

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ÁCIDO CÍTRICO EN LA REACCIÓN DE
ENTRECruzAMIENTO DE POLIACRILAMIDA, PARCIALMENTE HIDROLIZADA,
CON FENOL-FORMALDEHÍDO”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Quimberly Cuenca para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, Mayo, 2011

Yo Prof. Carlos Chinae, Investigador de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Lic. Oscar Rauseo Investigador de PDVSA-Intevep

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, Titulado:

“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ÁCIDO CÍTRICO EN LA REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO DE POLIACRILAMIDA, PARCIALMENTE HIDROLIZADA, CON FENOL-FORMALDEHÍDO”

Que presenta la Br. Quimberly Cuenca, para aspirar al título de Licenciado en Química, has sido realizado en el Laboratorio de Polímeros de PDVSA-Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 27 mayo de 2011

Lic. Oscar Rauseo
(Tutor Industrial)

Dr. Carlos Chinae
(Tutor Académico)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado: “Estudio de la influencia del ácido cítrico en la reacción de entrecruzamiento de poliacrilamida parcialmente hidrolizada con fenol-formaldehído”. Presentado por la Br. Quimberly Cuenca, C.I: V-18.444.280, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudió para optar por el título de Licenciado en Química.

Lic. Oscar Rauseo
(Tutor Industrial)

Dr. Carlos Chinaea
(Tutor Académico)

Dr. Guillermo Arribas
(Jurado)

MSc. Manuel Mass
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS.

Primeramente a **Dios** por haberme llenado de vida, sabiduría y entendimiento. A mi madre **Aleyda Bracamonte**, por ser mi guía, mi amiga, mi madre, mi todo, agradecida estoy con Dios por haberme dado la dicha de ser tu hija. Te amo mami. A mi papa **José Luis Cuenca**, por su apoyo y por siempre haber estado allí a mi lado ayudándome en lo posible. Te amo papá. A mi hermana **Keyla Cuenca**, por siempre haberme apoyado y brindando todo su cariño y a mi sobrinito **Sebastián Peña** por haber llegado a nuestro hogar a llenarlo de bendiciones y alegría. Los amo a los dos. A mis abuelos **Ana Bracamonte**, **María Cuenca** y **Antonio Bracamonte** por todo el cariño y amor que me han brindado. Los amo mucho siempre los llevo en mi corazón. A mis tías y primos, en especial mis tías **Ana Cardelia Bracamonte** y **Janelly Cuenca** por todo el apoyo y cariño que me han brindado. A mi gran amor **Alirio Aranguren**, por siempre estar allí apoyándome, por todo el cariño y amor que me has brindado. Te amo mi Ary. Al **Sr. José Bastidas**, por todas las cosas que ha hecho por mí, lo quiero mucho. A mi tutor Industrial **Oscar Rauseo**, por haber sido un excelente tutor, de verdad que estoy muy agradecida por todo el apoyo que me brindó y por haber confiado en mí para el desarrollo de este proyecto. Eres una excelente persona, humilde y entusiasta nunca cambies. A mi tutor **Carlos China** por haberme apoyado en el desarrollo de este proyecto y haber aceptado ser mi tutor académico. Gracias por todo Profesor. A mis amigos de la UCV, **Darly Arteagas**, **Fabiana Barrios**, **Neidy Hernández**, **Anellise Bastardo**, **Dheivy Acevedo**, **Alberth Berrios** y **Alvaro Ruiz** por haberme brindado su apoyo y amistad. Los quiero mucho amigos. A mis amigos de Intevp, excelentes amigos de la ULA, **Evelia Guerrero**, **Ramses Meleán** y **Jhonathan Mezone**, por haberme brindado su amistad y apoyo. Los quiero mucho amigos, espero volverlos a ver pronto. A la **Universidad Central de Venezuela**, por ser la casa que vence las sombras, por ser mi segundo hogar, por permitirme cursar mis estudios en sus instalaciones y hacerme sentir orgullosa de ser por siempre UCEVISTA!!! A todas aquellas personas que han creído en mí. Gracias a Todos.

LISTA DE SIMBOLOS.

Símbolo	Significado
ATR	Reflectancia total atenuada.
°C	Grados centígrados.
G´	Módulo de almacenamiento.
G*	Módulo de corte dinámico o complejo
G´´	Módulo de corte viscoso o de pérdida
IR	Infrarrojo
MEB	Microscopía electrónica de barrido.
MET	Microscopía electrónica de transmisión.
RMN¹H	Resonancia magnética nuclear de protones.
RMN¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
TGA	Análisis termogravimétrico.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
m	Masa del hidrogel a un tiempo t.
m_o	Masa del Xerogel.
%W	Grado de hinchamiento.
AC	Ácido cítrico
%Entrec.	Porcentaje de entrecruzador.

Resumen

Los geles de poliacrilamida son de gran importancia en diversos sectores de la industria, como es el caso de la industria petrolera en donde son empleados para control de agua en pozos tanto productores como inyectores. Esto hace que la industria éste en una constante búsqueda de sistemas más eficientes que los actualmente empleados para el control de agua. Es por ellos que se propuso la síntesis de geles de poliacrilamida por entrecruzamiento con mezcla fenol-formaldehído (MFF) incorporando ácido cítrico (AC) a pH 7, 8 y 9, a una temperatura de 80°C, determinando la influencia del ácido cítrico en la modificación de las propiedades mecánicas, térmicas y de hinchamiento de los geles sintetizados. La determinación de las propiedades mecánicas de estos sistemas se efectuó en el rango de viscoelasticidad lineal empleando una frecuencia de 5 Hz ante una deformación constante de 10%, determinando que el módulo elástico (G') de los geles sintetizados disminuía a medida que aumentaba la concentración de ácido cítrico. También se pudo determinar que al incorporar ácido cítrico, no se generaron cambios significativos en cuanto a la estabilidad térmica de los geles. En cuanto a la morfología se pudo constatar que los sistemas sin ácido cítrico presentan una textura rugosa la cual se va perdiendo a medida que se incorpora este aditivo. Se comprobó que el ácido cítrico para estos sistemas no actúa como un agente entrecruzador, su función es permitir la obtención de geles híbridos ya que este se dispone sobre la superficie del gel formando aglomerados de citrato los cuales contribuyen a la modificación de las propiedades mecánicas y de hinchamiento de estos geles. En cuanto al grado de hinchamiento se constató que a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico disminuía la capacidad de hinchamiento de los geles con respecto a los que fueron sintetizados sin el aditivo, esto se debe a las variaciones de los potenciales químicos dentro y fuera del gel luego de que este se ha hinchado, además de la presencia de aglomerados de ácido cítrico los cuales posiblemente puedan estar apantallando los grupos ionizables presentes en el gel por lo que disminuye el número de interacciones con el disolvente y en consecuencia disminuye el grado de hinchamiento. Por otro lado

se estudió la cinética de hinchamiento de los geles sintetizados a pH 8 en agua desionizada obteniendo resultados que se ajustan satisfactoriamente al modelo propuesto por Schott (segundo orden) lo que permitió determinar los parámetros cinéticos K y W^∞ los cuales corresponden a la constante de difusión de hinchamiento y al hinchamiento máximo en el equilibrio.

INDICE GENERAL.

INDICE GENERAL	i
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE TABLAS	x
1. INTRODUCCION	1
2. MARCO TEORICO	3
2.1. Propiedades de los polímeros en solución. Polímeros Solubles en agua.	3
2.2. Poliacrilamida.....	5
2.3. Reacciones de Entrecruzamiento.....	9
2.3.1. Reacción de entrecruzamiento vía condensación con fenol- formaldehído.....	10
2.3.2. Resinas Fenólicas.	11
2.3.2.2. Resinas Novolacas.	14
2.4. Geles.....	15
2.4.1. Clasificación de los geles.....	15
2.4.2. Propiedades de los geles.....	16
2.4.2.1. Propiedades Mecánicas.....	17
2.4.2.2. Densidad de Entrecruzamiento.....	18
2.4.2.3. Grado de Hinchamiento de los geles.....	18
2.4.3. Influencia de la salinidad del medio en el grado de hinchamiento de los geles.	19
2.4.4. Estudio Cinético del Hinchamiento.	20
2.4.4.1. Cinética de 1 ^{er} Orden.....	20
2.4.4.2. Cinética de 2 ^{do} Orden.	21

2.4.5. Teoría de Flory-Rehner.....	21
2.5. Reología.....	22
2.5.1. Reometría Dinámica.....	23
2.6. Ácido Cítrico.....	28
3. ANTECEDENTES.....	30
4. OBJETIVOS.....	34
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	35
5.1. Materiales.....	35
5.2. Equipos.....	36
5.3. Metodología Experimental.....	37
5.3.1. Síntesis de los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol – formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).	37
5.3.2. Estudio de la concentración de entrecruzado, ácido cítrico y pH en la reacción de entrecruzamiento de poliacrilamida, parcialmente hidrolizada, con fenol-formaldehído.....	41
5.3.3. Caracterización de los geles de (HPAM/MFF/AC) sintetizados.....	41
5.3.4. Medida del módulos elástico (G') de los geles de (HPAM/MFF/AC) sintetizados.....	42
5.3.5. Estudió del grado de hinchamiento de los geles sintetizados.....	44
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
6.1. Estudio de la variación de entrecruzador en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).....	48
6.2. Estudio de la variación de pH en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).	49

6.3. Estudio de la variación de concentración de ácido cítrico en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído (HPAM/MFF/AC)..	51
6.5. Caracterización de geles de (HPAM/MFF/AC)	54
6.6. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los geles a pH 8	63
6.7. Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA):	76
6.8. Evaluación de la influencia de la concentración de entrecruzador en la variación del módulo elástico.	78
6.9. Evaluación de la influencia del ácido cítrico en la variación del módulo elástico G' de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 7, 8 y 9.	79
6.10. Estudio del grado de hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) en agua desionizada a pH 8.....	82
6.11. Estudio del grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) en agua de Intequim a pH 8.....	86
6.12. Estudio de la cinética de hinchamiento de los geles sintetizados a pH 8 empleando agua desionizada.	88
6.13. Estudio del grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) con 4% de AC variando el pH.....	92
7. CONCLUSIONES.....	94
8. RECOMENDACIONES.....	96
9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	98
10. APENDICE.	103

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.....	4
Figura 2. Distintos arreglos que pueden presentar los polímeros en solución acuosa, los cuales conducen a aumentos en la viscosidad.....	4
Figura 3. Etapas de iniciación de la polimerización de la poliacrilamida vía radical libre. ^[6]	6
Figura 4. Etapa de Propagación en la Polimerización de la poliacrilamida vía radical libre ^[6]	6
Figura 5. Etapa de terminación en la polimerización de la Poliacrilamida vía radical libre (a) Terminación por combinación; (b) Terminación por desprotonación ^[6]	7
Figura 6. Polimerización por emulsión.....	8
Figura 7. Polímero de entrecruzamiento (Novolaca curada).	10
Figura 8. Reacción del fenol con el álcali.	12
Figura 9. Reacción de alquilación del fenol en posición orto y para.	12
Figura 10. Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina resol. ...	13
Figura 11. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.....	13
Figura 12. Mecanismo de formación del prepolímero de una novolaca.....	14
Figura 13. Representación de (a) polímero lineal y (b) entrecruzado.....	15
Figura 14. Relación que existe entre el proceso de síntesis, la estructura molecular del gel y sus propiedades.....	17
Figura 15. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica...	19
Figura 16. Comportamiento de los fluidos sometidos a una deformación sinusoidal.	24
Figura 17. Representación de la relación entre el módulo complejo, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.	26

Figura 18. Comportamiento de la viscoelásticidad.	27
Figura 19. Estructura del ácido cítrico.	28
Figura 20. Mecanismo de obtención de geles de poliacrilamida entrecruzado con fenol-formaldehído.	33
Figura 21. Preparación de la solución de poliacrilamida al 3%.	39
Figura 22. Esquema de preparación de los geles de (HPAM/MFF/AC).	40
Figura 23. Geles sintetizados.	40
Figura 24. Técnicas empleadas para la caracterización de las muestras.	41
Figura 25. Estufa empleada para el secado de las muestras.	42
Figura 26. Liofilización de las muestras.	42
Figura 27. Reómetro Dinámico.	43
Figura 28. Procedimiento para medir el módulo de almacenamiento G' de los geles.	44
Figura 29. Síntesis de los geles empleados para el estudio del grado de hinchamiento.	45
Figura 30. Xerogel de (HPAM/MFF/AC).	45
Figura 32. Medida del peso de los Xerogeles.	46
Figura 33. Medida del peso de los hidrogeles hasta alcanzar el equilibrio.	46
Figura 34 . Gráfico de variación del tiempo de gelificación en función de la concentración de Entrecruzador (%Entrec.), de geles con 2% de polímero y 0,5% de AC a diferentes valores de pH.	48
Figura 35. Gráfico de la variación del tiempo de gelificación en función del pH para geles con 2% de polímero, 0,5% de AC y variadas concentraciones de entrecruzador (% Entrec.).	49
Figura 36. Gráfico de variación de tiempos de gelificación en función del porcentaje de AC (g/100ml) para geles con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador a diferentes pH.	51

