior, a los 8.35 minutos ésta es total
		15	SI	30	500 rpm	muestra buena estabilidad después de 20 minutos de reposo
	40/60	5	NO	30	500 rpm	después de 2 días de reposo la emulsión presenta separación total de fases
		10	NO	30	500 rpm	después de 10 minutos de reposo se empiezan a separar las fases
		15	NO	30	500 rpm	con la adición de AAm aumenta su viscosidad; presentando después de 10 minutos separación mínima de fases
	10/90	5	NO	30	500 rpm	La emulsión es inestable después de 15 minutos de reposo
		10	NO	30	500 rpm	a los 4 minutos de reposo la emulsión se desestabilizo completamente
		15	NO	30	500 rpm	la emulsión presenta separación de fases después de 10 minutos de reposo

\* La disolución de acrilamida se considera como la fase acuosa.



TABLA 20. CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN, PARA CADA TENSOACTIVO

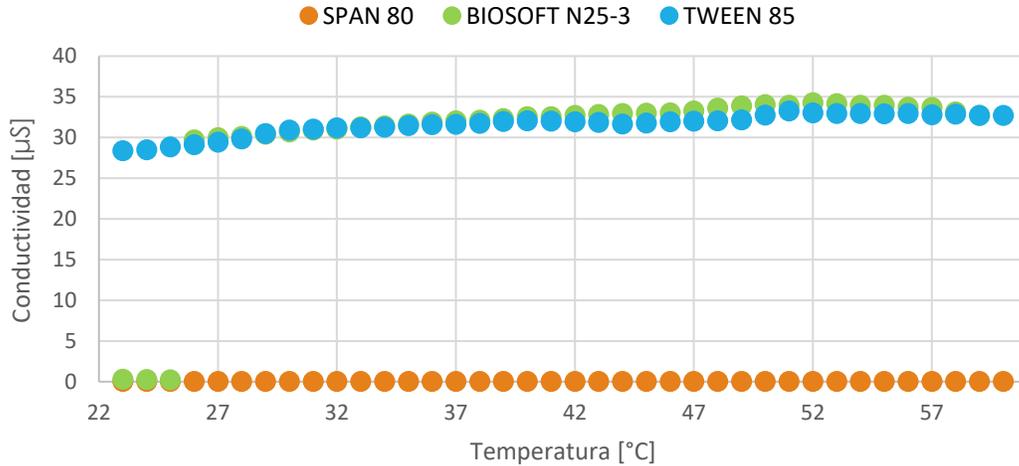
TENSOACTIVO	BIOSOFT N25-3	SPAN 80	TWEEN 85
HLB	8	4.3	11
CONCENTRACIÓN [%w]	10	15	10
RELACION DE FASES [FA/FO]	40/60	47/53	40/60

**Figura 38.** BackScattering de las emulsiones más estables, para cada uno de los tensoactivos

En el gráfico anterior se observa que la emulsión preparada con Span 80 es la única que muestra una disminución en la *reflexión* de la luz incidente, a través de toda la celda, en discordancia con los otros dos tensoactivos; en los cuales se da un aumento en la retrodispersión o la separación de fases finalizadas las 24 horas de la medición, como es el caso de la emulsión preparada con Tween 85.



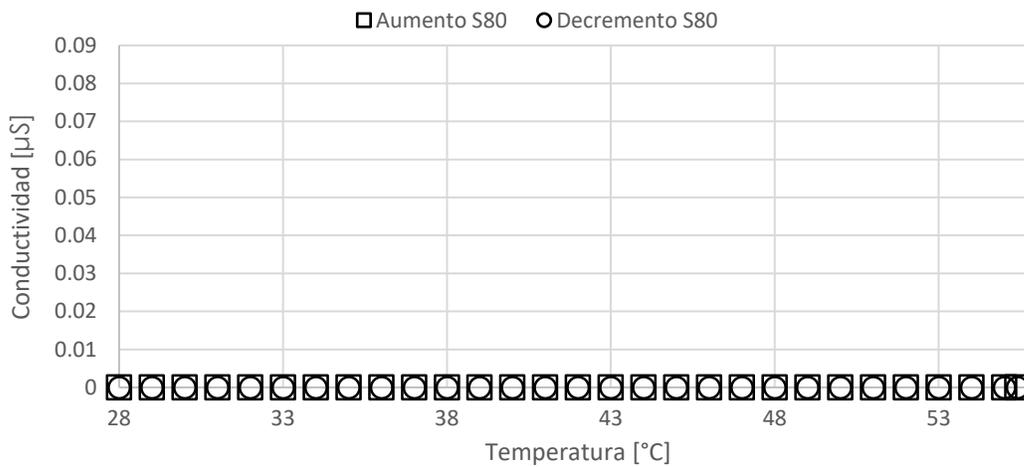
A estas emulsiones se les determinó el tipo de emulsión por medio de conductimetría. En la figura 39 se muestran los resultados de estas pruebas para los tres tensoactivos, en las cuales se observa la variación de la conductividad conforme se aumenta la temperatura, simulando con ello el proceso de calentamiento hasta la temperatura de reacción.



**Figura 39.** Conductividad de las emulsiones realizadas con diferentes tensoactivos.

Se observa que la única emulsión con una baja conductividad a través de todo el rango de temperatura es aquella formada con Span 80. Determinando así que ésta es una emulsión inversa (W/O) a temperatura de entre 22°C y 60°C.

La emulsión formada con Tween 85 es una emulsión del tipo O/W en el mismo rango de temperatura; mientras que la emulsión formada con Biosoft N25-3 presenta una Temperatura de Inversión de Fases (TIP, por sus siglas en inglés) de 26°C, en la cual pasa de una emulsión (W/O) a una emulsión del tipo (O/W).



**Figura 40.** Conductividad de la emulsión formada con Span 80, en un proceso de calentamiento-enfriamiento

La grafica de la figura 40 muestra la estabilidad de la emulsión formada con Span 80 como tipo W/O, en un proceso de calentamiento y enfriamiento.

Las mismas gráficas para las emulsiones con Tween 85 y Biosoft N25-3 se muestran en el Anexo B de este trabajo.

Con base en estos resultados se determinó que el único surfactante de los utilizados que forma una emulsión *inversa* (W/O) y que además brinda estabilidad a temperatura de 60°C, por un lapso de mínimo de 24 horas, es el Span 80. Debido a estos resultados y las características observadas se selecciona como tensoactivo para posteriores síntesis.



### IV. 1.3. Estabilidad del látex.

Para la síntesis de polímeros asociativos se decidió disminuir la concentración de monómeros, incluir la N'N-dimetilacrilamida como copolímero y aumentar la concentración del iniciador. Todo esto basado en el trabajo previo realizado por Ian W. Cottrell, *et. al.*; en el cual reportan que a una relación [1:3] de NNDMA-AAm se logra un aumento significativo de la viscosidad de la disolución del polímero en salmuera, respecto a la disolución en agua desionizada.

En la tabla 21 se muestran las concentraciones y relaciones de reactivos utilizadas para síntesis de polímeros hidrófobamente asociativos, basadas en las pruebas experimentales realizadas y en la revisión bibliográfica realizada durante esta etapa. En ella se tienen como modificaciones respecto a la primera síntesis, la disminución del por ciento de monómeros en disolución y el aumento de la concentración de iniciador.

TABLA 21. REACTIVOS SÍNTESIS POLÍMEROS ASOCIATIVOS

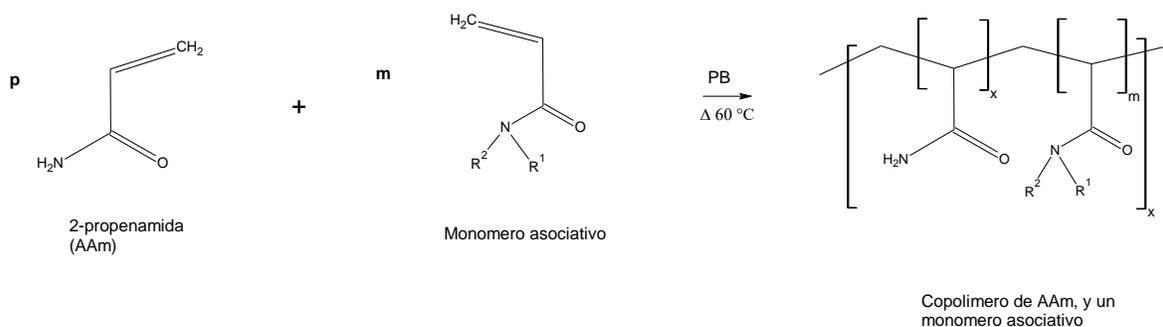
REACTIVO	CONCENTRACION [%w]
Acrilamida	30**
N'N-dimetilacrilamida	
Span 80	10*
Peróxido de benzoílo	1*

\*Respecto a la fase orgánica.

\*\* Respecto a la fase acuosa.

Relación de fases FA/FO 47/53

Mientras que en la figura 41 se muestra la ruta de síntesis trazada para la obtención de polímeros asociativos, así como la estructura esperada del polímero resultante.



**Figura 41.** Ruta de síntesis del polímero asociativo.

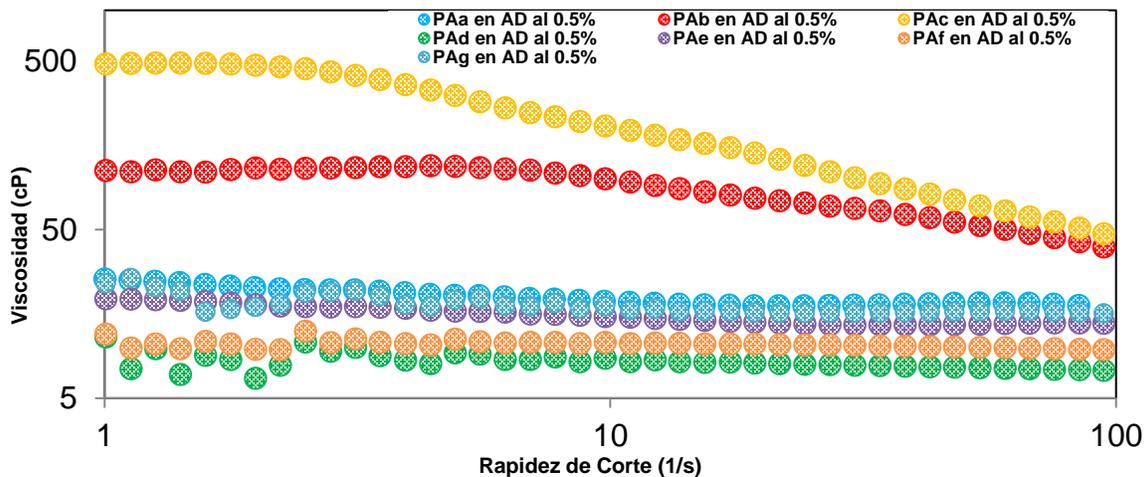
Utilizando las condiciones reportadas en la tabla anterior se obtuvieron buenos resultados, teniendo una conversión considerable desde el principio de la polimerización. Estas diferencias son evidentes en el cambio de tonalidad de la emulsión, al inicio y al final de la reacción, como se muestra en la figura 42.



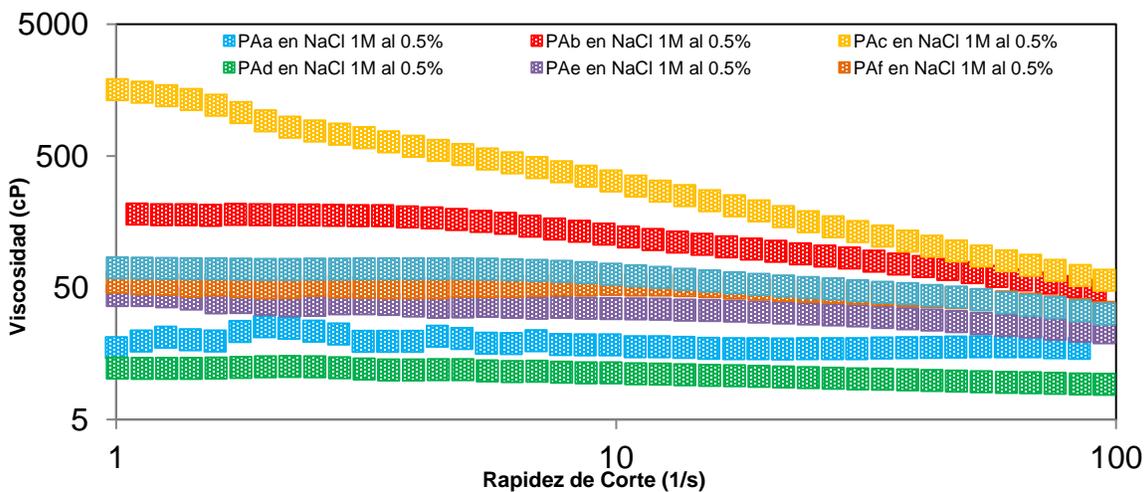
**Figura 42.** Cambio de coloración de la emulsión. Al inicio (izq.) y al final (der.) de la reacción



El comportamiento reológico de los polímeros obtenidos con esta metodología se muestra en las figuras 43 y 44. En ellas se muestra su comportamiento en disolución, con agua desionizada y en una disolución de NaCl 1M respectivamente.



**Figura 43.** Comportamiento reológico de los polímeros en disolución acuosa al 0.5%w, realizado a 30°C.



**Figura 44.** Comportamiento reológico de los polímeros en una disolución NaCl 1M al 0.5%w, realizado a 30°C.



En la tabla 22 se hace el comparativo entre la viscosidad promedio para cada disolución a una rapidez de corte determinada ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), además de la razón de incremento en la viscosidad para cada polímero.

TABLA 22. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

PA [LOTE]	$\eta$ [cP] AGUA DESIONIZADA	$\eta$ [cP] NaCl <sub>(ac)</sub> 1M	INCREMENTO [%]
a	13.50	17.60	30.4
b	100.31	127.98	27.6
c	206.54	324.58	57.2
d	7.64	7.94	3.9
e	15.25	35.25	131.1
f	10.71	55.17	415.1
g	17.44	65.46	275.3

Siendo los últimos tres lotes quienes presentan un mayor aumento en la viscosidad en disolución de NaCl, respecto a la disolución con agua desionizada. Sin embargo, debe resaltarse que varias síntesis intermedias presentaron inestabilidad del látex, incumpliendo con el objetivo de reproducibilidad planteado al inicio de este trabajo.

Las diferencias entre lotes fueron asociadas a la cantidad utilizada de tensoactivo y a la deficiente mezcla de la emulsión, debido a la baja velocidad de agitación del reactor durante la síntesis y por ello la consiguiente desestabilización del sistema por coalescencia de las gotas. Además, se consideró la importancia del iniciador debido a que la solubilidad de éste en el disolvente, así como la velocidad de adición, son factores en la rapidez de reacción y por tanto de las características químicas del polímero obtenido.



Como parte de la solución de esta problemática se aumentó la velocidad de agitación dentro del reactor de 190 rpm a 600 rpm, además se realizó la formación de la emulsión mediante la aplicación de una gran cantidad de energía mecánica. En la tabla 23 se muestran los resultados obtenidos de la matriz experimental tensoactivo-velocidad de dispersión. Para ello se hizo un barrido de concentraciones con valores de 1%w, 5%w, 10%w y 15%w a velocidades de 4000 rpm, 8000 rpm y 12,000 rpm.

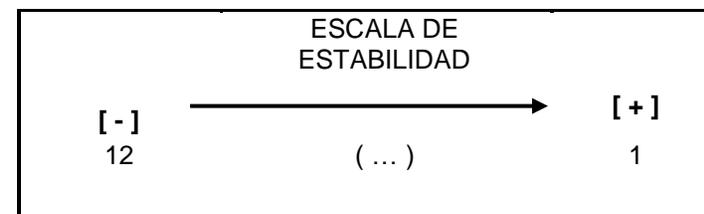
La estabilidad de cada emulsión se determinó con base en el grado de separación de fases presentada después de 24 horas; donde el valor de 1 se le asignó a la emulsión que presentó menor separación y 12 a la que por el contrario tuvo mayor separación de fases después del tiempo de estabilidad. Como resultado se determina que las condiciones que ofrecen mayor estabilidad a la emulsión son aquellas en las que la concentración de Span 80 es de 5%w con una agitación mecánica de 12,000 rpm.

El registro fotográfico que muestra el tamaño de partícula y el grado de separación de las fases de cada emulsión se presentan en el Anexo B al final de este trabajo.



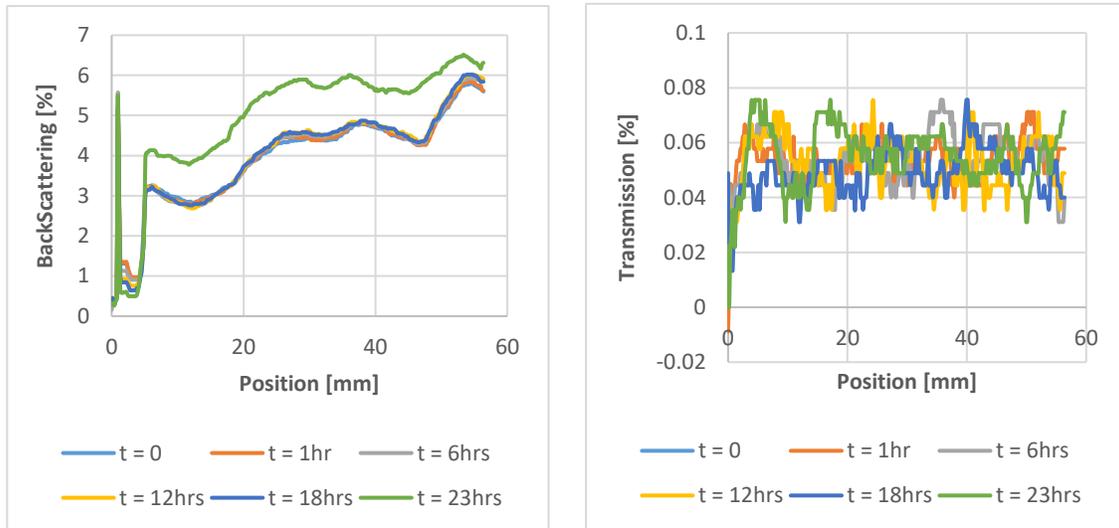
TABLA 23. ESTABILIDAD MECÁNICA

%w	ID	4000 rpm			ID	8000 rpm			ID	12 000 rpm		
		Estabilidad en vial 24 horas	Soluble en Agua	Tamaño partícula $\mu\text{m}$		Estabilidad en vial 24 horas	Soluble en Agua	Tamaño partícula $\mu\text{m}$		Estabilidad en vial 24 horas	Soluble en Agua	Tamaño partícula $\mu\text{m}$
-	-	-	-	$\mu\text{m}$	-	-	-	$\mu\text{m}$	-	-	-	$\mu\text{m}$
1	A1	12	No	[44.1 - 201.6]	A2	10	No	[24.5 - 59.6]	A3	9	No	[36 - 51]
5	B1	11	No	[29.2 - 233.2]	B2	2	No	[12 - 25]	B3	1	No	[12.5 - 16.7]
10	C1	8	No	[27 - 120]	C2	3	No	[21.5 - 34.6]	C3	5	No	[17.3 - 22.7]
15	D1	7	No	[34.2 - 90.1]	D2	6	No	[11.3 - 17.3]	D3	4	No	[10.1 - 17.9]

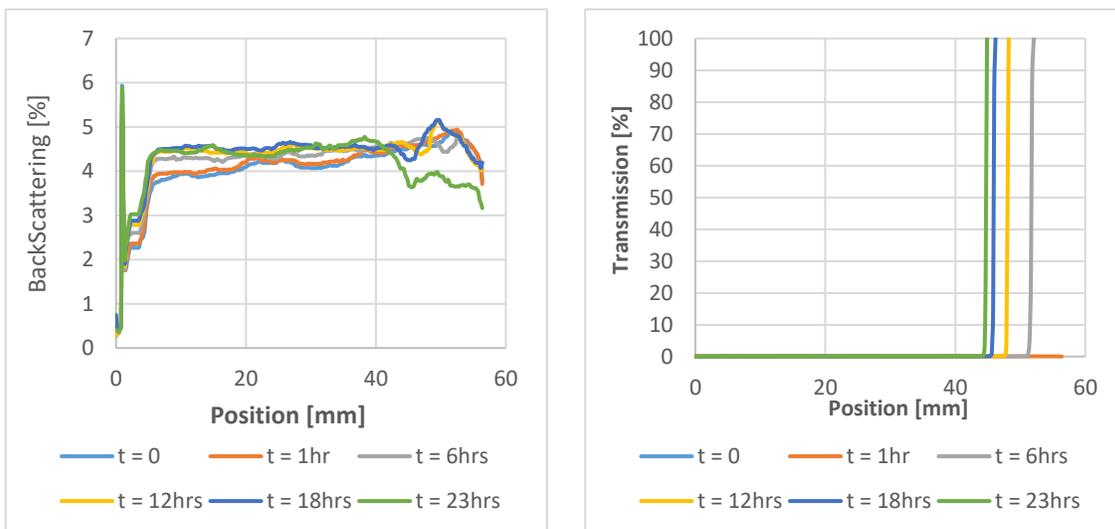




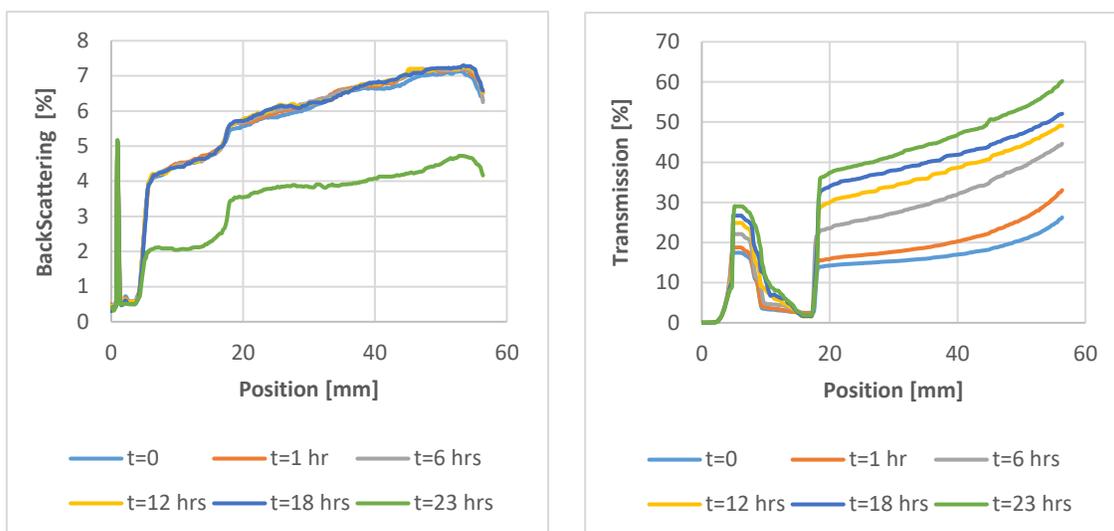
Para la prueba de funcionalidad de los iniciadores se realizaron síntesis con cada uno de ellos, a la concentración de 1%w; midiendo la estabilidad de fases del látex obtenido después del tiempo de reacción. En las figuras 45, 46 y 47 se muestran los gráficos de retrodispersión y transmitancia para la síntesis de polímeros asociativos con los tres diferentes iniciadores utilizados.



**Figura 45.** Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de benzoílo.



**Figura 46.** Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de dicumilo.



**Figura 47.** Estabilidad del látex de la polimerización con peróxido de terbutilo.

En las gráficas anteriores se observa la separación de fases para las síntesis con peróxido de dicumilo y terbutilo, con sedimentación de la emulsión a partir de los 45mm y 18mm correspondientemente. Mientras que el gráfico de transmitancia para el peróxido de benzoílo tienen valores entre 0.04-0.08% durante el transcurso de 24 horas, indicando una estabilidad a través de toda la longitud de la celda durante todo el tiempo de la prueba.

Con base en estos resultados y la conversión cualitativa obtenida de cada síntesis, se determinó continuar trabajando con el peróxido de benzoílo como iniciador.



## IV. 2. Validación de la metodología.

Como parte de la validación de la metodología desarrollada durante este trabajo se realizó la síntesis de poliacrilamida y de un terpolímero reportado en la literatura.

### IV. 2.1. Síntesis de PAAm.

La síntesis de poliacrilamida se realizó de acuerdo con las concentraciones que se describen en la tabla 24.

TABLA 24. REACTIVOS SÍNTESIS DE POLIACRILAMIDA

REACTIVO	CONCENTRACION [%w]
Acrilamida	30**
Tween 85	8*
Peróxido de benzoílo	1*

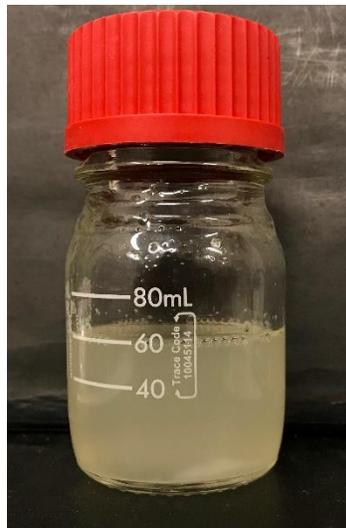
\*Respecto a la fase orgánica (*n*-decano).

\*\* Respecto a la fase acuosa.

Relación de fases FA/FO 47/53

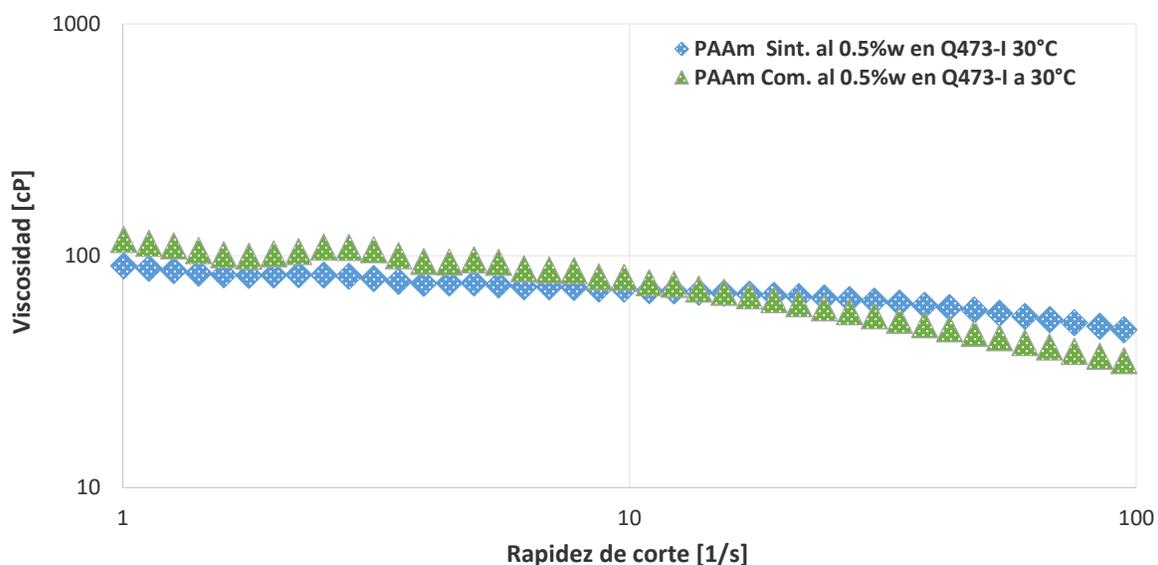
La síntesis de poliacrilamida se realizó de acuerdo con las concentraciones que se muestran en la tabla 24 y que fueron las utilizadas mismas para la primera síntesis, con el cambio de disolvente por *n*-decano y la reducción al 30% de la concentración de monómeros.

El aumento de la viscosidad de la emulsión después de agregar el iniciador fue una característica peculiar de esta síntesis, pues, aunque su comportamiento inicial fue parecido al de la síntesis por disolución con un látex de alta viscosidad, ésta disminuyó tras la primera hora obteniendo como producto final de la reacción un látex poco viscoso, semi translucido y de tonalidad amarilla. En la figura 48 se muestra la apariencia del látex obtenido de la síntesis de poliacrilamida.



**Figura 48.** Apariencia del látex obtenido de la síntesis de poliacrilamida *vía* emulsión inversa, de acuerdo con la MED\_002

Este látex no presentó separación de fases en un lapso de 48 horas, por lo cual fue precipitado de acuerdo con la MED\_003, obteniendo un polímero granular blanco de tamaño homogéneo. A éste se le realizó un estudio de comportamiento reológico, comparándolo con su homólogo disponible en el inventario del laboratorio de la USIP. Este comparativo se muestra en la figura 49.