Figura 37. Resina fenol-formaldehído formada a pH 9.....	53
Figura 38. Resina fenol-formaldehído formada a pH 8.....	53
Figura 39. Resina fenol-formaldehído formada a pH 7.....	54
Figura 40. Espectro del ácido cítrico.....	55
Figura 41. Comparación de los espectros de IR para las muestras B-1 (Con 2% de Polímero y 20% de Entrecruzador) y B-2 (Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 0,5% de AC) a pH 8.	56
Figura 42. Comparación de los espectros de IR para las muestras B-4 (Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 1,5% de AC) y B-7(Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 4% de AC) a pH 8.	57
Figura 43. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 0,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	59
Figura 44. Compuesto identificado para la muestra de gel con 0,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	60
Figura 45. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 1,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	60
Figura 46. Compuesto identificado para la muestra de gel con 1,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	61
Figura 47. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 4%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	61
Figura 48. Compuesto identificado para la muestra de gel con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.	62
Figura 49. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 7.....	63
Figura 50. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	64
Figura 51. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 9.....	64

Figura 52. Micrografía de un gel sintetizado con 0,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	65
Figura 53. Micrografía de un gel sintetizado con 1% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	66
Figura 54. Micrografía de un gel sintetizado con 1,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	67
Figura 55. Micrografía de un gel sintetizado con 2% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	68
Figura 56. Micrografía de un gel sintetizado con 3% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	69
Figura 57. EDX de una muestra de gel con 0,5% de AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	70
Figura 58. Gráfica de EDX de una muestra de gel con 4% de AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	71
Figura 59. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 7.....	71
Figura 60. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.....	72
Figura 61. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 9.....	72
Figura 62. Micrografía de MET, para muestras de resinas fenol-formaldehído:a) Sin AC y b) Con 4% de AC.....	74
Figura 63. Micrografía de MET, de una resina fenol-formaldehído con 4% de AC...75	75
Figura 64. Gráfica del análisis termogravimétrico de geles sintetizados a pH 8 con 2% de polímero, 20% de entrecruzador con diferentes concertaciones de ácido cítrico.....	76
Figura 65. Gráfica de las variaciones del módulo elástico a medida que incrementa la concentración de entrecruzador (%Entrec.) a diferentes pH.	78

Figura 66. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 20% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.	79
Figura 67. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 15% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.	79
Figura 68. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 10% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.	80
Figura 69. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 5% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.	80
Figura 70. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 2,5% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.	80
Figura 71. Gráfica de las isotermas de Hinchamiento de geles con 2% de polímero, 20% de entrecruzador (Entrec.) en función de la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua desionizada.	82
Figura 72. Xerogeles y hidrogeles de algunas muestras.	83
Figura 73. Gráfico comparativo de los porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua desionizada.	84
Figura 74. Grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 8 en agua desionizada.	86
Figura 75. Gráfica del porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua de Intequim.	86
Figura 76. Gráfica comparativa de los porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua de Intequim.	87
Figura 77. Grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 8 en agua de Intequim.	88

Figura 78. Cinética de hinchamiento método de Fick.....	88
Figura 79. Cinética de hinchamiento método de Schott.	89
Figura 80. Gráfica de las constantes de difusión e función de la temperatura.	91
Figura 81. Grado de Hinchamiento de los geles con 4% de AC a pH 7, 8 y 9 en agua desionizada.	92

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).	35
Tabla 2. Composición fisicoquímica del agua que será empleada para la preparación de los geles:	35
Tabla 3. Composición fisicoquímica del agua sintética de Intequim:	35
Tabla 4. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=7,0.	37
Tabla 5. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=8.	38
Tabla 6. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=9.	38
Tabla 7. Resumen de algunas señales de FTIR	58
Tabla 8. Determinación de los porcentajes de masa perdida a 80 ° C por medio de análisis de Termogravimétrico (TGA)	77
Tabla 9 Resultados del grado de hinchamiento máximo, constantes de difusión para los geles y módulo de almacenamiento.....	90
Tabla 10. Valores de las constantes de difusión y módulo elástico de los geles con 4% de AC.	93

1. INTRODUCCION.

En la actualidad el estudio de geles de poliacrilamida se ha desarrollado como un área de gran interés debido a la diversidad de propiedades que poseen. Entre estas propiedades podemos mencionar su estabilidad térmica, propiedades reológicas y grado de hinchamiento, las cuales permiten su aplicación en diversos sectores de la industria de pinturas, farmacéutica, cosméticos y petróleo por citar algunas.

Debido a la gran utilidad de estos geles, surge el interés por el estudio de todo lo relacionado a su obtención, es por ello que en la literatura podemos obtener información sobre una gran diversidad de entrecruzadores que pueden reaccionar con las poliacrilamida para formar geles de tipo químico por formación de enlaces covalentes. Algunos de estos entrecruzadores son de tipo inorgánico, sales de metales de transición donde el entrecruzamiento se da por la formación de enlaces de coordinación a través del grupo carboxilato. También existen reticulantes orgánicos dentro de los cuales se puede mencionar mezclas fenol-formaldehído, éstas pueden polimerizar en estructuras novolaca, medio ácido o tipo resol en medio básico ^[10]. Este tipo de reacciones promueve la formación de precursores que en presencia de poliacrilamida puede reaccionar vía mecanismo de policondensación para dar geles' pudiéndose controlar la velocidad de reacción, añadiendo ciertos aditivos, algunos de ellos incluyen sales y ácidos tricarboxílico.

Estudios previos reportan que el ácido cítrico se encuentra dentro del grupo de sustancias que pueden ser empleadas como un agente entrecruzador ^[27]. El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarboxílico cuya acidez es debida a los tres grupos carboxilos (-COOH) que pueden perder un protón en medio acuoso. A nivel de la industria suele ser utilizado como conservante, antioxidante y regulador de pH. Sin embargo, su influencia en las reacciones de policondensación no ha sido ampliamente estudiada, en la formación de geles con poliacrilamida, es por ello que en el siguiente trabajo se evalúa la influencia del ácido cítrico en el mecanismo de entrecruzamiento de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada con fenol-

formaldehído, observando cómo afecta la velocidad formación de los geles, las propiedades mecánicas y morfología.

Entre las variables a estudiar, se encuentra, la variación del módulo de almacenamiento (G') de los geles por la técnica de reometría dinámica, y el mecanismo de formación de los geles por espectroscopía infrarrojo y RMN ^{13}C . La morfología de los geles se analizó por microscópica electrónica de barrido y además se evaluó estabilidad térmica de los geles por Análisis Termogravimétrico (TGA). También se estudió el grado de hinchamiento de los geles a ser sintetizados.

2. MARCO TEORICO.

2.1. Propiedades de los polímeros en solución. Polímeros Solubles en agua.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de un largo número de muchas moléculas más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan con otras para formar un polímero se llaman monómeros y las reacciones por medio de las cuales estas se combinan, se llaman reacciones de polimerización. En un polímero hay desde cientos a miles de moléculas enlazadas ^[1].

Los polímeros pueden modificar la viscosidad de un líquido, debido a su elevado peso molecular. Adicionalmente a los enredos entre cadenas y las interacciones entre el polímero y el disolvente, el comportamiento en solución puede ser predicho si se conoce la estructura química y el volumen hidrodinámico (volumen ocupado por la cadena solvatada). Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. La estructura depende de la naturaleza de las unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y la distribución de los comonómeros en la cadena.

Las copolímeros pueden ser lineales o ramificados y las unidades repetitivas pueden estar arregladas al azar, alternante, en bloque o en injerto.

(Ver Figura1). ^[2]

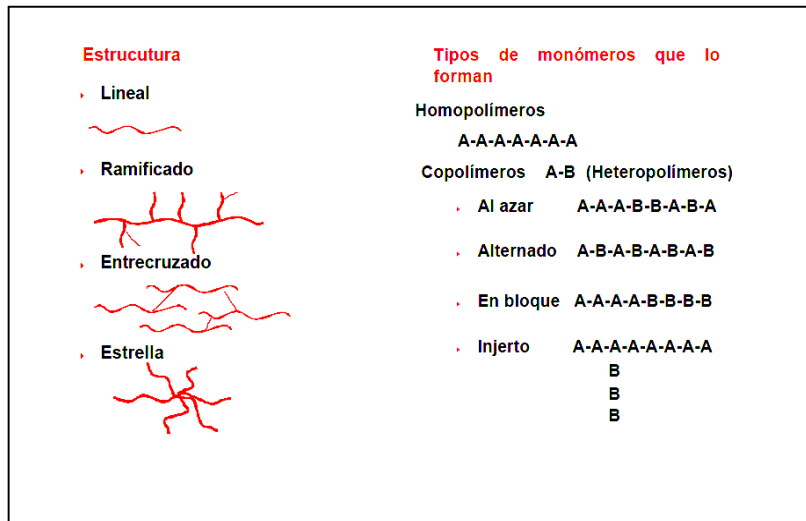


Figura 1. Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.

Generalmente los polímeros que presentan solubilidad en agua suelen tener un carácter pseudoplástico; es decir, que la viscosidad de la solución disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento. En solución acuosa los polímeros pueden presentar diferentes arreglos (ver Figura 2). Repulsiones del tipo coulómbicas e impedimentos estéricos son capaces de provocar expansiones de la cadena polimérica, incrementando así la viscosidad de las soluciones.

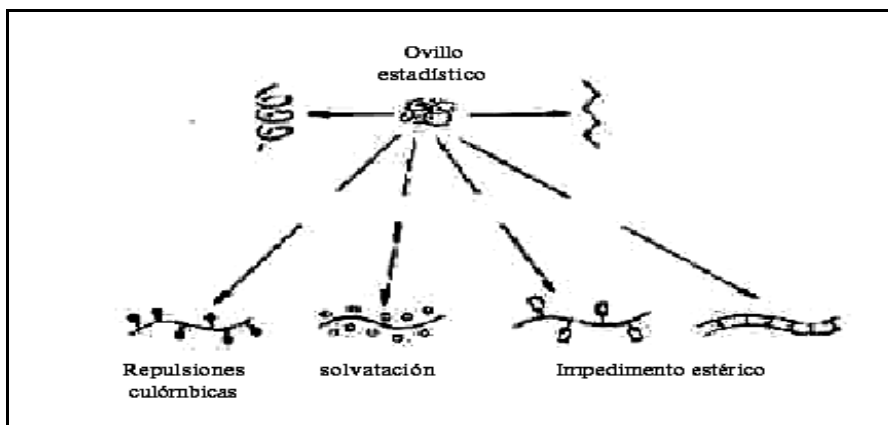


Figura 2. Distintos arreglos que pueden presentar los polímeros en solución acuosa, los cuales conducen a aumentos en la viscosidad.

En general, al incrementarse la concentración del polímero en solución, la viscosidad aumenta.

Las macromoléculas que exhiben solubilidad en soluciones acuosas representan una diversa clase de polímeros, desde biopolímeros hasta resinas sintéticas de inmensa utilidad comercial. Las propiedades y el desempeño de los polímeros solubles en agua, son dictadas por las características de la cadena polimérica en cuanto a sus grupos funcionales y la capacidad de ésta para ser solvatada por las moléculas de agua. Las estructuras primarias, dependen directamente de la naturaleza de las unidades repetitivas (longitud y ángulo de los enlaces), composición efectiva y localización a lo largo de la cadena principal del polímero. Estructuras secundarias de polímeros tienen una solubilidad en agua determinada por la configuración, conformación y efectos intramoleculares, tales como enlaces tipo puentes de hidrógeno e interacciones iónicas. Estructuras terciarias involucran múltiples cadenas agregadas o acomplejadas.

Un gran número de grupos funcionales pueden causar la solubilidad en agua, el grado de solubilidad dependerá del número, posición, frecuencia y propiedades de estos grupos funcionales ^[3].

2.2. Poliacrilamida.

La poliacrilamida es un polímero sintético, con una alta solubilidad en agua en un amplio rango de condiciones. Los polímeros de acrilamida tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno, presentan linealidad y el monómero tiene la capacidad de formar polímeros de altos pesos moleculares. Estas propiedades le dan a la poliacrilamida la capacidad de ser utilizadas en una variedad de aplicaciones ^[4]. La formación del polímero de poliacrilamida puede proceder vía polimerización por radicales libres, como se muestra en las (figuras 3,4 y 5); ésta, la reacción es iniciada por la descomposición fotoquímica del iniciador persulfato, sin embargo la reacción puede ser iniciada también por la descomposición del iniciador inducida por energía térmica. En el mecanismo vía radicales libres, la reacción se ve inhibida por

cualquier elemento o compuesto que sirva como trampa de radicales, tal como el oxígeno. El oxígeno presente en el aire, disuelto en las soluciones a polimerizar, inhibe la polimerización de la acrilamida [5].