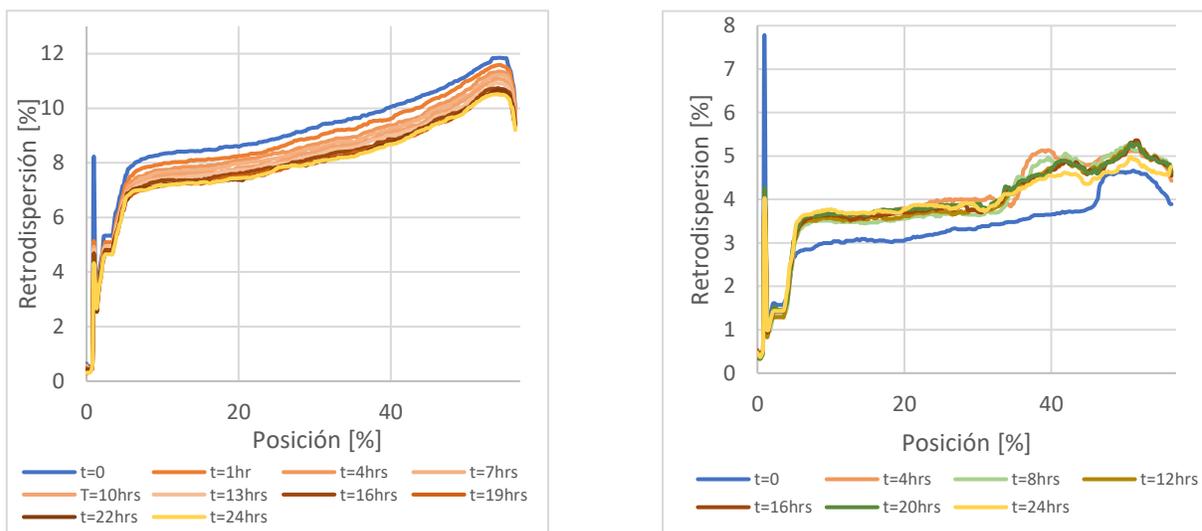
**Figura 49.** Comparativo del comportamiento de la PAAm sintetizada y una muestra de PAAm comercial.



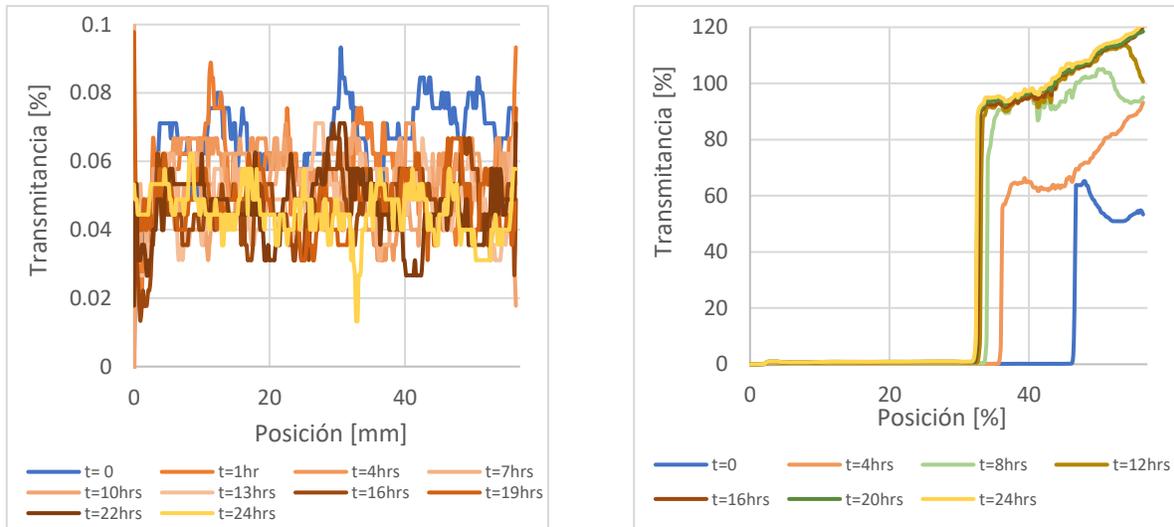
#### IV. 2.2. Síntesis de un terpolímero.

La segunda parte de la validación de la metodología consistió en la síntesis de un terpolímero conocido, base AAm-AMPSNa-VP, utilizando la formulación desarrollada en este trabajo y la descrita por García-Uriostegui. *et. al.* (2017).

Como resultado de la primera síntesis se obtuvo un látex con una baja conversión, sin embargo, aunque la emulsión es estable el látex presenta separación de fases después de 24 horas. Este comportamiento se observa en las figuras 50 y 51.



**Figura 50.** Seguimiento de la estabilidad por BackScattering de la emulsión (izq.) y del látex (der.).

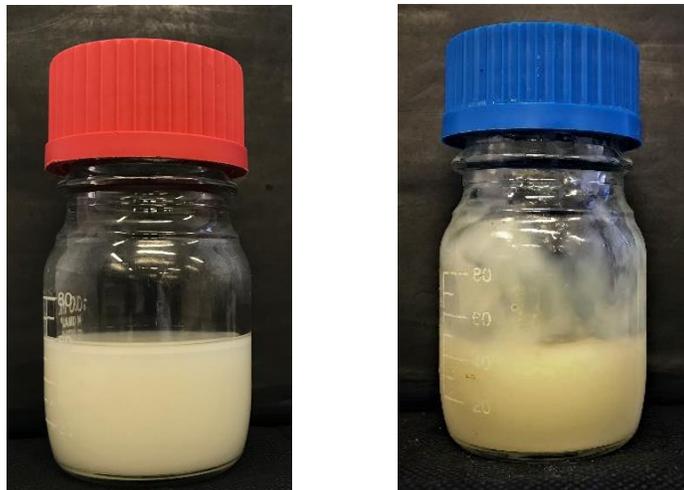


**Figura 51.** Seguimiento de la estabilidad por Transmission de la emulsión (izq.) y del látex (der.).

En la figura 51 puede observarse de una manera más sencilla la separación de fases en el látex, a partir de la primera hora con sedimentación debajo del valor de 30mm de la celda a las 24 horas. Comportamiento contrario a la buena estabilidad de la emulsión, la cual presenta bajos valores de transmitancia durante las 24 horas de medición.

Como resultado de la segunda síntesis se obtuvo un látex viscoso de color amarillo y apariencia opaca, con consistencia parecida a una cera.

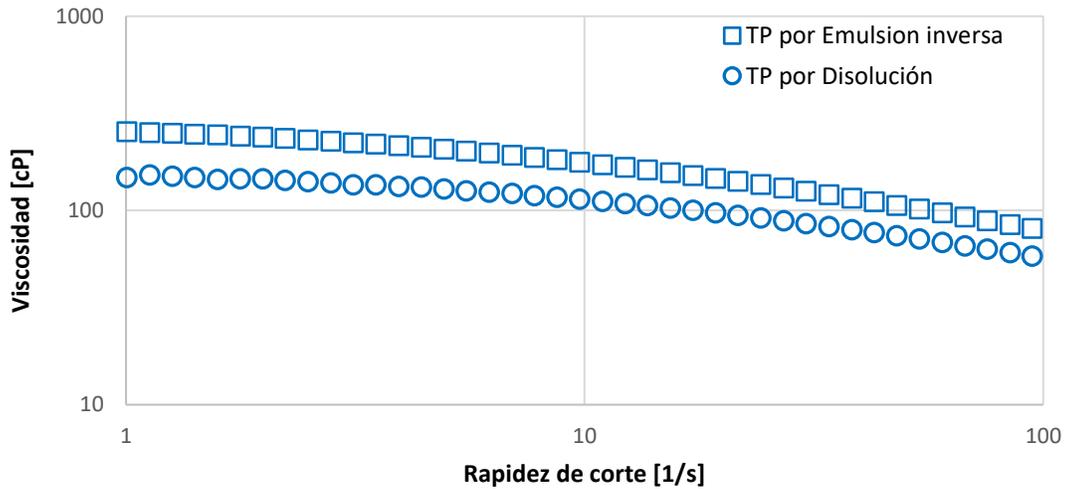
A este látex a pesar de no medirle la estabilidad, debido a que por su viscosidad quedaban espacios libres a lo largo de la celda, no presento separación de fases en un lapso de 48 horas. En la figura 52 se muestra el comparativo entre la apariencia de ambos látex.



**Figura 52.** *Látex resultante de las síntesis del terpolímero. Primera síntesis (izq.) y segunda síntesis (der.)*

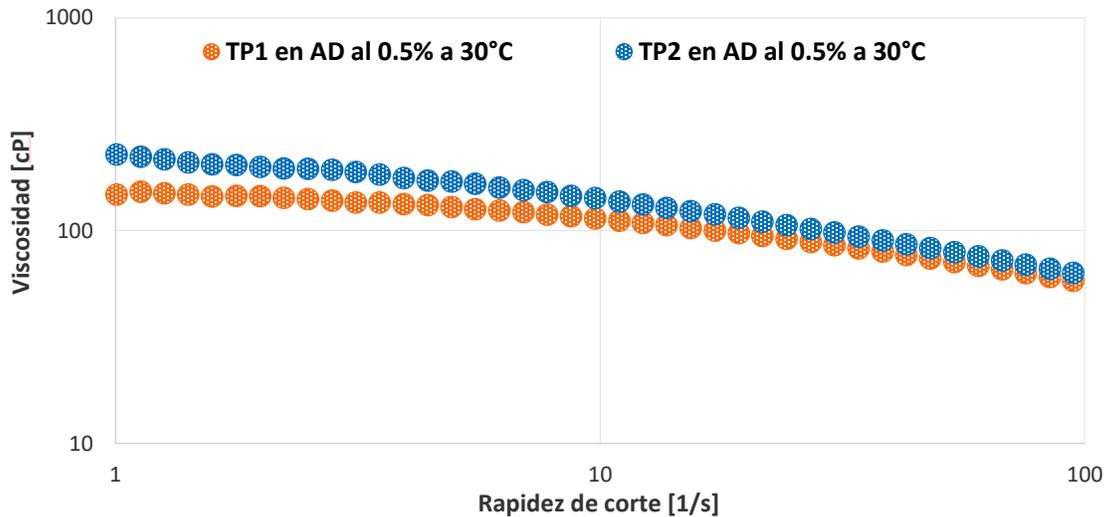
El látex obtenido de la segunda polimerización se precipitó según la MED\_003 obteniendo hojuelas de polímero que fueron molidas a un tamaño homogéneo de grano. El látex de la primera síntesis fue desechado como residuo de polímero.

Con el polímero obtenido se preparó una disolución en agua desionizada al 0.5%w, a la cual se le realizó un estudio de comportamiento reológico. En la figura 53 se muestra el comparativo del comportamiento reológico entre ambos terpolímeros, uno sintetizado *vía* disolución y el obtenido *vía* emulsión inversa. Teniendo ambos un comportamiento reológico similar, pero con un ligero aumento en la viscosidad del polímero obtenido *vía* emulsión inversa de acuerdo con la metodología desarrollada.



**Figura 53.** Comportamiento reológico un terpolímero obtenido por dos diferentes técnicas de polimerización.

Mientras que en la figura 54 se muestra el comportamiento reológico de los dos primeros lotes del terpolímero sintetizados como parte de la validación de la metodología desarrollada.



**Figura 54.** Comportamiento reológico de los terpolímeros obtenidos *vía* emulsión inversa mediante la metodología desarrollada.



En la figura anterior se muestra un comportamiento similar entre los terpolímeros obtenidos *vía* emulsión inversa, por esta metodología desarrollada. Teniendo con ellos una reproducibilidad que valida la metodología de síntesis desarrollada (MED\_003) como una técnica para la obtención de polímeros con las mismas características que los obtenidos *vía* disolución.

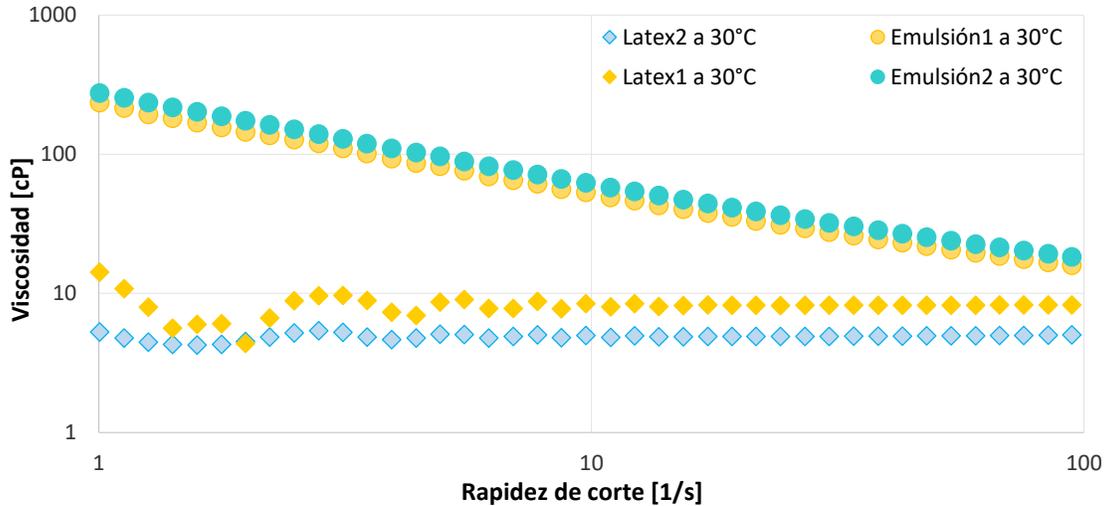
### IV. 3. Síntesis de polímeros asociativos.

A través de este procedimiento se realizaron dos procesos más de síntesis de polímero asociativo. El producto de estas síntesis fue un látex amarillo translúcido de baja viscosidad en comparación con la emulsión inicial trabajada. A este látex, a pesar de no medirle la estabilidad de fases, no presento separación de fases en un lapso de al menos una semana cumpliendo con ello con el objetivo de estabilidad termodinámica de fases planteado al inicio de este trabajo.

El producto resultante se muestra en la figura 55, mientras que en la figura 56 se muestra el comparativo de viscosidad entre la emulsión en la que se realizó la síntesis y el látex obtenido al finalizar el proceso de polimerización.



**Figura 55.** *Látex resultante de la polimerización*



**Figura 56.** Comportamiento reológico de la emulsión y el látex.

En la figura anterior se observa una notable disminución en la viscosidad de la emulsión después de polimerizar. Para el caso de las emulsiones su viscosidad disminuye conforme aumenta la rapidez de corte, comportamiento característico de los fluidos *adelgazantes* o *pseudoplásticos*. Mientras que, para los látex la viscosidad aparente mantiene una tendencia lineal a rapidezces de corte cercanas y mayores a los  $10 \text{ s}^{-1}$ , es decir un comportamiento parecido al de un fluido newtoniano.

Estas variaciones en la viscosidad y coloración entre la emulsión y el látex son asociadas al proceso de polimerización; en el cual se da un reordenamiento y/o disminución del tamaño de gota por lo cual se obtiene una miniemulsión como producto de la reacción.

A los polímeros obtenidos, de acuerdo con la MED\_003, se le realizaron las pruebas de caracterización analítica que se describieron en el primer capítulo de este trabajo

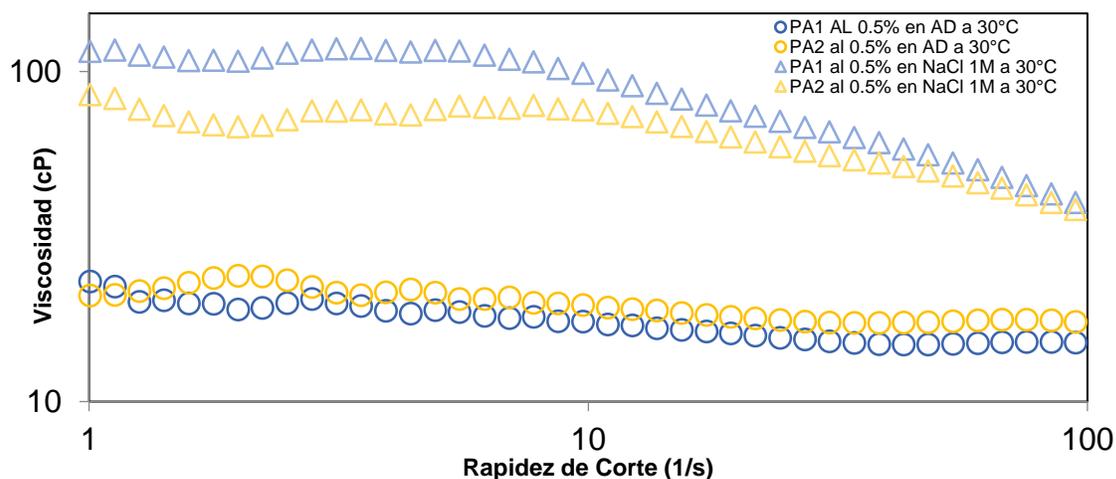


### IV. 3. 1. Reproducibilidad entre lotes de Polímeros Asociativos.

#### • COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

El comportamiento reológico consistió en analizar la variación de la viscosidad del fluido a diferentes valores de rapidez de corte, en una disolución acuosa y en una disolución de NaCl 1M.

Teniendo, como se observa en la figura 57 y en la tabla 25, que los polímeros obtenidos cumplen con la característica de incrementar su viscosidad considerablemente en presencia de iones. Con valores parecidos entre ellos y muy por encima de los obtenidos en las síntesis previas, siendo indicativos de la reproducibilidad de la metodología desarrollada.



**Figura 57.** Comparación del comportamiento reológico de ambos polímeros.

**TABLA 25.** COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

PA [LOTE]	AGUA DESIONIZADA	NaCl <sub>(ac)</sub> 1M	INCREMENTO [%]
1	19.629	81.755	289.1
2	19.850	76.378	284.8



- **ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

El espectro de IR para los polímeros asociativos, PA1 y PA2, se muestran en el anexo final de este documento.

En las tablas 26 y 27 se muestran los valores de número de onda en los que se observaron grupos funcionales.

*TABLA 26. GRUPOS FUNCIONALES OBSERVADOS PARA EL PA1*

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3345.66 y 3195,171	-CO-NH <sub>2</sub>
2931.021	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1659,512 y 1606,407	C=O (amida)
1447.943	CH <sub>2</sub>

*TABLA 27. GRUPOS FUNCIONALES OBSERVADOS PARA EL PA2*

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3339,961 y 3195.924	-CO-NH <sub>2</sub>
2930.134	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1660,773 y 1608.138	C=O (amida)
1455.840	CH <sub>2</sub>

Se observa que entre 3339 y 3195 [cm<sup>-1</sup>] existen dos bandas características de la vibración NH<sub>2</sub>, es decir de amidas primarias; mientras que la que se encuentra en 1606.41/1608.14 corresponden a la vibración de deformación del NH, así como la vibración de tensión del N-C=O.

En los valores de 2930 y 2931 [cm<sup>-1</sup>] se observa una banda la cual corresponde a la vibración C-H de una cadena alifática. En 1660 y 1607 [cm<sup>-1</sup>] se observan dos bandas agudas y bastante marcadas. La de 1660.77/1659.51 corresponde a la tensión C=O.



Finalmente, en 1455.84 y 1447.94 [ $\text{cm}^{-1}$ ] se observan dos bandas las cuales pueden ser originadas por la vibración de deformación tanto simétrica como asimétrica de los carbonos saturados.

Con los resultados anteriores se infiere que la polimerización se llevó a cabo, debido a que no se presenta la banda característica asociada al enlace doble de carbonos que sí presentan los monómeros utilizados en la síntesis.

- **ANÁLISIS ELEMENTAL**

En las tablas 28 y 29 se muestran los resultados obtenidos de la determinación del análisis elemental para las dos muestras de polímero asociativo.

TABLA 28. ANÁLISIS ELEMENTAL PARA LA MUESTRA DEL PA1

Peso	%w Carbono	%w Hidrógeno	%w Nitrógeno	%w Azufre	%w Oxígeno
1.8655	47.29	8.31	15.48	0.065	20.39
	%mol Carbono	%mol Hidrógeno	%mol Nitrógeno	%mol Azufre	%mol Oxígeno
	7.35	15.38	2.06	0	2.38

TABLA 29. ANÁLISIS ELEMENTAL PARA LA MUESTRA DEL PA2

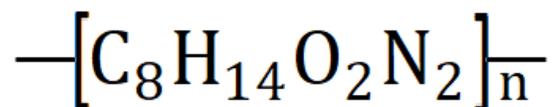
Peso	% Carbono	% Hidrógeno	% Nitrógeno	% Azufre	% Oxígeno
1.847	49.025	8.16	16.115	0.065	20.45
	%mol Carbono	%mol Hidrógeno	%mol Nitrógeno	%mol Azufre	%mol Oxígeno
	7.53	14.95	2.12	0	2.36

El porcentaje en peso de carbonos (47%-49%) constituyen en su mayoría la cadena estructural del polímero, los nitrógenos provenientes de los grupos amida constituyen hasta el 16% del total, mientras que el hidrogeno representa el 8% del total; a la vez que se observan trazas de azufre menores al 0.07% del total de la muestra, asociadas a posibles contaminantes ambientales o impurezas presentes en los reactivos, como pudiera ser el tensoactivo.

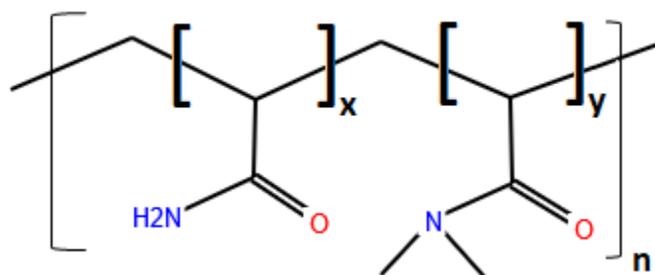


En tanto que los valores del porcentaje mol de cada uno de los compuestos resulta en dos moles de nitrógeno y azufre, siete de carbono y quince de hidrógeno, los cuales resultan en el porcentaje final de la muestra.

Con estos valores se determinó la fórmula empírica de ambos lotes de polímero, teniendo que la expresión obtenida que se muestra en la figura 58 es coherente con la estructura esperada del polímero asociativo sin embargo existe una diferencia entre los moles de hidrógeno y carbono en ambos casos debido posiblemente a las cifras significativas utilizadas para cada uno. Mientras que en la figura 59 se muestra la estructura esperada del polímero de acuerdo con los monómeros utilizados para su obtención.



**Figura 58.** Fórmula empírica de los polímeros asociativos a partir de su composición porcentual.

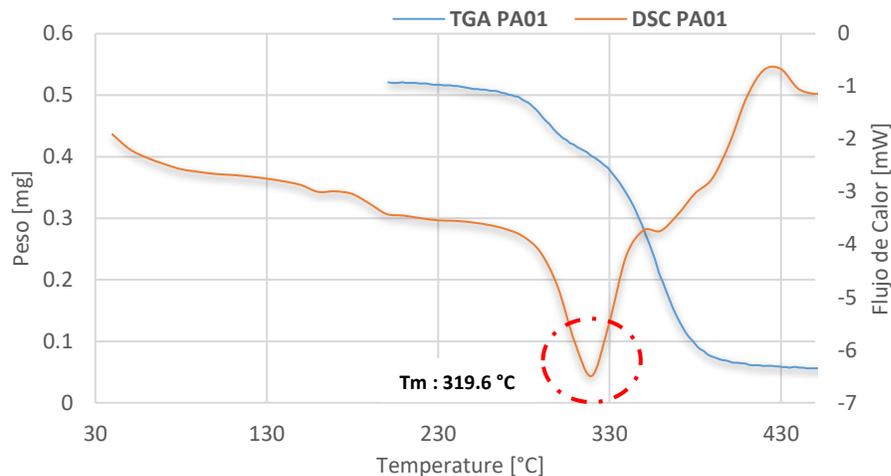


**Figura 59.** Estructura esperada de los polímeros asociativos obtenidos.

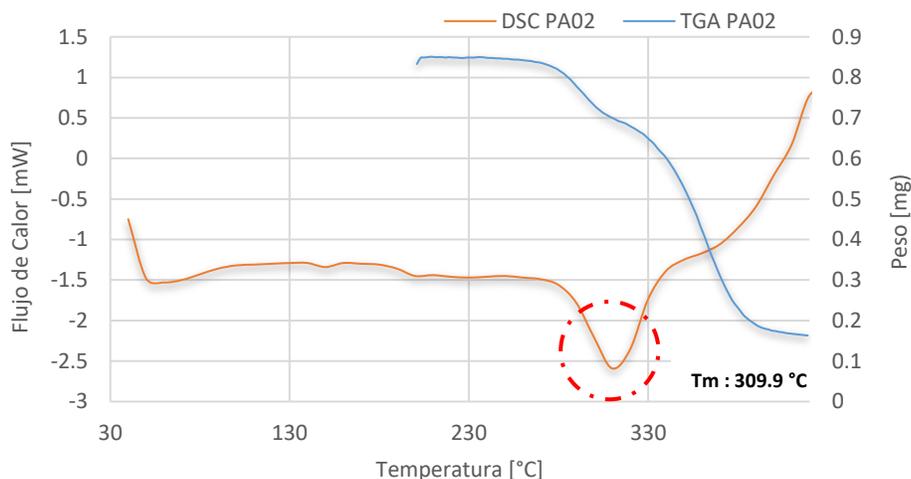
Los valores obtenidos para los átomos de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno, de acuerdo con el análisis composicional, para la fórmula empírica para los polímeros asociativos es concordante con la estructura esperada, propuesta en relación con los monómeros utilizados



- **ANÁLISIS CALORIMETRICO (TGA/DSC)**



**Figura 60.** *Análisis Calorimétrico (TGA/DSC) del PA1*



**Figura 61.** *Análisis Calorimétrico (TGA/DSC) del PA2*

Las curvas anteriores muestran el análisis calorimétrico para ambos polímeros, en las cuales se observa un comportamiento térmico parecido, con picos de fusión exotérmicos y poco pronunciados debido a la naturaleza de dichos polímeros.



La presencia de discontinuidades después del punto de fusión ~ (310-320) °C, en el DSC, puede ser indicio de la descomposición de los polímeros asociativos, lo cual se corrobora mediante el análisis termogravimétrico; en el cual se tiene un porcentaje de pérdida de masa del 89.2% para el Polímero Asociativo 1 y de 80.4% para el Polímero Asociativo 2.

Debido a que en el rango de 300°C-400°C se muestra la degradación térmica de los polímeros; después de la temperatura de recristalización se muestra un decaimiento acelerado del peso de la muestra, el cual corresponde con la degradación total del polímero.

TABLA 30. TEMPERATURAS DE FUSIÓN Y TRANSICIÓN VÍTREA

<b>POLÍMERO</b>	<b>Tm [°C]</b>	<b>Tg [°C]</b>
<b>PA1</b>	319.6	151.97, 191.81, 363.47
<b>PA2</b>	309.9	144.21, 193.34

Las curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido de ambos polímeros tienen un comportamiento discontinuo que indican presencia de puntos de temperatura de transición vítrea en las temperaturas (Tg) que se muestran en la tabla 30.

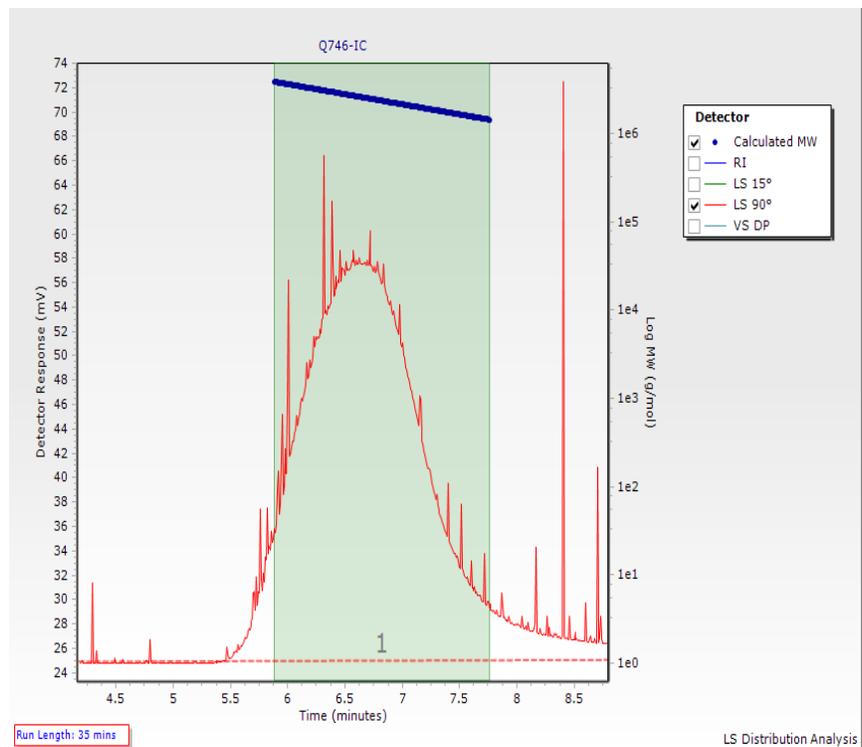
- **PESO MOLECULAR POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)**

La distribución de pesos moleculares obtenida por GPC se muestra en la tabla 30. En la cual las diferencias entre cada uno de los valores, para cada polímero, están asociados a la longitud de las cadenas. Lo cual es consonante a los valores del porcentaje de carbono reportados por el análisis elemental, sin embargo, sus valores de polidispersidad son iguales, siendo ambos polímeros dispersos con curvas de distribución angostas, como se muestra en la figura 62.