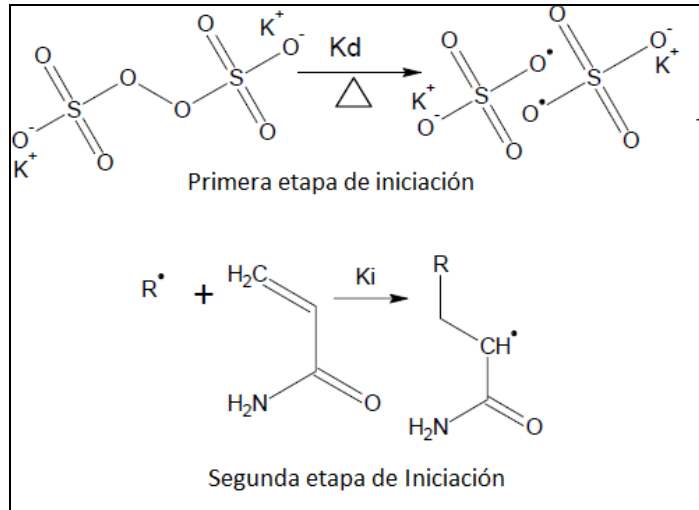


Figura 3. Etapas de iniciación de la polimerización de la poliacrilamida vía radical libre. [6]

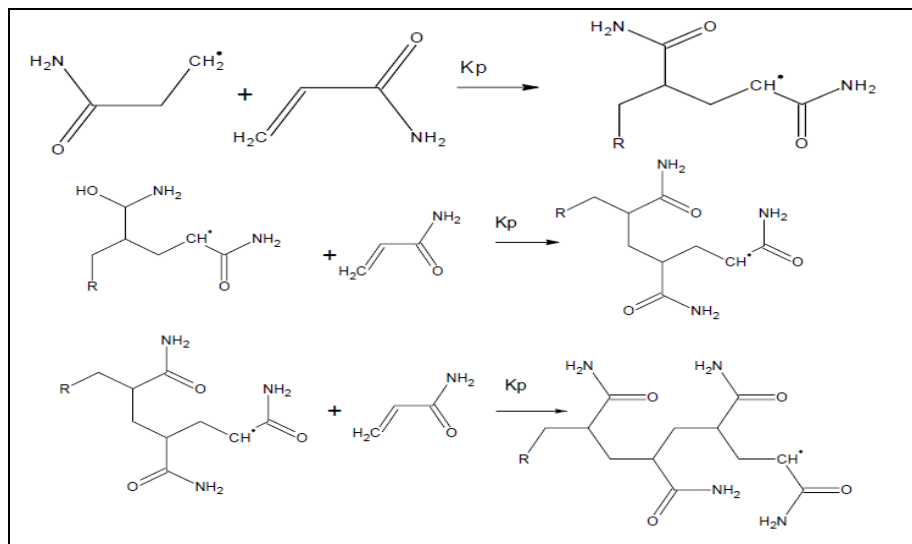


Figura 4. Etapa de Propagación en la Polimerización de la poliacrilamida vía radical libre [6].

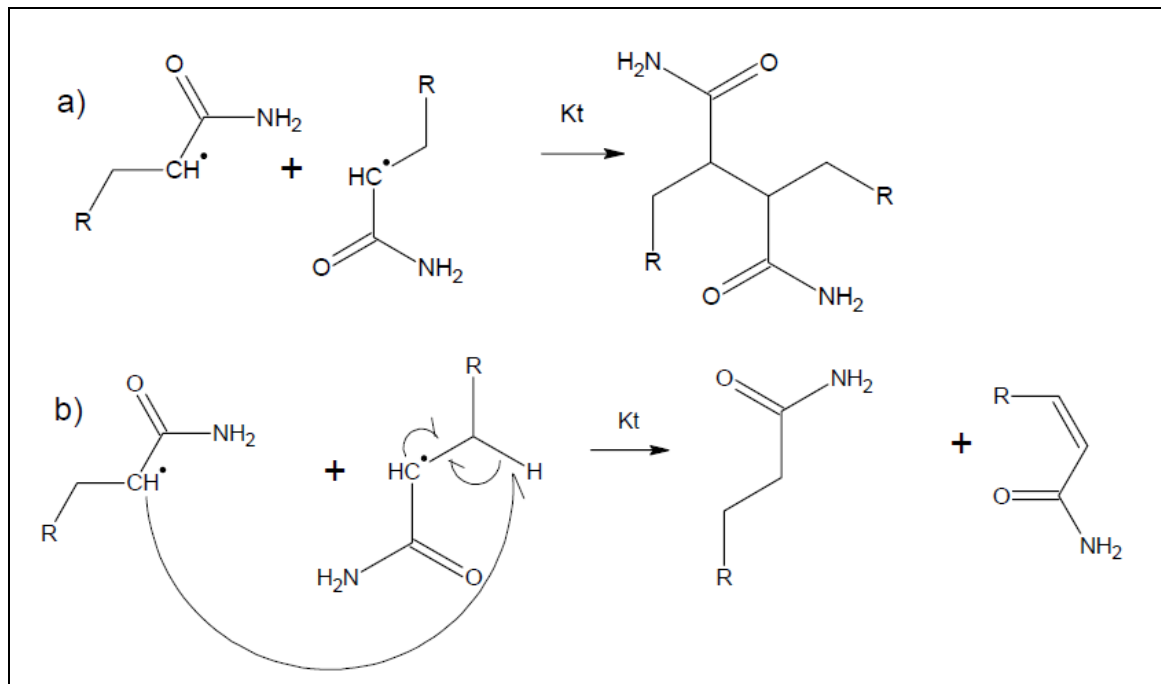


Figura 5. Etapa de terminación en la polimerización de la Poliacrilamida vía radical libre (a) Terminación por combinación; (b) Terminación por desprotonación ^[6].

La reacción de polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas de polimerización como la emulsión, microemulsión, fase inversa, entre otros.

En la polimerización por emulsión, el iniciador está situado en la fase acuosa y se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón, las partículas del polímero producido son de un diámetro típico, del orden de 0,1 μm . Estos sistemas permiten que se produzca un polímero de peso molecular más elevado, a velocidades mayores en comparación con otros métodos de polimerización (sistemas en masa o en suspensión). El emulsificante, generalmente un surfactante, está presente al comienzo de la reacción en forma de micelas como se muestra en la (Figura 6), parte del monómero entra en las micelas, pero la mayoría está como gotas muy pequeñas de un micrómetro o más de diámetro. Inicialmente se forma polímero en las micelas de surfactante, ya que este representa un entorno favorable para los radicales libres generados en la fase acuosa.

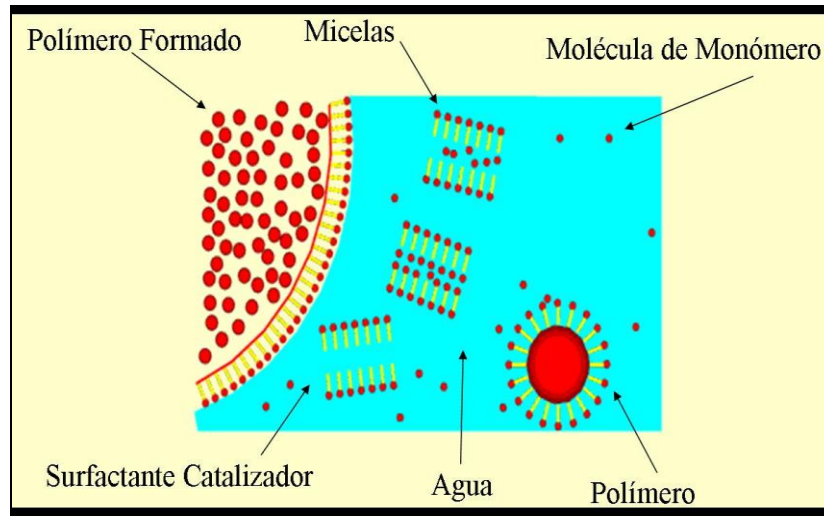


Figura 6. Polimerización por emulsión.

La polimerización de la acrilamida también puede efectuarse mediante el método de emulsión inversa. En este método, el monómero hidrofílico está presente en una fase acuosa, emulsionado en una fase oleosa continua, empleando un emulsionante de agua en aceite apropiado. Se usan iniciadores solubles en agua o en el aceite. El mecanismo parece ser el de la polimerización en emulsión normal, pero las emulsiones son frecuentemente menos estables ^[7].

En el método de microemulsión, al igual que en el caso de emulsión, se disuelve un agente tensioactivo en agua, el cual forma micelas y luego se adiciona el monómero, el cual es insoluble en agua, sin embargo, en el caso de microemulsiones la cantidad de tensioactivo es de 10 a 15 veces mayor que en el caso de las emulsiones, por lo tanto el monómero sólo se reparte entre las micelas y una cantidad muy pequeña se solubiliza en la fase acuosa. Se agrega el iniciador, el cual es soluble en agua y este se descompone formando radicales libres que entran en las micelas para reaccionar con el monómero que está dentro de ellas, iniciando así la reacción de polimerización. Una vez iniciada la polimerización, a las micelas se les llama partículas. Al inicio de la reacción, el monómero dentro de las micelas se consume rápidamente, pero monómeros de otras micelas es transferido hacia las partículas, manteniendo así la reacción. La reacción termina dentro de una partícula,

cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo radical formado sale de la partícula ^[8].

Entre las impurezas presentes en el polímero están trazas de monómero, residuos del catalizador, inhibidores, productos de reacción del monómero, como ión amonio; por hidrólisis, productos de reacción de Michael del monómero, entre otros. Sin embargo, las impurezas pueden ser removidas lavando con acetona o metanol que contenga un 20 a 30% de agua.

2.3. Reacciones de Entrecruzamiento.

La reacción de entrecruzamiento comprende la creación de enlaces químicos entre las moléculas de polímero o entre estas y agentes entrecruzadores, para dar lugar a la formación de una red polimérica en tres dimensiones. El entrecruzamiento generalmente produce una disminución de la solubilidad y altera la elasticidad del polímero. ^[9] En un polímero entrecruzado las cadenas están químicamente unidas, lo cual hace que estos materiales en muchos casos sean estables térmicamente (*termoestables o termofijos*). En el caso de las resinas, una vez que el material ha sido entrecruzado su forma queda definida, solamente puede ser deformado calentándolo y sometándolo a esfuerzos que lo obliguen a tomar una forma deseada, la cual puede ser sostenida enfriándolo a una temperatura lo suficientemente baja; pero si el material es calentado de nuevo retomara la forma que tenía cuando se produjo el entrecruzamiento ^[9].

Un ejemplo de esto lo representa la resina novolaca.

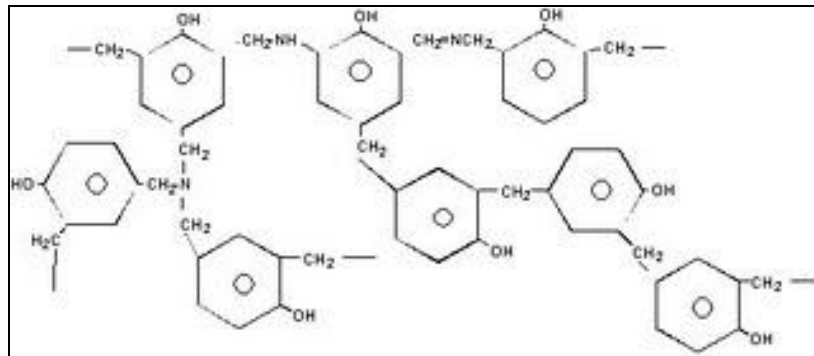


Figura 7. Polímero de entrecruzamiento (Novolaca curada).

2.3.1. Reacción de entrecruzamiento vía condensación con fenol-formaldehído.

Existen diferentes reacciones de entrecruzamiento entre ellas tenemos las que se dan vía condensación. Estas reacciones comprenden varios pasos en donde se generan reacciones de adición y condensación que conllevan al crecimiento de las cadenas entrecruzadas.

Entre la diversidad de entrecruzadores que podemos encontrar en la literatura, uno de los más ampliamente utilizado es el entrecruzador fenol-formaldehído. El entrecruzamiento de polímeros y copolímeros de poliacrilamida con este tipo de entrecruzador presentan relativamente un lento proceso de gelificación (desde unos días a semanas o más) entre 90 – 100°C. De manera similar, este tipo de resina fenólica es capaz de entrecruzarse entre sí en determinadas condiciones de reacción, polimerizando en estructuras tipo *novolac* o tipo *resol*, no obstante, puede haber combinación de las dos. La estructura final (*resol* o *novolac*) va a depender de la proporción fenol - formaldehído y del pH del medio. ^[10]

2.3.2. Resinas Fenólicas.

Las resinas fenólicas son producidas por la reacción entre compuestos con carácter fenólico y aldehídos. Las representaciones más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído.

La primera resina sintética fenólica fue producida por von Baeyer en 1872. La reacción consistía en la policondensación de fenol con aldehídos. Blumer, en 1902, fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas tipo fenol para la producción de “novolacas” (resinas fenol-formaldehído ácidas) a nivel industrial ^[11]. Dicha resina sirvió como sustituto del “shellac”, que es un polímero natural de origen animal. Entre los años 1928 y 1931 las resinas fenólicas ganan más importancia a través de los tratamientos de las “resoles” con ácidos grasos para la obtención de barnices ^[11]. Un problema que presentaban era su incompatibilidad con las materias primas del barniz, lo que se resolvió utilizando alquifenoles o mediante la eterificación de los grupos hidroximetilo con alcoholes monohidratados.

Desde su introducción en 1910, las resinas fenólicas han jugado un papel vital en los sectores de la construcción, del automóvil, eléctrico, etc. La industria de las resinas fenólicas ha seguido en continuo desarrollo hasta nuestros días. ^[11]

2.3.2.1. Resinas Resólicas.

Las resinas fenólicas denominadas “resol” se generan por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico y con un exceso del primero respecto al segundo. Esta reacción fue observada por primera vez por Lederer y Manasse (1894), nombre por la que es conocida en general ^[11]. En primer lugar se produce la etapa de adición y posteriormente la etapa de condensación o formación del prepolímero. Durante la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, de acuerdo con la reacción de la (figura 8).

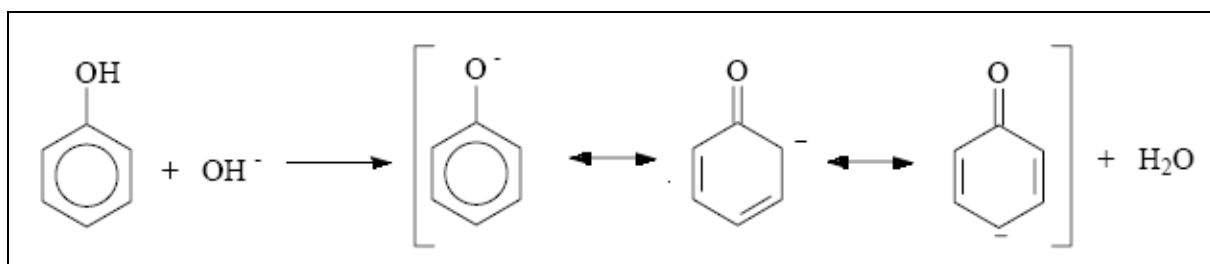


Figura 8. Reacción del fenol con el álcali.

La reacción de alquilación en posición *orto* y *para* del fenol se produce durante la adición de formaldehído. El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio del protón, como se muestra en la (figura 9).

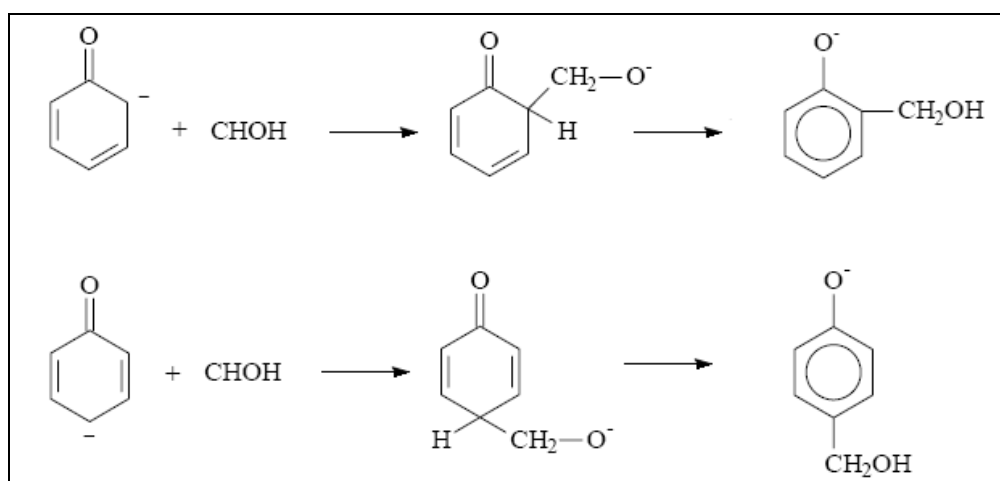


Figura 9. Reacción de alquilación del fenol en posición *orto* y *para*.

En la **Figura 10** se muestran los distintos compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares (HMP) formados en la etapa de adición de la reacción de formaldehído con fenol, estables a temperatura ambiente.

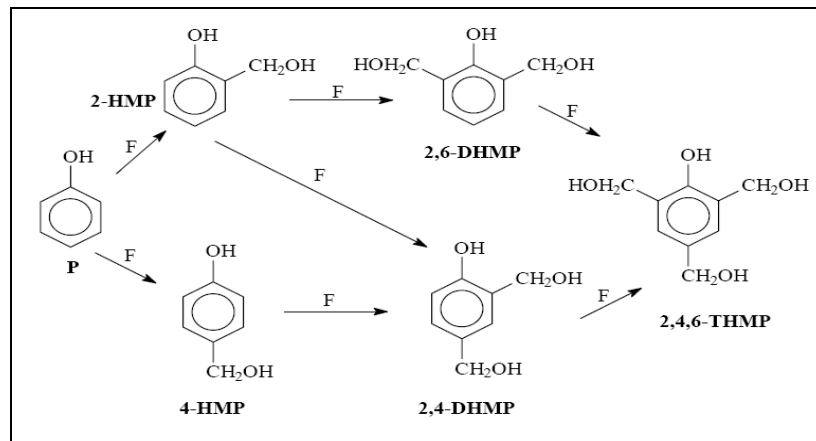


Figura 10. Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina resol.

Una vez se han formado los compuestos hidroxifenólicos o compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden condensar consigo mismo o con el fenol directamente para dar el prepolímero. En la (figura 11) se muestra las reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

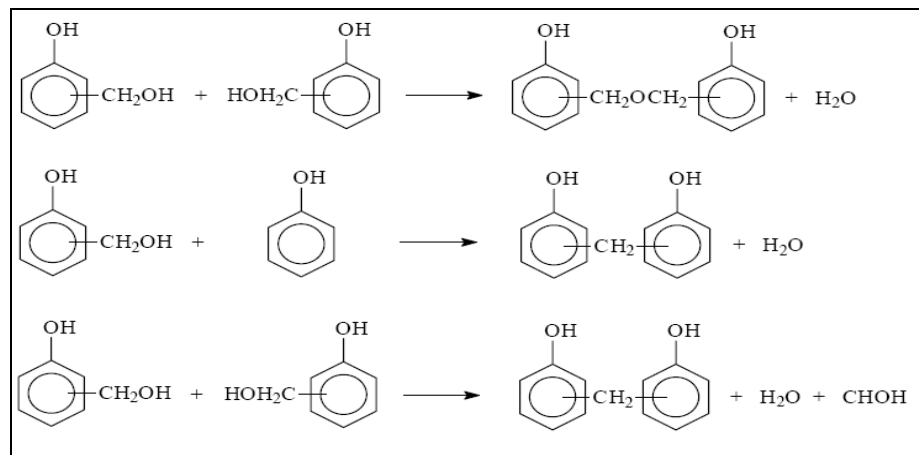


Figura 11. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

Las resinas resoles son polímeros termoestables que se caracterizan porque su síntesis se lleva a cabo generalmente en medio básico en condiciones muy diversas. Las relaciones molares formaldehído-fenol van de 1:1 a 3:1. Las variables que

influyen sobre la formulación de la resina con la temperatura, la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el tipo de catalizador. [11]

2.3.2.2. Resinas Novolacas.

Las novolacas se obtienen por reacción del formaldehído con exceso de fenol en medio ácido. En la primera etapa de reacción se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para formar el ión hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxialquilante reaccionando con el fenol en posiciones *orto* y *para*. Se produce un intermedio de transición, el ión carbonio, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxidifenilmetano del tipo: *o-p'*, *p-p'* y *o-o'*, como se muestra en la (Figura 12).

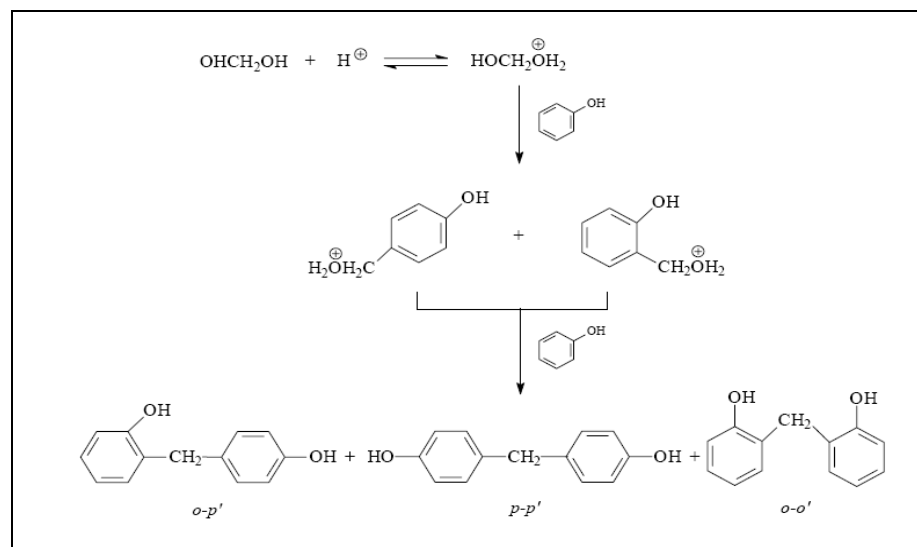


Figura 12. Mecanismo de formación del prepolímero de una novolaca.

Otras resinas novolacas son las formuladas con una alta proporción de enlaces *orto-orto* en el intervalo de pH 4-7. Estas resinas se caracterizan fundamentalmente por tener una alta velocidad de curado con y un interesante comportamiento reológico. Ambas características les confieren un gran atractivo en aplicaciones como la fundición y los materiales de moldeo. [11]

2.4. Geles.

Los geles son redes poliméricas tridimensionales entrecruzadas e hinchadas con un fluido ^[12]. El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua, de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel y, por tanto, su campo de aplicación ^[13].

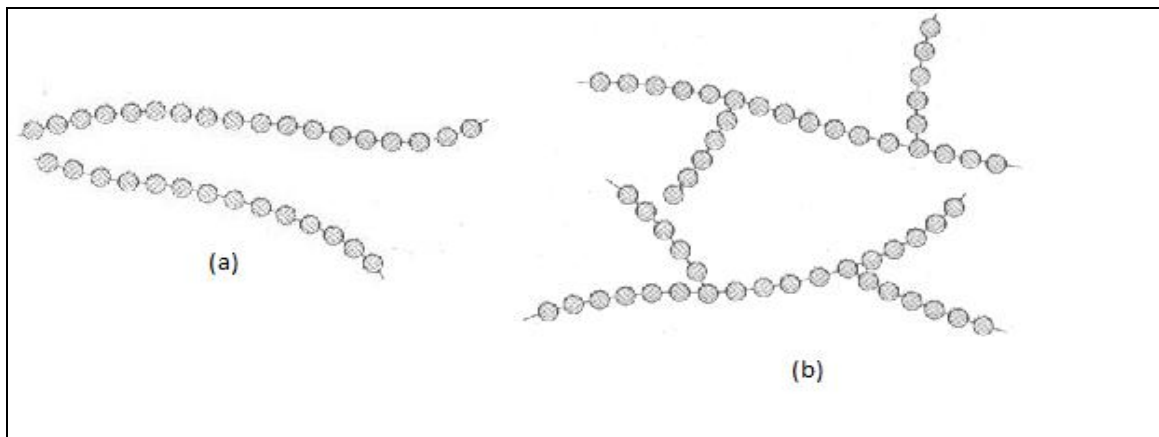


Figura 13. Representación de (a) polímero lineal y (b) entrecruzado.

2.4.1. Clasificación de los geles.

Los geles se pueden clasificar en dos tipos, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen:

- ❖ **Geles físicos**, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables. Generalmente, las uniones son del tipo van der waals, mucho más débiles que las uniones covalentes. Dan origen a las mallas no entrecruzadas.