TABLA 31. DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DE LOS POLÍMEROS.

	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_v$ [g/mol]	Polidispersidad
PA1	2,107,873.00	2,155,838.00	2,196,702.00	1.02
PA2	1,877,868.00	1,913,897.00	1,943,023.00	1.02



**Figura 62.** Cromatograma típico obtenido de la medición de la distribución de pesos moleculares.

El valor de polidispersidad para ambos polímeros, así como la curva del cromatograma típico de estos, muestra que la distribución de pesos moleculares es muy angosta; teniendo con esto que la longitud de las cadenas de ambos polímeros es similar entre ellas, una de las ventajas propias de este método de síntesis.



## Capítulo V. CONCLUSIONES

En años recientes la implementación de polímeros hidrófobamente asociativos ha adquirido mayor relevancia dentro de la industria petrolera, debido a las ventajas que presentan sobre los polímeros convencionales base acrilamida en yacimientos carbonatados, a condiciones de alta presión y alta temperatura, como los que se encuentran en México.

La síntesis de estos polímeros *vía* emulsión inversa es una alternativa para los procesos de polimerización, por sus ventajas como método de síntesis y para la obtención del polímero como producto final. No obstante, suele presentar inconvenientes que pueden generar costos extra, como la cantidad de tensoactivo utilizado para generar la emulsión además de la cantidad de residuos en el producto final purificado.

El desarrollo de este trabajo permitió obtener una emulsión del tipo W/O estable en un amplio intervalo de temperatura y en un lapso superior a las 24 horas, incluso con una buena estabilidad después de una semana.

En comparación con trabajos previos, se logró reducir la cantidad de tensoactivo utilizado hasta un mínimo de 5%w sin afectar la estabilidad de la emulsión; esto, con una agitación de formación de 12.000 rpm. Teniendo la mayor cantidad de producto obtenido cuando se utiliza peróxido de benzoílo al 1%w, como iniciador térmico.

La validación de la metodología mediante la síntesis de un terpolímero conocido, bajo la formulación desarrollada por García-Uriostegui, L. G. *et. al.*, muestra resultados favorables que demuestran que la metodología es reproducible para su escalamiento incluso con formulaciones distintas a la desarrollada en esta tesis. Sin embargo, la formulación desarrollada en este trabajo no es aplicable a monómeros de naturaleza distinta a los utilizados.



Mediante la caracterización reológica de los polímeros se identificó que con esta metodología la naturaleza hidrófoba del polímero a condiciones de alta salinidad se maximiza, respecto a las relaciones utilizadas de mayor concentración de tensoactivo-menor concentración de iniciador.

Dichas características del polímero, bajo estas condiciones, fueron asociadas a la relación iniciador-tensoactivo; pues autores como Ochoa, Gómez y Hernández describen la posibilidad que el doble enlace presente en el tensoactivo se rompa formando parte del sistema de reacción, siempre que se cumpla con una naturaleza similar entre el tensoactivo y el disolvente orgánico.

Además del comportamiento reológico, la caracterización analítica mediante FTIR, Análisis Elemental y distribución de pesos moleculares demuestra que existe la reproducibilidad entre los primeros dos lotes de polímeros asociativos obtenidos por esta metodología. Se tiene además que la polidispersidad de los polímeros asociativos obtenidos tiende a ser monodispersa, con valores cercanos a uno, lo cual indica que las cadenas de polímeros tienen la misma longitud en promedio, tal y como se mostró en los resultados correspondientes a la fórmula mínima de los polímeros de acuerdo con su análisis elemental.

Como actividades subsecuentes se sugiere la realización de síntesis utilizando algún iniciador térmico soluble en agua, como remplazo del peróxido de benzoílo. Aunque, también podría utilizarse un par redox que permita la síntesis de los polímeros a temperaturas más bajas.

Se puede trabajar, además en la inserción de diferentes grupos hidrófobos que confieran una mayor estabilidad al polímero en condiciones de alta temperatura y iones divalentes; mejorando sus características como modificador de movilidad en yacimientos con condiciones de dureza, alta presión y alta temperatura, como las que presentan diferentes yacimientos mexicanos.

Además de continuar con la optimización de los polímeros subsecuentes, teniendo en consideración los monómeros hidrófobos y/o termosensibles utilizados.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, W.P. Formulations and surfactants. Weed Science: Principles. West Publishing Co. (1977).
- Aranberri, et. al. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos Revista Iberoamericana de Polímeros. 7(3). (2006).
- Areizaga, J. et. al. (2002). Polímeros. Editorial Síntesis.
- Barnes, H. A. et.al. (1989). An Introduction to Rheology. ELSEVIER
- Beltrán Rico, M. Marcilla Gomis, A. (2012). Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades. Publicaciones Universidad de Alicante.
- Billmeyer Jr. Fred W.(1975) Ciencia de los polimeros. Editorial Reverte. España
- Capek, I. Polymer Journal, 36, (2004)
- Chilingarian, G. V. Robertson Jr, J. O. Kumar, S. *Surface Operations in petroleum production*. Elsevier. (1987)
- Dupuis, et. al. How to get the best out of hydrophobically associative polymers for IOR? Society of Petroleum Engineers. (2010).
- Ebewele, Robert O. (2000) Polymer Science and Tecnology. CRC Press.
- Fainerman, V.B., Möbius D., Miller R. (2001) Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications. ELSEVIER.
- García-Uriostegui, L. G. Pineda-Torres, S. Lopez-Ramírez, J. Barragan-Aroche, C. Duran-Valencia. (2017). Inverse emulsion free-radical polymerization of acrylamide terpolymer for enhanced oil recovery application in harsh reservoir conditions. Polymer Engineering and Science.
- Gouveia Cabral, L.M. (2008) Síntesis y caracterización reológica de poliacrilamidas hidrofóticamente modificadas en presencia de surfactantes. Tesis Doctoral. Universidad Simón Bolívar.
- Guibert Read, J. (2011). *Curso de Toxicología y Química Forense*. Universidad de Belgrado.
- Harrington, J. C. Gelman, R. A. Vaynberg, A. K. (2008). Patente ES 2 293 383 T3. Oficina Española de Patentes y Marcas.
- Hernandez Barajas, J. Hunkeler, D.J. Polymer, 38, (1997)



- Ian W. Cottrell, John K. Baird, Jaewon L. Shim. (1982). Patent US4254249A. United States Patent and Trademark Office.
- Kurenkov, V.F. Osipova, T.M. Kuznetsov, E.V. Myagchenkov, V.A, Vysokomol. Soedin. Ser. B20. (1978).
- López Carrasquero, F. (2004). Fundamentos de Polímeros. Universidad de los Andes.
- Lopez-Serrano. Mendizábal. (2015). Introduccion a la ciencia de los polímeros. Universidad de Guadalajara.
- Martínez Herrera, J.I. (1990) Polimerización en emulsión inversa. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Marvel, Carl S. (1962) Introducción a la Química Orgánica de las macromoléculas de síntesis. Editorial Reverte.
- McClements, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. University of Massachusetts. (2012).
- Muñoz Hernández M., Ochoa Gomez J.R., Fernandez Sanchez C. Formación de microemulsiones inversas de acrilamida. Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente. (2005).
- Neff Roger E., Ryles Roderick G. (1991) U.S Patent 6'130,303. Search International and National Patent Collections.
- Ochoa Gomez, J.R. (2003). WO 03/048218 A1. Organización Internacional de Propiedad Intelectual.
- Odian, G. (1997) Principles of Polymerization. Wiley-Interscience.
- Painter, Paul C. Coleman, Michael M. (1996). Fundamentos de Ciencia de Polímeros: Un texto introductorio. Technomic.
- Peñaranda, J. Grande, C. Zuluaga, F. (2011). *Síntesis de copolímeros de ácido alilmalónico y acrilamida: aplicación para la purificación del agua*. Revista de Ciencias. Universidad del Valle.
- Rico-Valverde, J.C., Jiménez Regalado, E.J. Polymer Bulletin 62, (2009).
- Salager, J. L. Propiedades de las emulsiones y su medición. Cuaderno FIRP S747-B. (1999).



Shaw, Duncan J. (1992) Introduction to Colloid & Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann.

Thomas, A. et.al. Design, Characterization and Implementation of Emulsion-based Polyacrylamides for Chemical Enhanced Oil Recovery. European Association of Geoscientists and Engineers (EAGE). (2016).

Vanderhoff J.W., DiStefano F.V., El-Aasser M.S., O'Leary R. Shaffer O.M & Visioli D.L. Journal of Dispers. Sci. Technol.5, (1984)

Vanderhoff, J.W. Bradford, E.B. Tarkowski, M.L, Shaffer, J.B. Wiley, R.M. Advances in Chemistry Series (ACS). (1962)

1. Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH)

<https://www.gob.mx/cnh/articulos/informacion-estadistica-y-geografica>

2. Surfactant Basics - Definition of HLB, and How It Applies to Emulsions. ([http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/3277](http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/3277))

3. El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada. (IOR-EOR). Comisión Nacional de Hidrocarburos. México.

4. Descripciones técnicas a disponibilidad en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI).

5. Metler-Toledo.

([https://www.mt.com/mx/es/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/T\\_A\\_Family\\_Browse/TGA\\_DSC.html](https://www.mt.com/mx/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/T_A_Family_Browse/TGA_DSC.html))



## ANEXOS

Anexo A. Metodologías experimentales utilizadas.

### OBTENCIÓN DEL POLÍMERO (MED\_003)

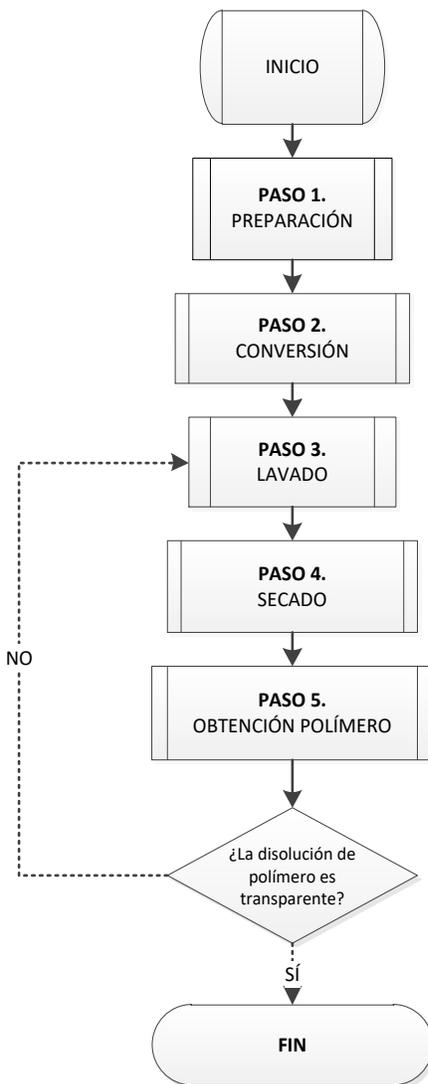


Figura A\_II\_3. Obtención del polímero (MED\_003)



## Descripción de cada Etapa

### Etapa 1. Preparar equipos y material

- *Revisar los equipos y materiales a fin de identificar cualquier desperfecto antes de realizar el trabajo experimental. Esto con el objetivo de evitar inconvenientes posteriores.*

### Etapa 2. Conversión

*En un vial de 10 ml.*

- *Pesar limpio y seco.*
- *Adicionar  $\frac{3}{4}$  de su volumen de acetona y pesar nuevamente.*
- *Tomar una alícuota de 1ml del látex obtenido y agregarlo al vial.*
- *Pesar el vial después de adicionada la muestra de polímero.*
- *Determinar la conversión mediante la siguiente fórmula:*

#### **Ecuación 12.** Conversión

$$\chi_A = \frac{(\text{peso vial} + \text{polímero seco}) - (\text{peso del vial})}{(\%w) \times (\text{alícuota de polímero})}$$

NOTA: *Al vial con la muestra de látex, se le puede agregar hidroquinona o colocarlo en un recipiente con hielo, con el fin de detener la reacción.*

### Etapa 3. Lavado

*En un vaso de precipitado.*

- *Adicionar en una relación volumétrica [3:1] acetona y el látex obtenido.*
- *Agregar lentamente el látex, con el fin de evitar la aglomeración de partículas del polímero en el seno del disolvente.*
- *Realizar el proceso por duplicado, o hasta que el color original del disolvente no cambie.*
- *Repetir el lavado bajo las mismas condiciones con hexano o algún otro disolvente no polar.*

### Etapa 4. Secado

- *Permitir que los sólidos suspendidos se decanten. De ser necesario filtrar las disoluciones para cada lavado, con el fin de no perder producto durante el desecho del disolvente.*
- *Introducir en el horno de secado a 60°C y 50 bar, durante 24 horas.*



### **Etapa 5. Obtención del polímero**

- *Moler el polímero seco en un mortero con pistilo, a un tamaño de partícula homogéneo.*
- *Contener en un frasco de vidrio con tapa. Pesarse para conocer la cantidad de polímero obtenido.*
- *Si durante la preparación de disoluciones en agua destilada se presenta turbiedad, realizar nuevamente el lavado con acetona y hexano, con 100 ml de cada disolvente.*