❖ **Geles químicos**, son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel. Dan lugar a las mallas entrecruzadas.

Por otro lado los geles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de las características y propiedades particulares se tomen como referencia. Entre algunas de las clasificaciones tenemos:

- En base a la naturaleza de los grupos laterales pueden clasificarse en neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos, anfóteros).
- De acuerdo a sus características mecánicas y estructurales, se pueden clasificar en redes afines.
- Dependiendo del método de preparación: red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica, o red polimérica interpenetrada.
- En Base a la estructura física de la red en hidrogeles amorfos, semicristalinos, estructuras por enlaces de hidrógeno y agregados hidrocoloidales.

Los geles también pueden presentar un comportamiento de hinchamiento dependiente del medio externo, se dice entonces que son hidrogeles fisiológicamente sensibles. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, temperatura, fuerza iónica y radiación electromagnética ^[13].

2.4.2. Propiedades de los geles.

Existe una relación directa entre las propiedades de un gel y su estructura molecular, de forma que ambas características no pueden comportarse de manera independiente, por ejemplo, el método de síntesis influye decisivamente tanto en la estructura molecular de la matriz polimérica como en las propiedades finales que

presentará el gel (Figura 14). Por lo tanto, cuando se describen las propiedades debe hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan ^[14].



Figura 14. Relación que existe entre el proceso de síntesis, la estructura molecular del gel y sus propiedades.

Las propiedades más importantes de los geles son: propiedades mecánicas, densidad de entrecruzamiento, grado de hinchamiento, capacidad de adsorción y desorción, tamaño de poro, entre otras

2.4.2.1. Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un gel se representan a través de su resistencia mecánica, la cual indica la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y, generalmente, se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura.

Los materiales poliméricos poseen la capacidad de deformarse temporalmente cuando son sometidos a esfuerzos externos de intensidad limitada, que desaparece cuando cesa el esfuerzo aplicado al material. A dicho comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de las macromoléculas. Cuando dichas macromoléculas se encuentran unidas entre sí, formando una malla, pueden resistir esfuerzos mucho mayores, dado que los

enlaces intermoleculares evitan el flujo relativo de unas cadenas con respecto a otras. En este caso el material recibe el nombre de elastómero.

En los geles esta propiedad se ve afectada principalmente el grado de entrecruzamiento. Si éste es bajo, la malla resulta muy abierta y su flexibilidad se ve apenas limitada, por lo que el material exhibe comportamiento de elastómero. Por el contrario, si el grado de entrecruzamiento es alto, la red resulta tupida. Las cadenas están ancladas por muchos puntos, por lo que el material pierde flexibilidad y resulta más rígido ^[14].

2.4.2.2. Densidad de Entrecruzamiento.

La densidad de nudos de un gel es el número de puntos de entrecruzamiento efectivo por unidad de volumen en la materia. Sin embargo, una definición alternativa esta dada por la masa molecular promedio de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento (M_c).

La densidad de entrecruzamiento es posiblemente la magnitud que más controla el hinchamiento. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento menor es la distancia entre los puntos entrecruzados, provocando dos efectos: por un lado aumenta la resistencia a la elongación y por otro disminuye el tamaño de poro. Lo segundo afecta fundamentalmente a la velocidad con la cual el disolvente penetra en la red. ^[14]

2.4.2.3. Grado de Hinchamiento de los geles.

El grado de Hinchamiento de un gel está asociado con la capacidad que tiene una red polimérica tridimensional en ser solvatada por un líquido, lo cual ocasiona el hinchamiento progresivo del gel. Este proceso de hinchamiento tiene un límite ya

que el polímero forma una sola red tridimensional unida por enlaces covalentes que no puede destruirse por un proceso sencillo de solvatación.^[15]

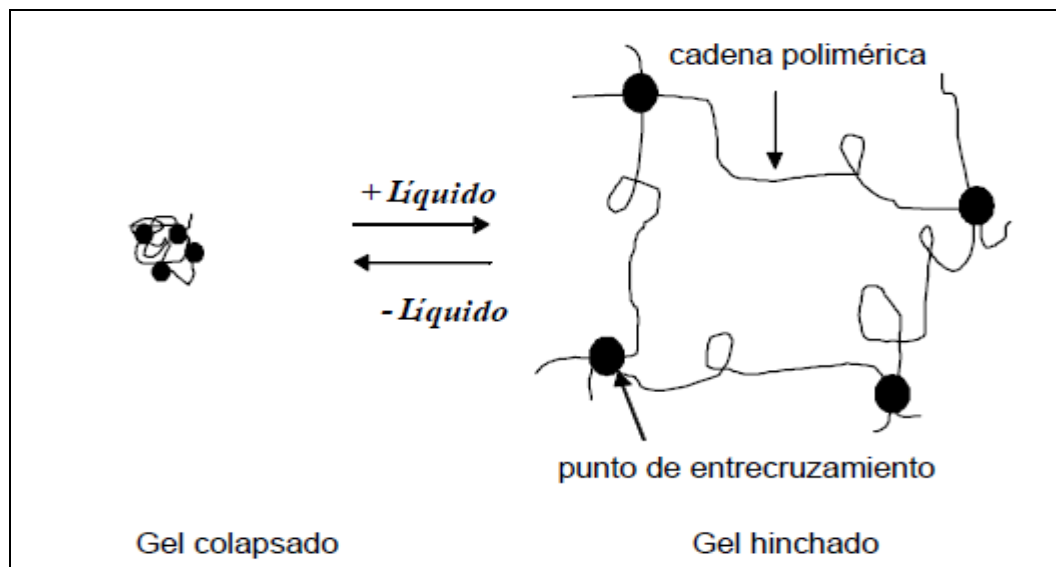


Figura 15. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica.

2.4.3. Influencia de la salinidad del medio en el grado de hinchamiento de los geles.

La presencia de sales en el medio en el que se encuentra un hidrogel influye considerablemente sobre su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal. En general se observa que un hidrogel se deshincha cuando:

- ❖ Varía la concentración de iones en solución.
- ❖ El hidrogel pierde grupos ionizables.
- ❖ Los grupos iónicos del hidrogel se apantallan.
- ❖ Por formación de enlaces iónicos entre el hidrogel y iones polivalentes.

Por otra parte, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio.

En un estudio realizado por Oliva, Haydee y colaboradores, publicado en la revista Iberoamericana de Polímeros en marzo de 2010, se estudió la síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acrilamida y ácido maleico, donde se determinó el grado de hinchamiento entre otras propiedades de dichos geles.

El grado de hinchamiento para estos geles resultó afectado significativamente por las características de la solución externa, siendo mayor en agua desionizada que en las soluciones salinas, pudiendo concluir que los geles sintetizados eran sensibles a la variación de concentración de iones en solución lo cual afectaba la capacidad de absorción de estos hidrogeles ^[16].

2.4.4. Estudio Cinético del Hinchamiento.

Para los diferentes sistemas poliméricos existen distintos órdenes de reacción para sus cinéticas de hinchamiento.

2.4.4.1. Cinética de 1^{er} Orden.

La difusión del solvente al polímero es el factor principal que determina el hinchamiento y se ha demostrado que existe una dependencia lineal entre la ganancia del solvente (W_t) y la raíz cuadrada del tiempo para los primeros estadios, planteando que el sistema presenta un comportamiento Fickiano. A partir de los diagramas lineales de W_t/W_∞ contra $t^{1/2}$ se puede obtener el coeficiente de difusión para el copolímero mediante la expresión de la Ley de Fick, válida para $(W_t/W_\infty) \leq 0,6$ ^[17].

$$\text{Ec.[1]} \quad \frac{W_t}{W_\infty} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}}$$

La aplicación de la ley de Fick de la difusión, asume que los coeficientes de difusión del solvente que penetra en el material y el grosor de la película permanecen constantes durante todo el proceso de hinchamiento.

2.4.4.2. Cinética de 2^{do} Orden.

De igual manera para tiempos elevados de hinchamiento $0,4 < (W_t/W_\infty) < 1$, cuando el grosor del disco no permanece constante, debido a desviaciones del primer orden cinético, Fick propuso otra solución aproximada (Ec. 2), a partir de la cual (o aplicándole logaritmos, más cómoda aritméticamente), es posible hallar el coeficiente de difusión en los estadios superiores.

$$\text{Ec.[2]} \quad \ln \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D}{l^2} t$$

Para el cálculo del hinchamiento máximo y de la constante de velocidad de dicho proceso, existe una relación entre la ecuación clásica de segundo orden y otra muy importante propuesta por Schott (Ec. 3) ^[17]:

$$\text{Ec.[3]} \quad \frac{t}{W} = \frac{1}{W_\infty} t + \frac{1}{k_W W_\infty^2}$$

2.4.5. Teoría de Flory-Rehner.

Esta teoría está sustentada por una ecuación que da la relación máxima de hinchamiento (dado por V_{2m} , el radio de deshinchamiento para volúmenes hinchados

o $1/V_{2m}$ ($=q_m$) del radio de hinchamiento) de un polímero ligeramente entrecruzado en términos de la densidad de entrecruzamiento (como M_c , la masa molecular promedio entre reticulación o red de parámetro) y la calidad del solvente (representado como la interacción polímero solvente como el parámetro χ_1).

La relación completa es:

$$\text{Ec.[4]} \quad - [\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] = (V_1/\bar{v}M_c)(1 - 2M_c/M)(v_{2m}^{1/3} - v_{2m}/2)$$

Donde \bar{v} , es el volúmenes específico del polímero, M es la masa molecular principal que es infinita para una red perfecta y V_1 es el volumen molar del solvente. Si M_c es grande por ejemplo para un bajo grado de polimerización, cuando $V_{2m}/2$ es pequeño es decir menor a 0,1 y $V^{1/3}_{2m}$ es mucho mas grande que $V_{2m}/2$ la ecuación **Ec. [4]** se puede simplificar a:

$$\text{Ec.[5]} \quad q_m^{5/3} = (\bar{v}M_c)(1 - 2M_c/M)^{-1}(\frac{1}{2} - \chi_1)/V$$

Esta ecuación es útil para a determinación de M_c de la medida de hinchamiento.^[18]

2.5. Reología.

La reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia^[19]. Una parte de su campo de interés corresponde a los fluidos no newtonianos y los polímeros se encuentran dentro de ésta clasificación. Las características reológicas de un material polimérico son uno de los criterios esenciales en el desarrollo de productos en el ámbito industrial. Éstas determinan las propiedades funcionales de los materiales e intervienen durante el control de calidad, los tratamientos (comportamiento mecánico), el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado, almacenamiento y estabilidad física, e incluso en el momento del consumo (textura^[20]).

La reología tiene como meta importante encontrar ecuaciones constitutivas para modelar el comportamiento de los materiales. Estas ecuaciones son de carácter tensorial y permiten el estudio de propiedades mecánicas, estas mediciones pueden realizarse mediante la utilización de reómetros, los cuales son aparatos que permiten aplicar en un determinado material, distintos tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. Entre las propiedades reológicas más importantes tenemos:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte).
- Coeficientes de esfuerzos normales.
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio).
- Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') (comportamiento viscoelástico lineal).
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal.

2.5.1. Reometría Dinámica.

Generalmente, la metodología empleada para la realización de estudios del comportamiento viscoelástico de los polímeros y sistemas entrecruzados es la **Reometría Dinámica**. Un fluido es capaz de fluir debido a las fuerzas de cohesión en sus moléculas y suele deformarse continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante. La viscosidad es una propiedad de transporte y se interpreta como la resistencia que ofrecen los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo ^[21]. Existen materiales que poseen ambas propiedades y por ello se les denomina materiales viscoelásticos. Cuando un material viscoelástico se somete a una fuerza de deformación, parte de la energía suministrada es almacenada, no obstante el resto de la energía es pérdida en forma de flujo. Cuando la fuerza que causa la deformación es removida, la energía elástica almacenada se recupera completamente ^[20].

En la reometría dinámica, las propiedades viscoelásticas de un polímero pueden ser medidas mediante un experimento dinámico con un reómetro dinámico, este es un equipo que mediante un esfuerzo asociado oscilatorio permite determinar la componente elástica (G') de un fluido y la componente viscosa (G'') del mismo, sometiendo al material a una deformación sinusoidal, en las cuales la amplitud del esfuerzo se determina midiendo el torque que se transmite a la muestra por la deformación impuesta. El esfuerzo de un material que es perfectamente viscoso sufre un desfase delta (δ) de 90° con respecto a la deformación impuesta, mientras que el esfuerzo de un material totalmente elástico no se desfasa con respecto a la deformación aplicada. Los materiales viscoelásticos por ende, tienden a presentar un ángulo de desfase que va comprendido en el intervalo 0 a 90° [20]. En la (figura 16), se muestra el comportamiento de los fluidos que son sometidos a una deformación sinusoidal.

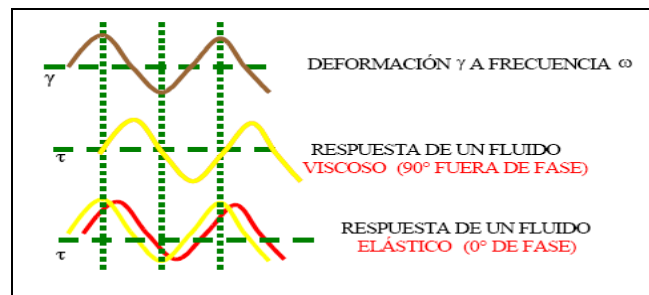


Figura 16. Comportamiento de los fluidos sometidos a una deformación sinusoidal.

Los parámetros básicos que miden el comportamiento de viscoelasticidad de los polímeros son:

- **Módulo de corte dinámico o complejo (G^*):** Este representa la resistencia total de una sustancia a la deformación aplicada. (ecuación 1).

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1)$$

Donde: - G^* es el módulo de corte dinámico o complejo.

- τ es el esfuerzo de corte.

- γ es la deformación de corte aplicada.

- **Módulo de corte elástico o de almacenamiento (G'):** Este representa el módulo de corte complejo que se encuentra en fase con la deformación aplicada (ecuación 2).

$$G' = G^* \cos \delta \quad (2)$$

Donde: - G' es el módulo de corte elástico o de almacenamiento.

- G^* es el módulo de corte dinámico o complejo.

- δ es el ángulo de desfase.

- **Módulo de corte viscoso o de pérdida (G''):** Es el componente del módulo de corte complejo cuya fase es de 90° con respecto a la deformación aplicada (ecuación 3).

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (3)$$

Donde: - G'' es el módulo de corte viscoso o de pérdida.

- G^* es el módulo de corte dinámico o complejo.

- δ es el ángulo de desfase.

- **Tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$):** Describe la pérdida por efectos viscosos del sistema bajo estudio. Determina la relación entre el componente viscoso y el elástico (ecuación 4).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

- Donde: - δ es el ángulo de desfasaje.
- G'' es el módulo de corte viscoso o de pérdida.
 - G' es el módulo de corte elástico o de almacenamiento.

En la (figura 17), se muestra la relación entre estos parámetros que permiten medir la viscoelasticidad [20].

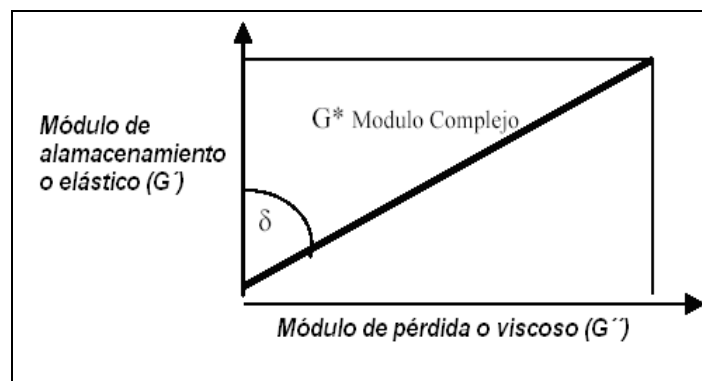


Figura 17. Representación de la relación entre el módulo complejo, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

Cualitativamente se puede decir que G' es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para obtener del material una deformación dada, por tanto, cuanto mayor es G' más elasticidad presenta el material y se necesita mayor energía para lograr su deformación. Si luego la fuerza responsable por la deformación es removida, el material recupera casi totalmente su configuración original, dando indicios de que el material es elástico y que la energía que se pierde por la fluencia del mismo es poca. En este caso en particular, la tangente del ángulo de desfase ($\text{Tang } \delta$) es pequeña. Contrariamente, aquellos materiales con valores grandes de $\text{Tang } \delta$, muestran una pérdida considerable de energía, ya que presentan tendencia a fluir, reteniendo la geometría del estado deformado.

En general las propiedades viscoelásticas de los polímeros dependen de la temperatura y de la frecuencia de deformación. Por lo tanto, las propiedades viscoelásticas son frecuentemente determinadas como una función de la

temperatura a una dada frecuencia o viceversa. Cuando $\text{Tang } \delta$ alcanza un valor máximo, la temperatura presente es conocida como temperatura de transición vítrea del polímero. Mientras la temperatura continúa en aumento, G' disminuye progresivamente pero a una velocidad menor. Esta región es conocida como región del estado cauchoso. Dependiendo de la estructura molecular del polímero, $\text{Tang } \delta$ usualmente alcanza un mínimo y luego comienza a incrementarse lentamente. Para polímeros que presentan entrecruzamiento, G' y $\text{Tang } \delta$ permanecen relativamente constantes. Contrariamente, para polímeros que no presentan entrecruzamiento, G' muestra una tendencia de descenso a medida que aumenta la temperatura ^[21].

Cuando se requiere hacer un estudio reológico oscilatorio de fluidos viscoelásticos, el esfuerzo aplicado no debe exceder lo que se denomina el rango de viscoelasticidad lineal; es decir, aquel en el cual G' y G'' permanecen constantes independientemente de la deformación aplicada, ya que a partir de allí puede cambiar la estructura del material y la respuesta del mismo va a depender de la deformación aplicada ^[20]. En la figura 18 se muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento ó módulo elástico (G'), en función de la deformación y se indican el rango de viscoelasticidad lineal y no lineal.

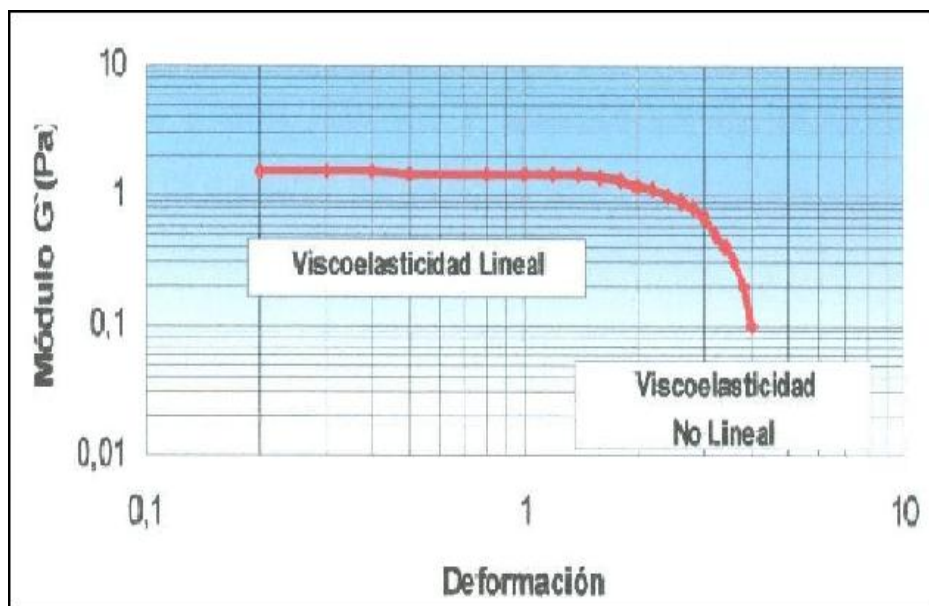


Figura 18. Comportamiento de la viscoelasticidad.

Una propiedad de gran interés que es posible estudiar en los geles poliméricos es la densidad de entrecruzamiento. De la teoría de elasticidad se tiene que la relación entre el módulo de almacenamiento G' de un gel a bajas frecuencias en equilibrio y la densidad de entrecruzamiento ν está dada por la ecuación 5 [21]:

$$G' = q\nu kT + G_{en}$$

(5)

- Donde: - G' es el módulo de almacenamiento.
- q es una constante con un valor entre 0,4 y 1,0.
 - K es la constante de Boltzmann.
 - T es la temperatura absoluta.
 - G_{en} es la contribución del aumento de G' debido a los enredos temporales de las soluciones diluidas.
 - ν es la densidad de entrecruzamiento.

2.6. Ácido Cítrico.

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico.

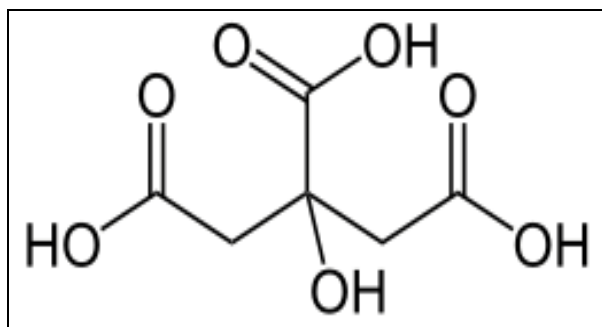


Figura 19. Estructura del ácido cítrico.

Este se halla en los frutos como el limón, la naranja entre otras. Se obtiene puro saturando el zumo de estos frutos con carbonato de cal y descomponiendo el citrato de cal insoluble que se ha formado con el ácido sulfúrico diluido.

El ácido cítrico puro cristaliza en gruesos prismas romboidales, es algo hidrométrico en el aire, tiene fuerte sabor ácido picante, casi no tiene olor, es muy soluble en agua y en alcohol. Sus disoluciones acuosas se descomponen espontáneamente con el tiempo en cuyo caso se forma ácido carbónico^[22].

La acidez del ácido cítrico es debida a los tres grupos carboxilos -COOH que pueden perder un protón en las soluciones. Si sucede esto, se produce un ión citrato.

Los citratos son unos buenos controladores del pH de soluciones ácidas.

Químicamente, el ácido cítrico comparte las características de otros ácidos carboxílicos. Cuando se calienta a más de 175°C, se descompone produciendo dióxido de carbono y agua y luego aparentemente desaparece ^[22].

3. ANTECEDENTES.

El estudio de las reacciones de modificación química de resinas fenol-formaldehído, es uno de los campos de la ciencia de los polímeros que más se ha desarrollado a lo largo de la historia. Las reacciones de modificación permiten alterar las propiedades de los polímeros existentes y adaptarlos a las nuevas aplicaciones que se requieran [23]. Entre algunos de los estudiados realizados en los últimos años sobre modificación de resinas fenólicas tenemos:

- ❖ María Virginia Alonso Rebio 2002 [10], realizó un estudio sobre la modificación de resinas fenólicas con lignina. La lignina es una macromolécula fenólica y ramificada. Se considera como un polímero amorfo tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades fenil-propano, aunque hay una porción que se puede considerar formada por estructuras bidimensionales ordenadas. En la actualidad se ha logrado la modificación de resinas fenólicas sustituyendo el fenol por la lignina. La lignina puede actuar como copolímero en resinas fenol-formaldehído debido a su similitud estructural con dicha resina.

La formulación de las resinas Ligno-fenólicas depende del tipo de catalizador (bases o ácidos), el porcentaje de fenol sustituido por lignina, la relación molar catalizador/(fenol-lignina) y la relación molar formaldehído/(fenol-lignina). A su vez, el tipo de resina se puede clasificar atendiendo a cómo se incorpora la lignina durante la formulación, es decir, ya sea como relleno o como copolímero.

La principal aplicación de estas resinas se centra en la industria de tableros aglomerados y contrachapados.

- ❖ Mohamed O. Abdalla y colaboradores 2003 [23] y luego Cristina Martin 2005 [24] realizaron un estudio sobre la modificación de resinas fenólicas con compuestos de boro. El ácido bórico y sales de borato han sido utilizados como

modificadores de resinas fenólicas obteniendo productos con mejoras a la resistencia al fuego y a la resistencia termo-oxidativa [24].

Los boratos son efectivos retardantes a la llama porque cuando se degradan se forma un revestimiento impenetrable formando una especie de barrera que excluye al oxígeno previendo la propagación de la combustión [24]. Por lo tanto las resinas fenólicas que son modificadas con compuestos de boro experimentan cambios en cuanto a la temperatura de ignición, la velocidad de propagación de la llama, la velocidad de liberación de calor y formación de humos y gases tóxicos, transformándose en una resina con mayor resistencia al calor [25].

Por otro lado podemos mencionar algunos estudios sobre la influencia del ácido cítrico en reacciones de entrecruzamiento:

El ácido cítrico por ser un ácido policarboxílico económico y químicamente no tóxico ha sido empleado como agente entrecruzador para mejorar las propiedades elásticas de algunas fibras y polímeros. Entre los estudios previos que se ha realizado al respecto podemos citar:

- ❖ En el 2009 fue publicado en la revista *Agricultural and Food Chemistry* por Narendra Reddy y colaboradores un estudio sobre el entrecruzamiento de fibras de gliadina usando ácido cítrico sin emplear compuestos de fósforo como catalizador ni altas temperaturas.