Anexo B. Figuras adicionales

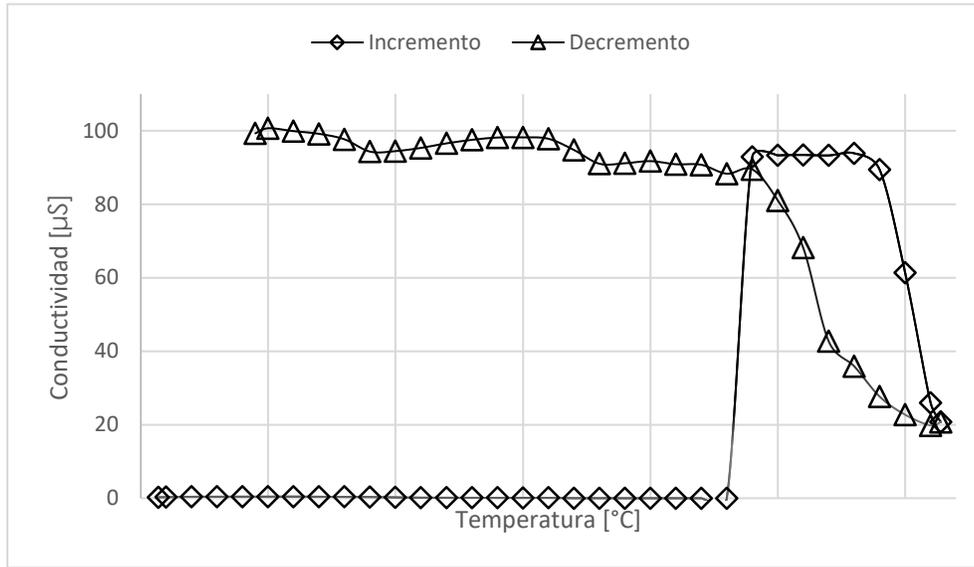


Figura B\_III\_1. Conductividad emulsión con Biosoft N25-3

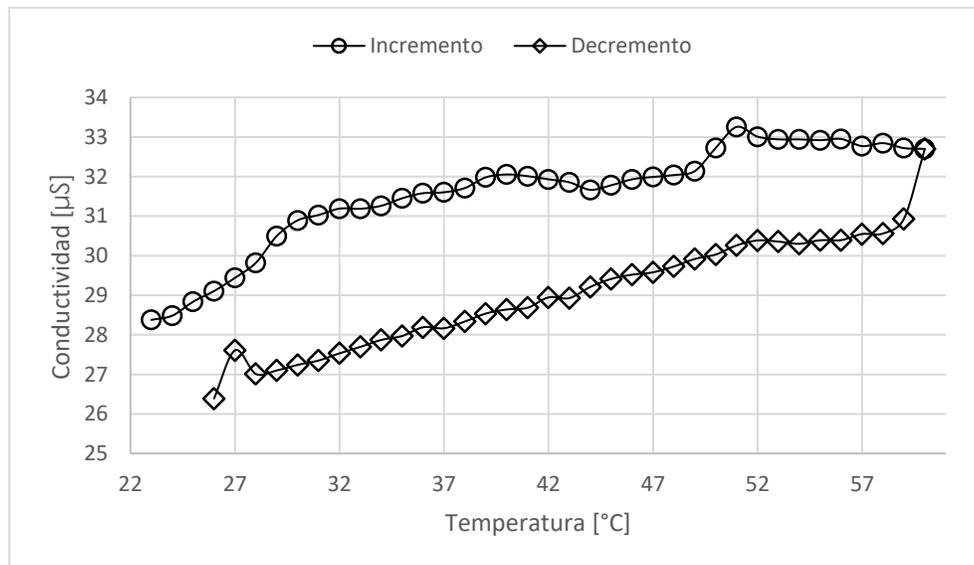
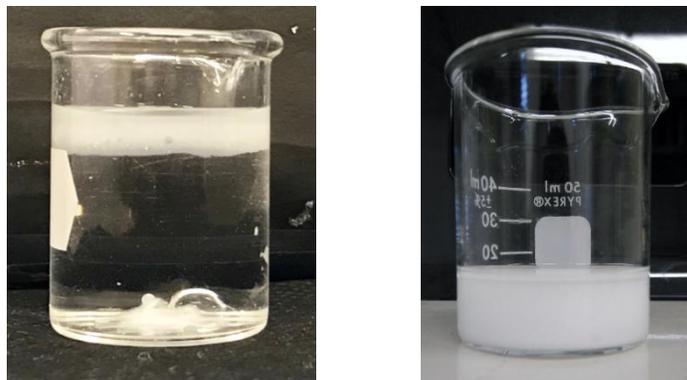


Figura B\_III\_2. Conductividad emulsión con Tween 85



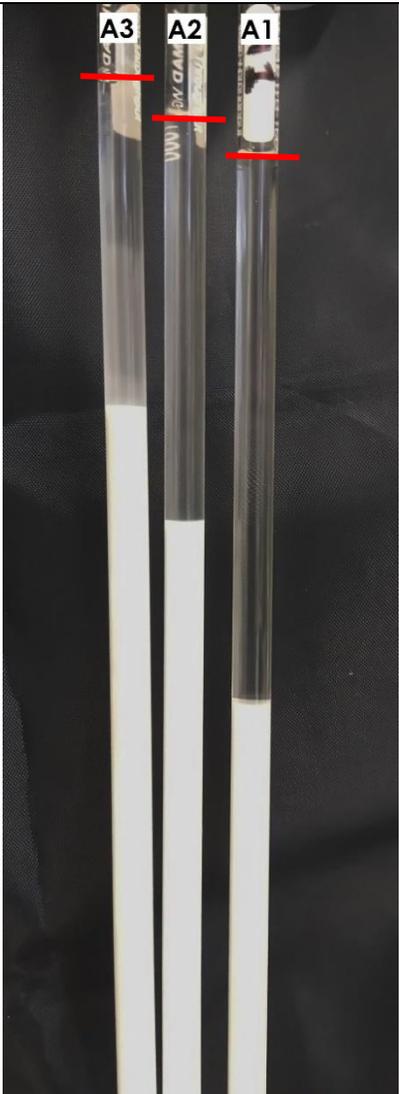
**Figura B\_III\_3.** Pruebas de dilución. Inmiscible en la fase continua (izq.), miscible (der.)



**Figura B\_IV\_4.** Conversión obtenida al finalizar la polimerización. Látex estable al final de la síntesis (izq.), Látex con separación de fases al finalizar la síntesis (der.)



FIGURAS C. IV. 1. PRUEBAS DE ESTABILIDAD MECÁNICA.

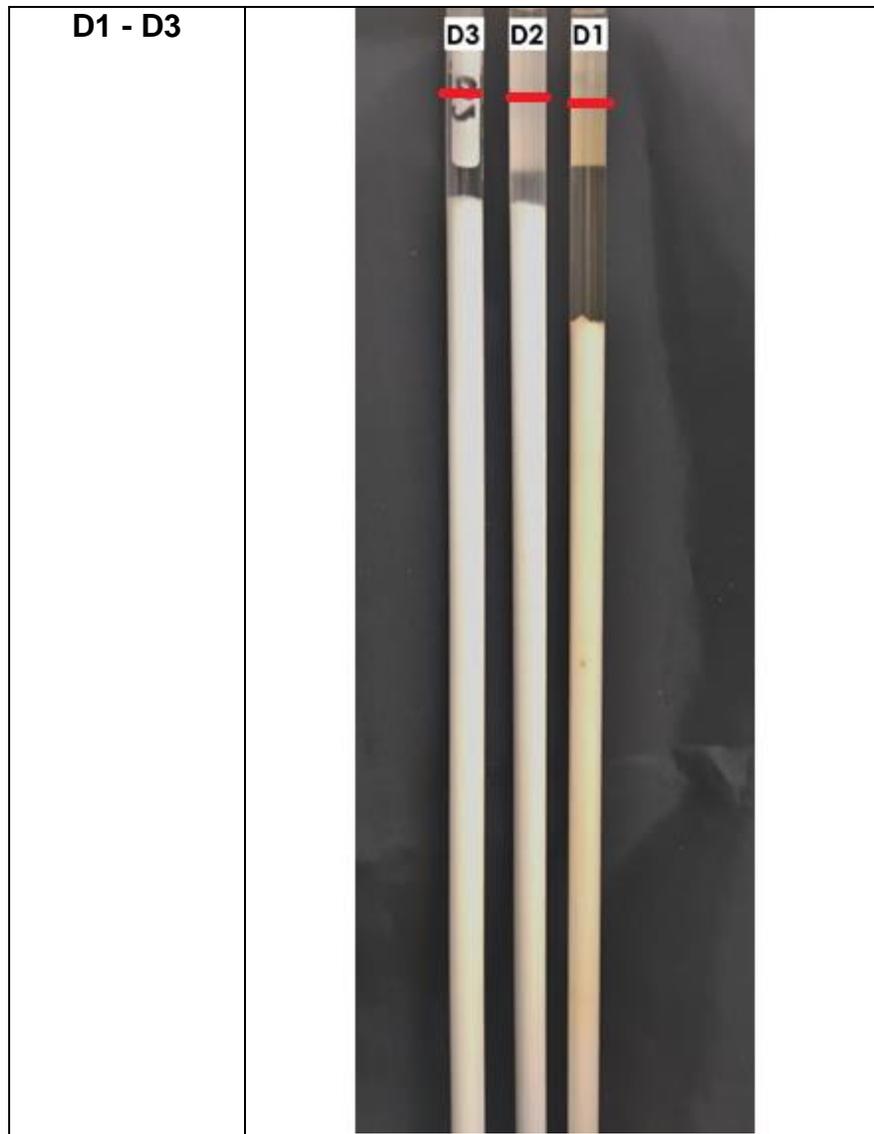
Serie	Imagen
A1-A3	 <p>The image shows three test tubes labeled A3, A2, and A1. Each tube contains a white emulsion phase at the bottom and a clear phase on top. Red horizontal lines are drawn across the tubes to indicate the level of the white phase. In tube A3, the white phase is at the top. In tube A2, the white phase is in the middle. In tube A1, the white phase is at the bottom. This indicates a decrease in the white phase volume from A3 to A1.</p>





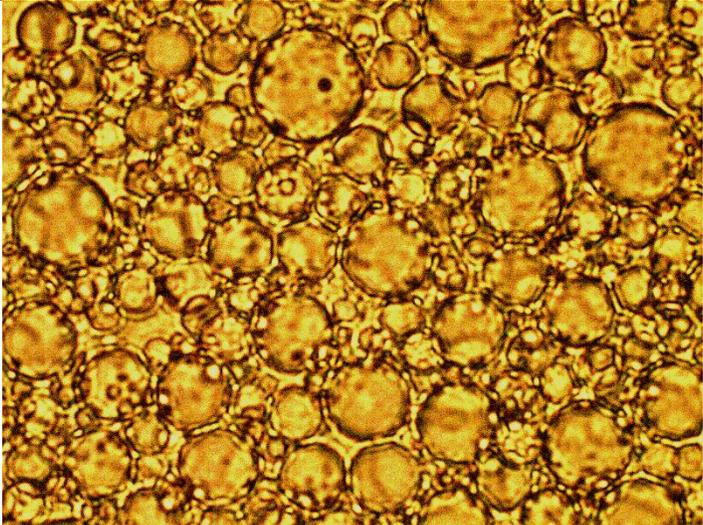
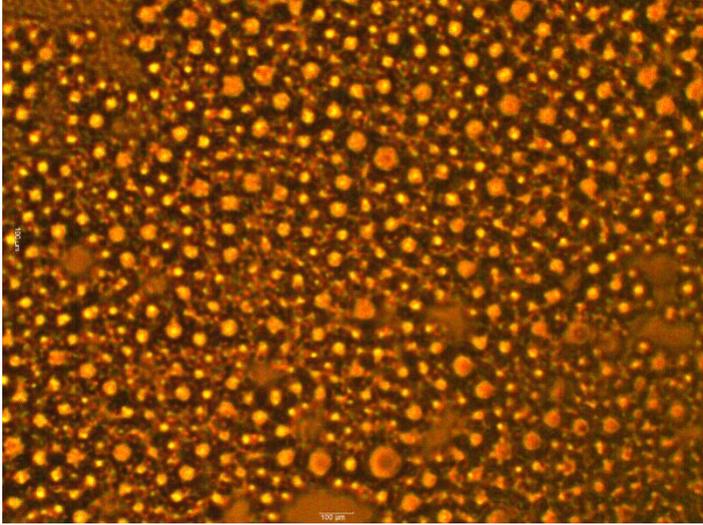
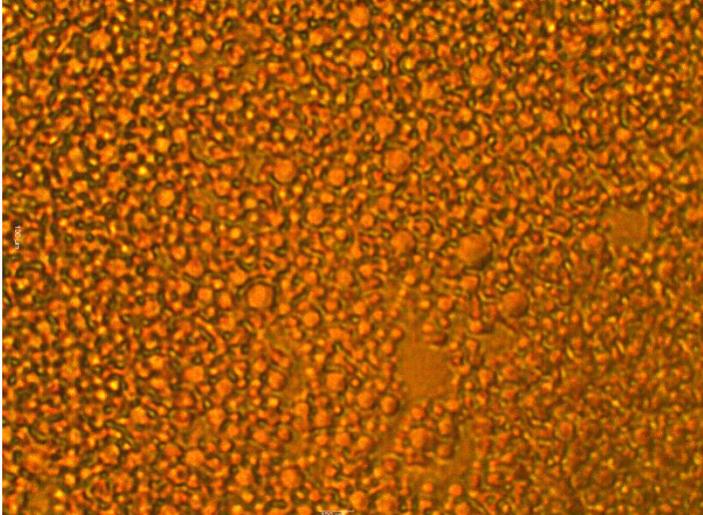
C1 - C3



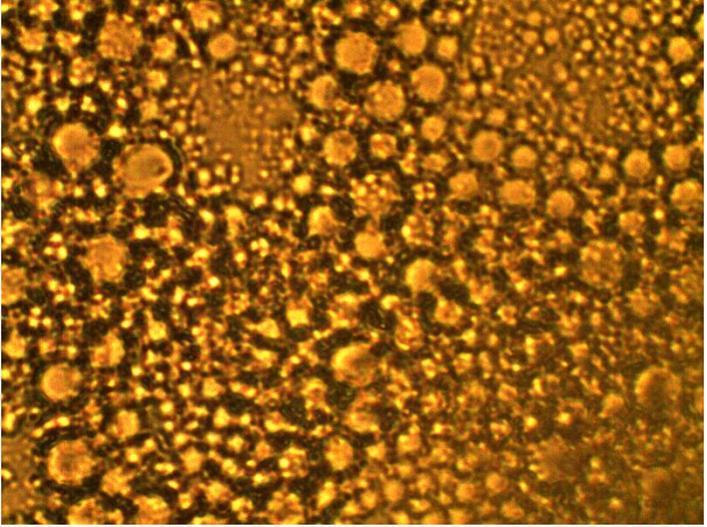
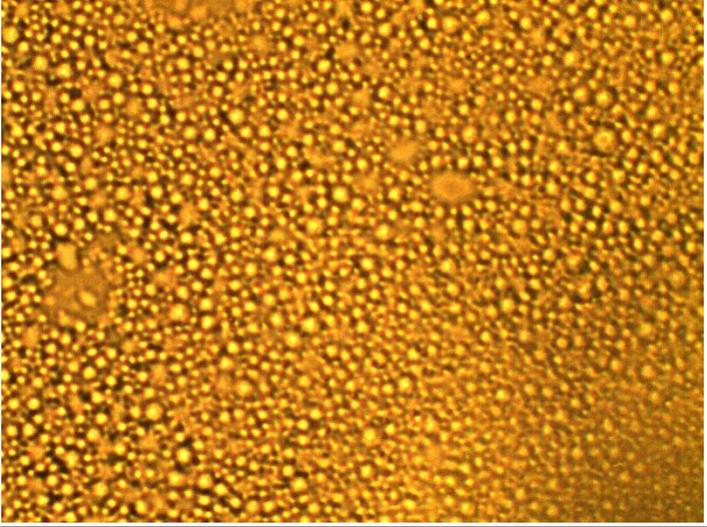