Este estudio surgió debido a que en principio se empleaba ácido carboxílico para entrecruzar proteínas y celulosa sin embargo estudios previos demostraban que los materiales entrecruzados con ácido carboxílico experimentaban una considerada pérdida de elasticidad o se tornaban amarillentas durante el curado a altas temperaturas empleando compuestos de fósforo como catalizador. Es por ello que dichos investigadores decidieron trabajar con ácido cítrico como entrecruzador de las fibras de gliadina y el efecto de variación de las condiciones de entrecruzamiento fueron puestas

en práctica para el estudio de la variación de elasticidad de la fibra. En esta publicación se demostró que el ácido cítrico en solución acuosa puede entrecruzar a las fibras de gliadina a bajas temperaturas bajo una catálisis básica, encontrando que a medida que incrementaba la concentración de ácido cítrico decrecía la elasticidad de la fibra a la temperatura, pH y tiempo en particular usado para el entrecruzamiento. El método de entrecruzamiento desarrollado en esta investigación puede ser usado para entrecruzar plantas de proteínas para alimentos, fibras y otras aplicaciones ^[26].

- ❖ En el 2010 nuevamente fue empleado el ácido cítrico como entrecruzador, dicha investigación fue publicada en Food Chemistry por Narendra Reddy y trataba sobre el uso del ácido cítrico como entrecruzador para mejorar el rendimiento de las propiedades de la celulosa y proteínas en aplicaciones textiles como entrecruzador del almidón. Aunque para la fabricación del algodón y de la seda se tiene que entrecruzar con ácido carboxílico, principalmente para mejorar su apariencia y resistencia a las arrugas, también se demostró que las propiedades mecánicas de estas fibras mejoran al ser entrecruzadas con ácido cítrico. Aunque el ácido cítrico no está siendo utilizado como entrecruzador del almidón se ha demostrado que este puede formar fuertes interacciones por enlaces de hidrogeno con el almidón mejorando la estabilidad e inhibiendo la retrodegradación de la fibra. Sin embargo, la incorporación del ácido cítrico reduce considerablemente el esfuerzo de tensión de los productos obtenidos bajo estas condiciones ^[27].
- ❖ En cuanto a los geles de Poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído un posible mecanismo para la obtención de dichos geles fue publicado en la patente US2010/0234552A1 el 16 de septiembre del presente año ^[28] por Moradi-Araghi y colaboradores.

Ellos Propusieron el siguiente mecanismo:

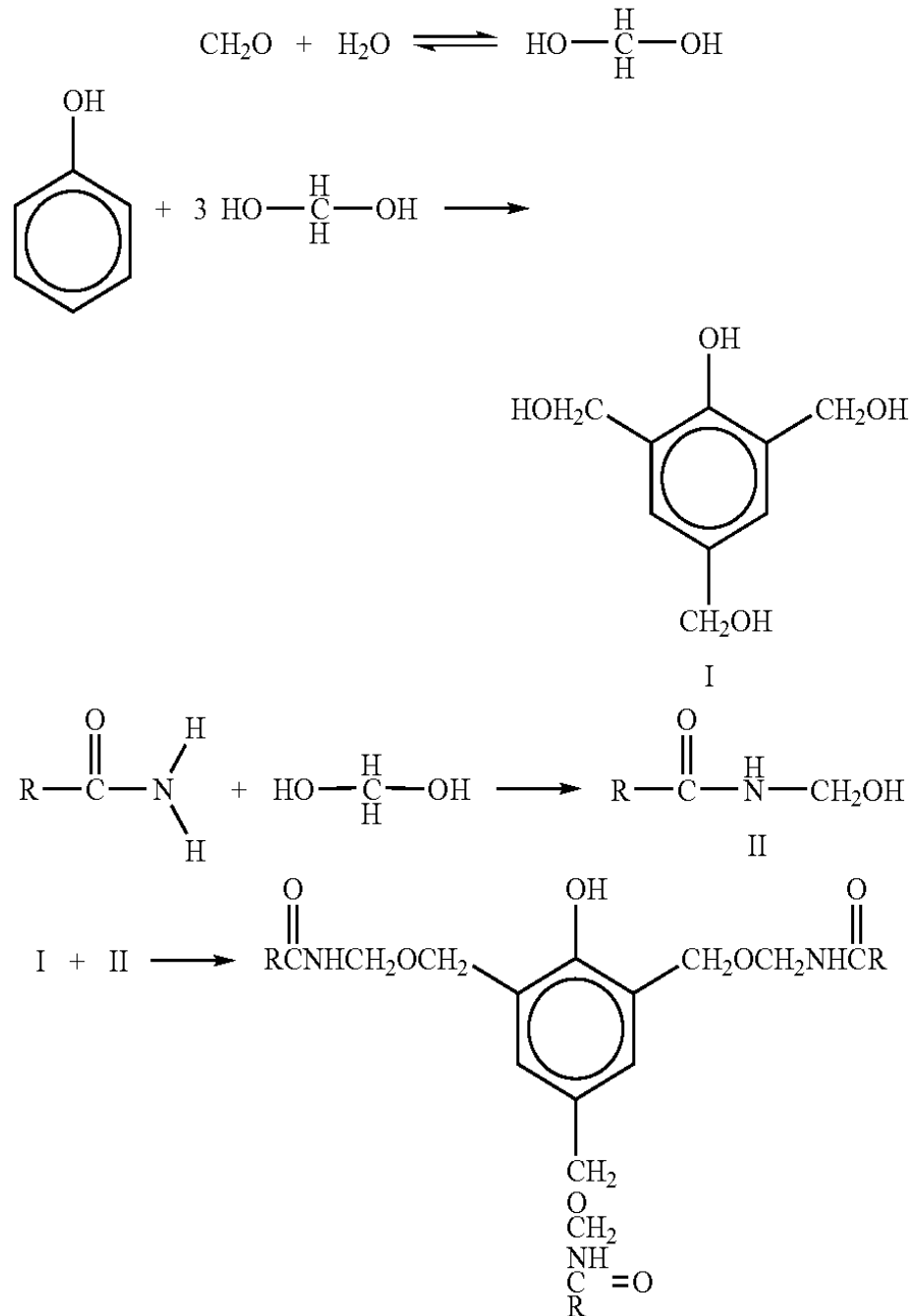


Figura 20. Mecanismo de obtención de geles de poliacrilamida entrecruzado con fenol-formaldehído.

4. OBJETIVOS.

General.

❖ Estudio de la influencia del ácido cítrico en la reacción de entrecruzamiento de la poliacrilamida, parcialmente hidrolizada, con Fenol-formaldehído.

Específicos:

❖ Estudiar la influencia de la variación de las cantidades de entrecruzador, ácido cítrico y pH empleados en la reacción de entrecruzamiento de poliacrilamida, parcialmente hidrolizada, con fenol-formaldehído.

❖ Evaluar la influencia de las cantidades empleadas de ácido cítrico en la variación del módulo elástico (G') de los geles por medio de ensayos reológicos.

❖ Caracterizar la morfología de los geles sintetizados con ácido cítrico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y determinar los grupos funcionales presentes en los geles por Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

❖ Estudio de la estabilidad térmica de los geles sintetizados con ácido cítrico por Análisis Termogravimétrico (TGA).

❖ Estudio de la influencia de las cantidades empleadas de ácido cítrico en la variación del grado de hinchamiento de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1. Materiales.

Para la preparación de sistemas gelificantes se emplearan los siguientes reactivos:

Tabla 1. Poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).

Polímero	Peso Molecular Mw. fabricante (g/mol)	% de hidrólisis (mol % aniónico)	Nombre Comercial
Poliacrilamida	500.000	5	Alcoflood 254S

Tabla 2. Composición fisicoquímica del agua que será empleada para la preparación de los geles:

Elementos	Concentración (ppm)
Ca ²⁺	141,00
Mg ²⁺	10,00
Na ⁺	31,60
CO ₃ ²⁻	10,00
HCO ₃ ⁻	329,00

Tabla 3. Composición fisicoquímica del agua sintética de Inteqim:

Elementos	Concentración (ppm)
NaHCO ₃	457,30
Na ₂ SO ₄	72,40
CaCl ₂ .2H ₂ O	385,20
MgCl ₂ .6H ₂ O	167,30

- ❖ Agua desionizada. (Resistibilidad=18,2 MΩ/cm)
- ❖ HCL 1N (Aldrich).
- ❖ KOH 2N. (Lapine Scientific Company)
- ❖ Mezcla de fenol – formaldehído (**MFF**), suministrado por la empresa Intequim.
- ❖ Ácido cítrico (**CA**), suministrado por Tecnoquim, C.A
- ❖ Frascos termoresistentes, marca Pirex, los cuales soportan altas temperaturas de hasta 140°C.

5.2. Equipos

- ❖ La síntesis de los geles (**HPAM/MFF/AC**) se realizó en una estufa marca Yamato modelo Constant Temperature Oven DKN 600 a 80°C.
- ❖ Los reactivos fueron pesados en una balanza digital con un error de 0,0001 g.
- ❖ Las medidas reológicas para los geles (**HPAM/MFF/AC**) se llevaron a cabo con un reómetro dinámico modelo Physica Rheolab MCR 301, marca Antón Par, con geometría de placa – placa con un diámetro de 25mm. Las medidas del módulo de almacenamiento se llevaron a cabo dentro del rango de viscoelasticidad lineal.
- ❖ Los valores de pH fueron medidos con un pHmetro digital marca 691 pH Meter Metrohm.
- ❖ Los geles (**HPAM/MFF/AC**) fueron liofilizadas en un equipo Labcomco, modelo Freezone4.5.
- ❖ Los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6490.
- ❖ Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet Magna IR serie II y empleando celdas de KBr como porta muestras.
- ❖ Los análisis de RMN de ¹³C y ¹H fueron determinados en un espectrofotómetro Broker de 400MHz, el cual esta equipado con una consola Avance 400, operando a frecuencias de 100,01MHz. Las muestras fueron analizadas en tubos para RMN de borosilicato de 5mm en una sonda de igual diámetro QNP

$^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{X}$. Las muestras fueron disueltas en DMSO $-d_6$ con 99,98% de átomos de deuterio.

5.3. Metodología Experimental.

5.3.1. Síntesis de los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol – formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).

En las Tablas (4, 5 y 6) se muestran las diferentes formulaciones que fueron preparadas dejando fija la concentración de polímero al 2%, variando las concentraciones de entrecruzador, ácido cítrico y pH.

Tabla 4. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=7,0.

<i>Muestras</i>	<i>Ácido Cítrico (g/100ml)</i>	<i>Polímero (g/100ml)</i>	<i>Entrecruzador (g/100ml)</i>
A-1; A-8; A-15; A-22 ; A-29	0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-2; A-9 ; A-16; A-23 ; A-30	0,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-3; A-10 ; A-17; A-24 ; A-31	1,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-4; A-11; A-18; A-25; A-32	1,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-5; A-12; A-19; A-26; A-33	2,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-6; A-13; A-20; A-27; A-34	3,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
A-7; A-14; A-21; A-28; A-35	4,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5

Tabla 5. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=8.

<i>Muestras</i>	<i>Ácido Cítrico (g/100ml)</i>	<i>Polímero (g/100ml)</i>	<i>Entrecruzador (g/100ml)</i>
B-1; B-8; B-15; B-22 ; B-29	0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-2; B-9 ; B-16; B-23 ; B-30	0,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-3; B-10 ; B-17; B-24 ; B-31	1,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-4; B-11; B-18; B-25; B-32	1,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-5; B-12; B-19; B-26; B-33	2,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-6; B-13; B-20; B-27; B-34	3,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
B-7; B-14; B-21; B-28; B-35	4,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5

Tabla 6. Variación de las concentraciones de entrecruzador y ácido cítrico a pH=9.

<i>Muestras</i>	<i>Ácido Cítrico (g/100ml)</i>	<i>Polímero (g/100ml)</i>	<i>Entrecruzador (g/100ml)</i>
C-1; C-8; C-15; C-22 ; C-29	0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-2; C-9 ; C-16; C-23 ; C-30	0,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-3; C-10 ; C-17; C-24 ; C-31	1,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-4; C-11; C-18; C-25; C-32	1,5	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-5; C-12; C-19; C-26; C-33	2,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-6; C-13; C-20; C-27; C-34	3,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5
C-7; C-14; C-21; C-28; C-35	4,0	2	20; 15 ; 10 ; 5 ; 2,5

La síntesis de los geles se realizó preparando una solución madre de polímero al 3% de poliácridamida parcialmente hidrolizada empleado agua de preparación. Para ello se peso $15,0025 \pm 0,0001$ gramos de poliácridamida. Estos gramos de polímero fueron disueltos en 500ml de agua de preparación. La solución se dejó agitando por 1 día.



Figura 21. Preparación de la solución de poliácridamida al 3%.