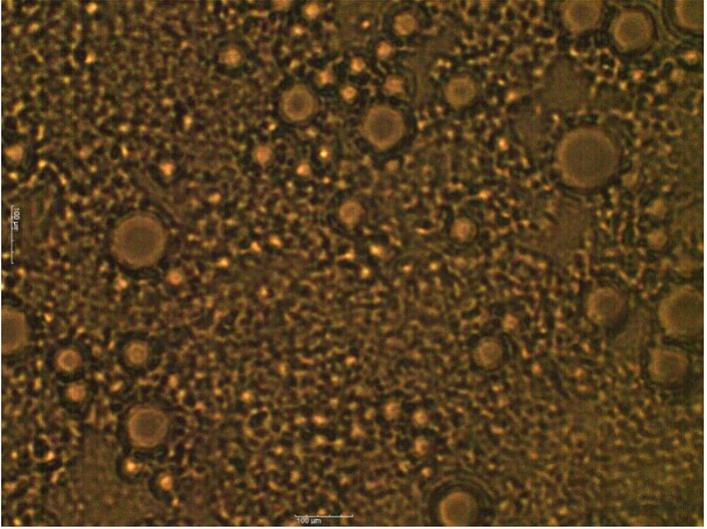
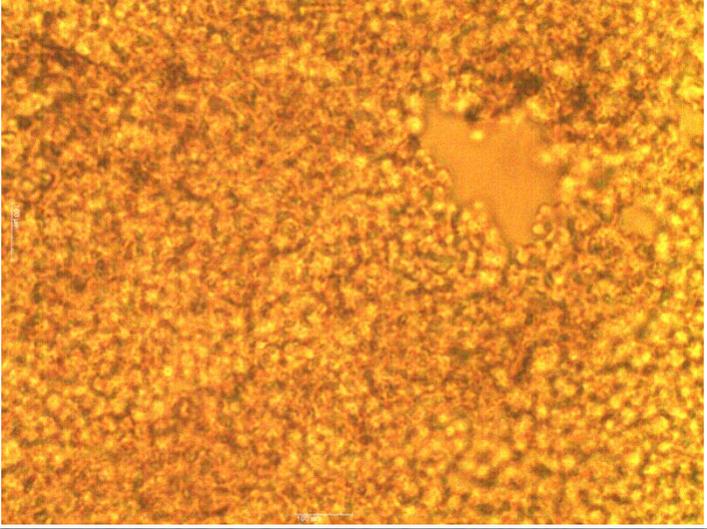
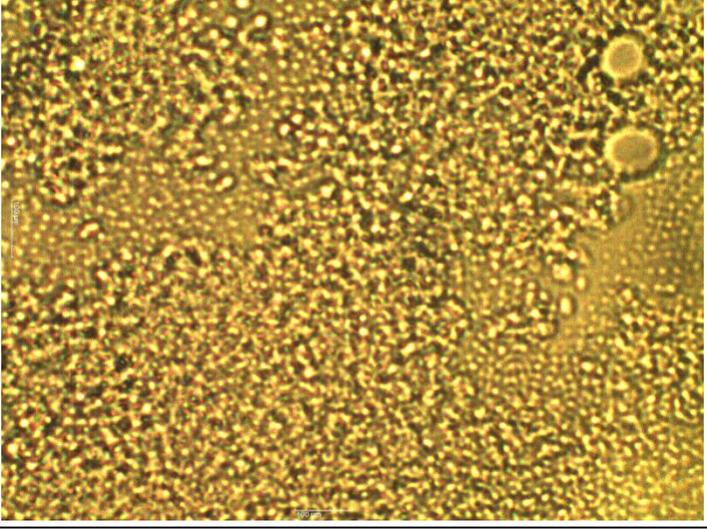
*Microscopia Óptica*

<b>Muestra</b>	<b>Imagen</b>
<b>A1</b>	
<b>A2</b>	
<b>A3</b>	

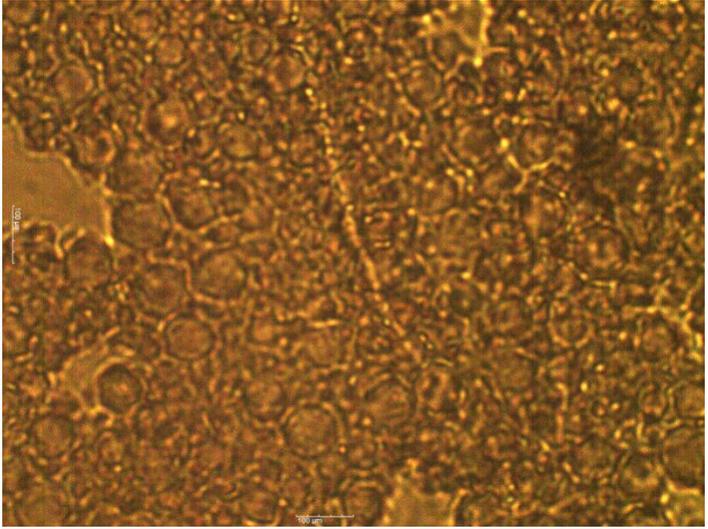
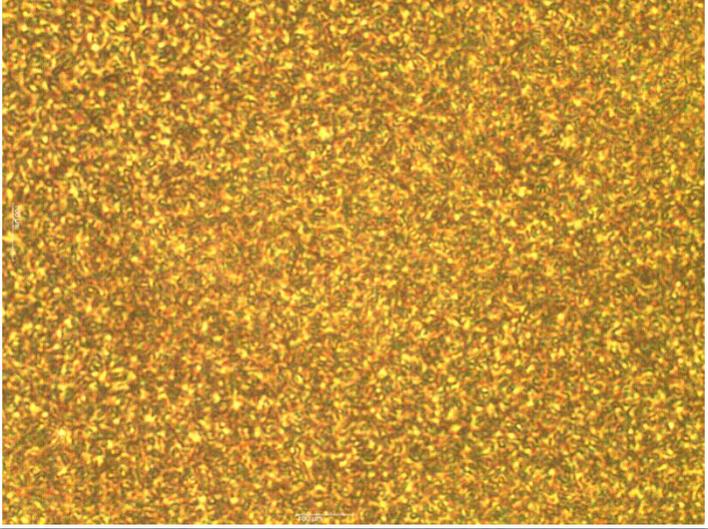
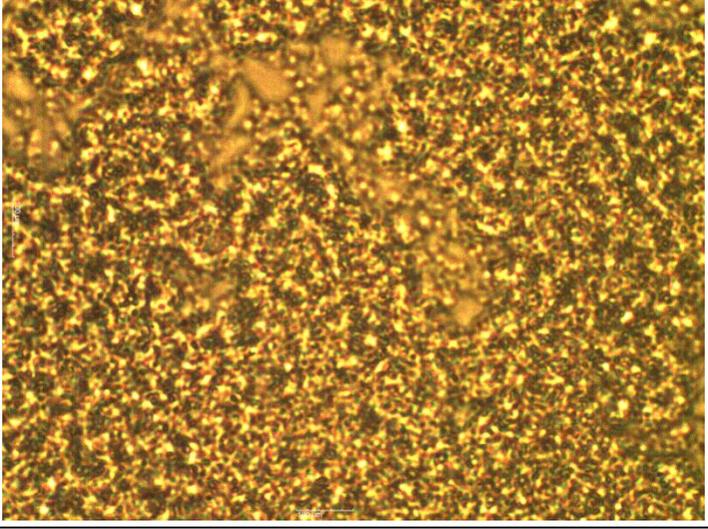


Muestra	Imagen
B1	
B2	
B3	



Muestra	Imagen
C1	
C2	
C3	



Muestra	Imagen
D1	
D2	
D3	

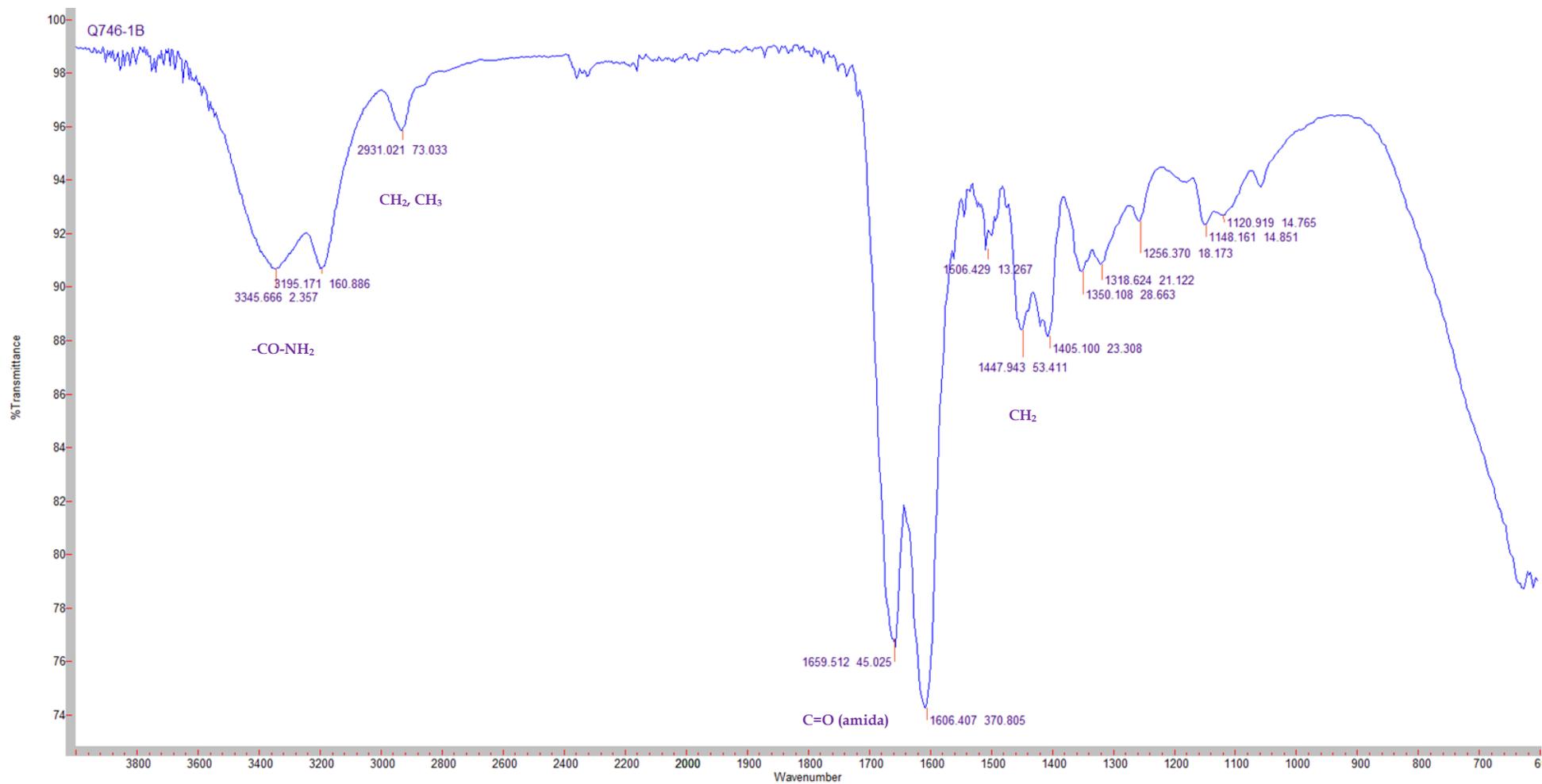


Figura B\_IV\_5. Diagrama FTIR para PA1

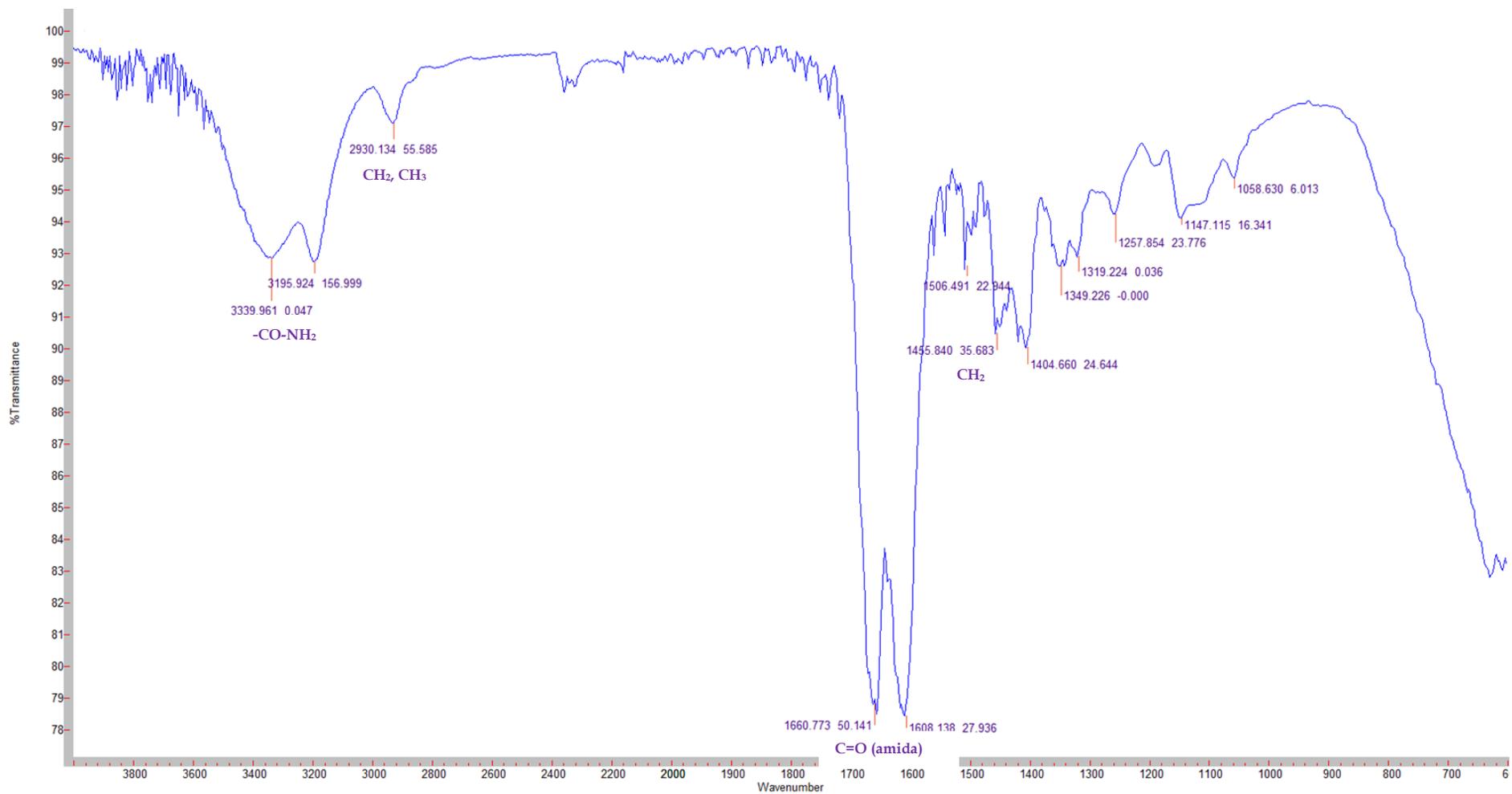


Figura B\_IV\_5. Diagrama FTIR para PA2



## Anexo C. Hojas de seguridad

**n-DECANO**

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=30570&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F30570%3Flang%3Des>

**SIGMA-ALDRICH**[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**

Versión 3.9

Fecha de revisión 08/27/2014

Fecha de impresión 11/12/2018

**1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA****1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : Decano

Referencia : 30570

Marca : Aldrich

No. CAS : 124-18-5

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

**1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

**1.4 Teléfono de emergencia**

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

**2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS****2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Líquidos inflamables (Categoría 3), H226

Peligro de aspiración (Categoría 1), H304

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

**2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia**

Pictograma



Palabra de advertencia : Peligro

Indicación(es) de peligro

H226

Líquidos y vapores inflamables.

H304

Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P210

Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.

P233

Mantener el recipiente herméticamente cerrado.

P240

Conectar a tierra/enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción.

P241

Utilizar un material eléctrico, de ventilación o de iluminación/antideflagrante.

P242

Utilizar únicamente herramientas que no produzcan chispas.

P243

Tomar medidas de precaución contra descargas electrostáticas.

**o-XILENO**

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=SIAL&productNumber=294780&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/294780?lang=es&region=MX>

**SIGMA-ALDRICH**

sigma-aldrich.com

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**

Versión 5.7

Fecha de revisión 06/21/2018

Fecha de impresión 11/12/2018

**1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA****1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : o-Xylene

Referencia : 294780

Marca : Sigma-Aldrich

No. Índice : 601-022-00-9

No. CAS : 95-47-6

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Síntesis de sustancias

**1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

**1.4 Teléfono de emergencia**

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

**2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS****2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Líquidos inflamables (Categoría 3), H226

Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 4), H332

Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 4), H312

Irritación cutánea (Categoría 2), H315

Irritación ocular (Categoría 2A), H319

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema respiratorio, H335

Peligro de aspiración (Categoría 1), H304

Toxicidad acuática aguda (Categoría 3), H402

Toxicidad acuática crónica (Categoría 3), H412

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

**2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia**

Pictograma



Palabra de advertencia

Peligro

Indicación(es) de peligro

H226

Líquidos y vapores inflamables.

H304

Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.

H312 + H332

Nocivo en contacto con la piel o si se inhala.

H315

Provoca irritación cutánea.

H319

Provoca irritación ocular grave.



## ACRILAMIDA

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=A3553&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Da3553%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

## SIGMA-ALDRICH

sigmaaldrich.com

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 4.9

Fecha de revisión 03/02/2015

Fecha de impresión 11/12/2018

#### 1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Acrilamida

Referencia : A3553

Marca : Sigma

No. Índice : 616-003-00-0

No. CAS : 79-06-1

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Toxicidad aguda, Oral (Categoría 3), H301

Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 4), H332

Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 4), H312

Irritación cutánea (Categoría 2), H315

Irritación ocular (Categoría 2A), H319

Sensibilización cutánea (Categoría 1), H317

Mutagenicidad en células germinales (Categoría 1B), H340

Carcinogenicidad (Categoría 1B), H350

Toxicidad para la reproducción (Categoría 2), H361

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas, Oral (Categoría 1), Sistema nervioso periférico, H372

Toxicidad acuática aguda (Categoría 3), H402

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

##### 2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia

Peligro

Indicación(es) de peligro

H301

H312 + H332

H315

Tóxico en caso de ingestión.

Nocivo en contacto con la piel o si se inhala

Provoca irritación cutánea.

Sigma - A3553

Página 1 de 9

**N-N-DIMETILACRILAMIDA**

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=ALDRICH&productNumber=274135&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D274135%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

**SIGMA-ALDRICH**

sigma-aldrich.com

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**

Versión 5.8

Fecha de revisión 09/27/2017

Fecha de impresión 11/12/2018

**1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPANÍA****1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : *N,N*-Dimetilacrilamida

Referencia : 274135

Marca : Aldrich

No. CAS : 2680-03-7

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Síntesis de sustancias

**1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

**1.4 Teléfono de emergencia**

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

**2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS****2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Líquidos inflamables (Categoría 4), H227  
Toxicidad aguda, Oral (Categoría 3), H301  
Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 3), H311  
Lesiones oculares graves (Categoría 1), H318

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

**2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia**

Pictograma 

Palabra de advertencia Peligro

Indicación(es) de peligro  
H227 Líquido combustible.  
H301 + H311 Tóxico en caso de ingestión o en contacto con la piel  
H318 Provoca lesiones oculares graves.

Declaración(es) de prudencia  
P210 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.  
P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.  
P270 No comer, beber ni fumar durante su utilización.  
P280 Llevar guantes/ gafas/ máscara de protección.  
P301 + P310 + P330 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico. Enjuagarse la boca.

**SPAN 80**

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=S6760&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dspan%2B80%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

**SIGMA-ALDRICH**

sigmaaldrich.com

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**

Versión 4.6  
Fecha de revisión 08/25/2014  
Fecha de impresión 11/12/2018

**1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑIA****1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : Span® 80

Referencia : S8780

Marca : Sigma

No. CAS : 1338-43-8

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

**1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

**1.4 Teléfono de emergencia**

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

**2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS****2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**

No es una sustancia o mezcla peligrosa.

**2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia**

No es una sustancia o mezcla peligrosa.

**2.3 Peligros no clasificados de otra manera - ninguno(a)****3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES****3.1 Sustancias**

Sinónimos : Sorbitane monooleate

Formula : C24H44O6

Peso molecular : 428.62 g/mol

No. CAS : 1338-43-8

No. CE : 215-865-4

Ningún ingrediente peligroso de acuerdo con el Estándar de Comunicación de Riesgos de OSHA 29CFR 1910.1200.  
Según la normativa aplicable no es necesario divulgar ninguno de los componentes.

**4. PRIMEROS AUXILIOS****4.1 Descripción de los primeros auxilios****Recomendaciones generales**

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.



## TWEEN 85

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=P4634&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dtween%2B85%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

## SIGMA-ALDRICH

[sigmaaldrich.com](http://sigmaaldrich.com)

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 4.4  
Fecha de revisión 08/26/2014  
Fecha de impresión 11/12/2018

#### 1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : TWEEN® 85

Referencia : P4634

Marca : Sigma

No. CAS : 9005-70-3

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

No es una sustancia o mezcla peligrosa.

##### 2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

No es una sustancia o mezcla peligrosa.

##### 2.3 Peligros no clasificados de otra manera - ninguno(a)

#### 3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

##### 3.1 Sustancias

Sinónimos : Polyoxyethylenesorbitan Trioleate

No. CAS : 9005-70-3

Ningún ingrediente peligroso de acuerdo con el Estándar de Comunicación de Riesgos de OSHA 29CFR 19101200. Según la normativa aplicable no es necesario divulgar ninguno de los componentes.

#### 4. PRIMEROS AUXILIOS

##### 4.1 Descripción de los primeros auxilios

###### Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

###### Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.



## BIO-SOFT N25-3

<https://www.stepan.com/msds/00131900.pdf>

## SAFETY DATA SHEET

**1. Identification**

Product identifier	BIO-SOFT N25-3	
Other means of identification		
Product code	2015	
Recommended use	Surfactant	
Recommended restrictions	For industrial use only.	
Manufacturer/Importer/Supplier/Distributor information		
Manufacturer		
Company name	Stepan Company	
Address	22 West Frontage Road Northfield, IL 60093 USA	
Telephone	General	1-847-446-7500
E-mail	Not available.	
Emergency phone number	Medical	1-800-228-5635
	Chemtrec	1-800-424-9300
	Chemtrec Int'l	+1 703-527-3887

**2. Hazard(s) identification**

Physical hazards	Not classified.	
Health hazards	Skin corrosion/irritation	Category 2
	Serious eye damage/eye irritation	Category 1
Environmental hazards	Hazardous to the aquatic environment, acute hazard	Category 2
	Hazardous to the aquatic environment, long-term hazard	Category 3
OSHA defined hazards	Not classified.	
Label elements		



Signal word	Danger
Hazard statement	Causes skin irritation. Causes serious eye damage. Toxic to aquatic life. Harmful to aquatic life with long lasting effects.
Precautionary statement	
Prevention	Wear eye/face protection. Wash thoroughly after handling. Avoid release to the environment. Wear protective gloves.
Response	If on skin: Wash with plenty of water. If in eyes: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Immediately call a poison center/doctor. Specific treatment (see this label). If skin irritation occurs: Get medical advice/attention. Take off contaminated clothing and wash before reuse.
Storage	Store away from incompatible materials.
Disposal	Dispose of contents/container in accordance with local/regional/national/international regulations.
Hazard(s) not otherwise classified (HNOC)	None known.
Supplemental information	Not applicable.

**3. Composition/information on ingredients****Mixtures**

Material name: BIO-SOFT N25-3  
 Material ID: 1319 Product code: 2015 Version #: 04 Revision date: 06-22-2018 Print date: 06-22-2018

SDS US  
1 / 7



## PERÓXIDO DE BENZOILO

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=179981&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DBenzoyl%2Bperoxide%26interface%3DAIL%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

### SIGMA-ALDRICH

sigmaaldrich.com

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 5.9

Fecha de revisión 01/05/2018

Fecha de impresión 11/12/2018

#### 1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Luperox® A98, Benzoyl peroxide

Referencia : 179981

Marca : Sigma-Aldrich

No. Índice : 617-008-00-0

No. CAS : 94-36-0

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Síntesis de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).  
Peróxidos orgánicos (Tipo B), H241  
Iritación ocular (Categoría 2A), H319  
Sensibilización cutánea (Categoría 1), H317

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

##### 2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia

Peligro

Indicación(es) de peligro

H241 Peligro de incendio o explosión en caso de calentamiento.  
H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel.  
H319 Provoca irritación ocular grave.

Declaración(es) de prudencia

P210 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.  
P220 Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.  
P234 Conservar únicamente en el recipiente original.  
P261 Evitar respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol.  
P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.  
P272 Las prendas de trabajo contaminadas no podrán sacarse del lugar de



## PERÓXIDO DE DICUMILO

[https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=329541&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D80-43-3%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmaxfocus%3Dproduct%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct%26clid%3DCj0KCCQIA8f\\_eBRDcARIsAEKwRGepAsiAmmIO8kcRYC8IkoXNFM1rhEhhBvo8ykSNMowuKf7NkV9txuwaAsUvEALw\\_wcB](https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=329541&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D80-43-3%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmaxfocus%3Dproduct%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct%26clid%3DCj0KCCQIA8f_eBRDcARIsAEKwRGepAsiAmmIO8kcRYC8IkoXNFM1rhEhhBvo8ykSNMowuKf7NkV9txuwaAsUvEALw_wcB)

### SIGMA-ALDRICH

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 4.7

Fecha de revisión 02/08/2018

Fecha de impresión 11/12/2018

#### 1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Dicumyl peroxide

Referencia : 329541

Marca : Aldrich

No. Índice : 617-006-00-X

No. CAS : 80-43-3

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Síntesis de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Peróxidos orgánicos (Tipo F), H242

Irritación cutánea (Categoría 2), H315

Irritación ocular (Categoría 2A), H319

Toxicidad acuática aguda (Categoría 2), H401

Toxicidad acuática crónica (Categoría 2), H411

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

##### 2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia

Atención

Indicación(es) de peligro

H242

Peligro de incendio en caso de calentamiento.

H315

Provoca irritación cutánea.

H319

Provoca irritación ocular grave.

H411

Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaración(es) de prudencia

P210

Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.

P220

Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.

P234

Conservar únicamente en el recipiente original.



## PERÓXIDO DE TERBUTILO

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=168521&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D168521%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Des%26region%3DMX%26focus%3Dproduct>

### SIGMA-ALDRICH

sigmaaldrich.com

### FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 4.14

Fecha de revisión 02/06/2018

Fecha de impresión 11/12/2018

#### 1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

##### 1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Peróxido de *terc*-butilo (Luperox™ DI)

Referencia : 168521

Marca : Aldrich

No. Índice : 617-001-00-2

No. CAS : 110-05-4

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Síntesis de sustancias

##### 1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich  
3050 Spruce Street  
SAINT LOUIS MO 63103  
USA

Teléfono : +1 800-325-5832

Fax : +1 800-325-5052

##### 1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : +1-703-527-3887 (CHEMTREC)

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).

Líquidos inflamables (Categoría 2), H225

Peróxidos orgánicos (Tipo E), H242

Mutagenicidad en células germinales (Categoría 2), H341

Toxicidad acuática aguda (Categoría 3), H402

Toxicidad acuática crónica (Categoría 3), H412

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

##### 2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia : Peligro

Indicación(es) de peligro

H225

Líquido y vapores muy inflamables.

H242

Peligro de incendio en caso de calentamiento.

H341

Se sospecha que provoca defectos genéticos.

H412

Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Declaración(es) de prudencia

P201

Solicitar instrucciones especiales antes del uso.

P202

No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.

P210

Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o