De la solución de poliácridamida al 3% se tomaron volúmenes de 66,7ml para preparar 100ml de cada sistema gelificante, con esto se logra que cada sistema contenga 2 % de polímero.

Luego los 66,7ml de la solución de polímero fueron mezclados con diferentes cantidades de entrecruzador (mezcla de fenol-formaldehído) y ácido cítrico. Las cantidades empleadas se resumen en las **Tablas (4, 5 y 6)**.

Cada solución fue agitada hasta disolver por completo el ácido cítrico y asegurando que las muestras fueran homogénea. Se ajusto el pH empleando soluciones de KOH 2M y HCL 1 M y las soluciones fueron enrazadas a 100 ml. Luego las mezclas fueron transferidas a envases termorresistente (pirex). Finalmente las soluciones a gelificar fueron llevadas a la estufa a 80 °C y allí se mantuvieron hasta que gelificaron y alcanzaron una máxima consistencia. En la (figura 22) se muestra el esquema de preparación de los geles.

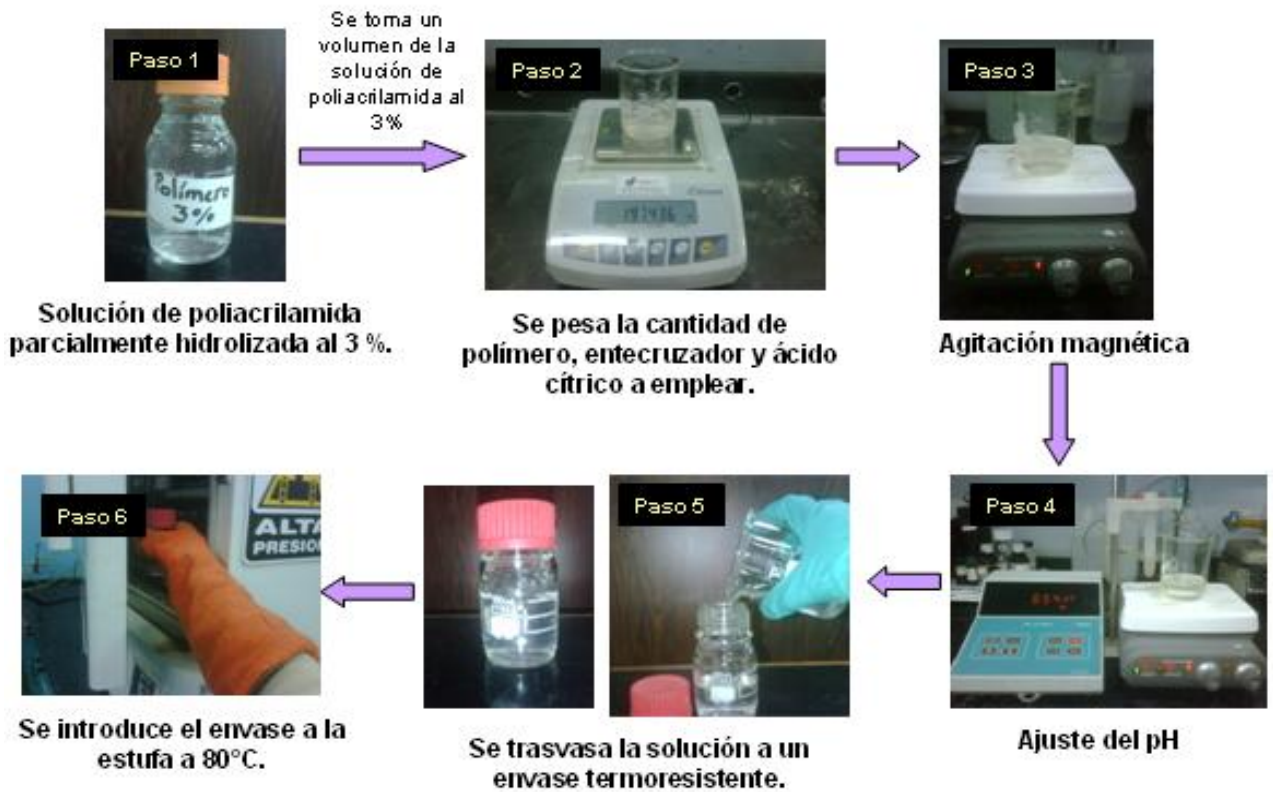


Figura 22. Esquema de preparación de los geles de (HPAM/MFF/AC).

Este procedimiento se repitió varias veces para preparar todas las formulaciones que se resumen en las tablas 4, 5 y 6 para la obtención de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 7, 8 y 9. En total fueron preparados 105 geles como se muestran en la (figura 23).

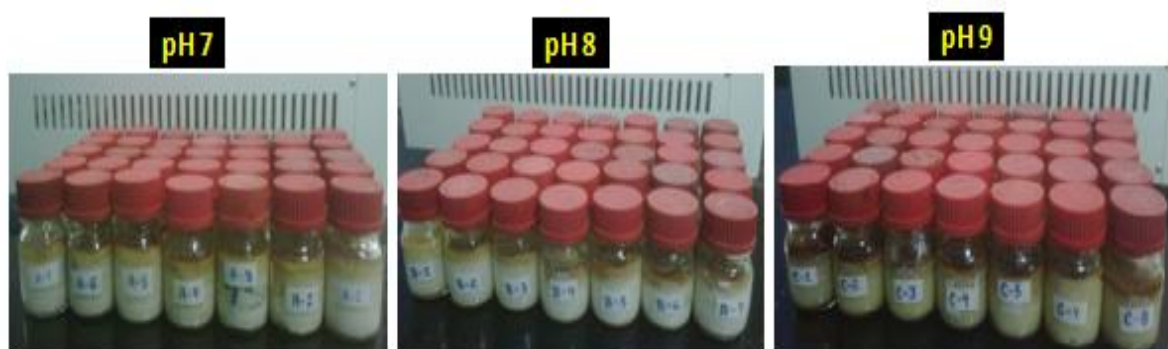


Figura 23. Geles sintetizados.

5.3.2. Estudio de la concentración de entrecruzado, ácido cítrico y pH en la reacción de entrecruzamiento de poliacrilamida, parcialmente hidrolizada, con fenol-formaldehído.

Al sintetizar los geles de poliacrilamida con fenol formaldehído, se incorporo ciertas concentraciones de ácido cítrico, para estudiar la influencia de este aditivo en los tiempos de gelificación. También se estudio como podría variar el tiempo de gelificación de estos geles de poliacrilamida a medida que se incrementa el pH y la concentración de entrecruzador.

5.3.3. Caracterización de los geles de (HPAM/MFF/AC) sintetizados.

Algunos de los geles obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como Infrarrojo (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis termogravimétrico (TGA). Por último se realizaron ensayos reológicos determinando el módulo elástico (G') de los geles seleccionados.



Figura 24. Técnicas empleadas para la caracterización de las muestras.

Las muestras enviadas a Infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) fueron secadas en la estufa a 60°C para que el contenido de agua presente en el gel no interfirieran en los análisis.



Figura 25. Estufa empleada para el secado de las muestras.

En cuanto a las muestras enviadas a Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), estas fueron secadas en un liofilizador. Para ellos se congelaron las muestras por dos días en una nevera cuya temperatura era -2°C . Luego los geles fueron colocados en el liofilizador bajo las condiciones de $0,570\text{mB}$ de presión con una temperatura de -51°C en el colector. Las muestras fueron liofilizadas por 24h.



Figura 26. Liofilización de las muestras.

5.3.4. Medida del módulos elástico (G') de los geles de (HPAM/MFF/AC) sintetizados.

Se evaluó el módulo de almacenamiento (G') de los geles de (HPAM/MFF/AC) seleccionados para ser caracterizados a través de medidas reológicas. Para ello se

tomo un trozo de gel, se colocó en los platos paralelos de la geometría plato-plato del reómetro asegurando el total recubrimiento de la placa superior y se determinó el rango de viscoelasticidad lineal de cada muestra evaluando los parámetros de módulo elástico (G') en función de la deformación (γ) a una frecuencia constante de 5 Hz donde el gel no presentaba deformación. Una vez que se determinó el rango de viscoelasticidad lineal, se escogió trabajar con una deformación de 10%. Bajo estas condiciones se realizaron todos los ensayos de módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo a 25°C.

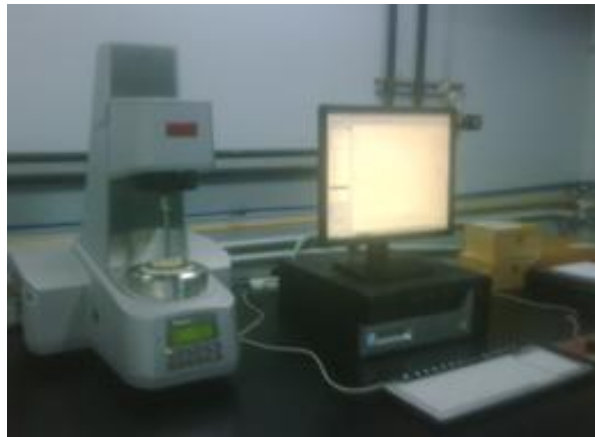


Figura 27. Reómetro Dinámico.

La (Figura 28) muestra como se procedió a medir el módulo de almacenamiento (G'):

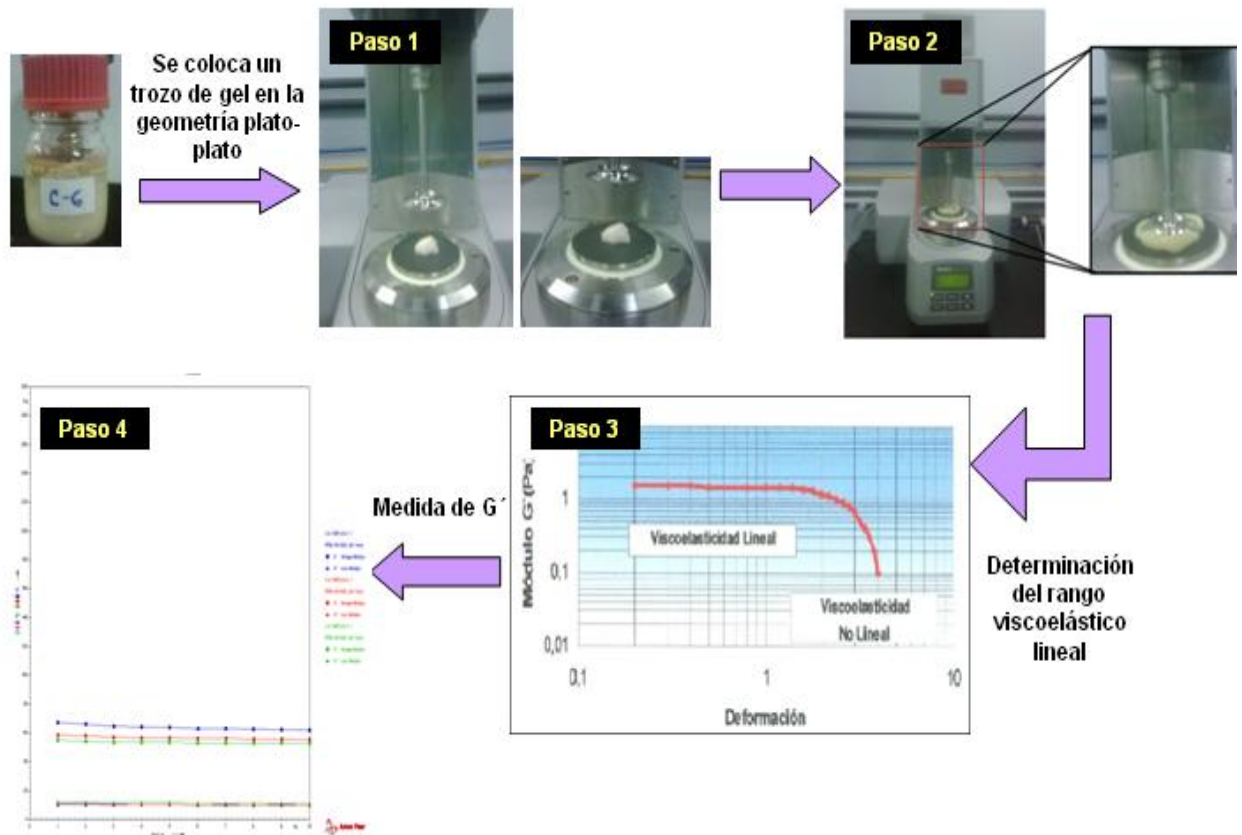


Figura 28. Procedimiento para medir el módulo de almacenamiento G' de los geles.

5.3.5. Estudió del grado de hinchamiento de los geles sintetizados.

El grado de hidratación o hinchamiento de los geles de poliacrilamida se determinó gravimétricamente, para ello se prepararon las muestras como se indica en la (figura 29).

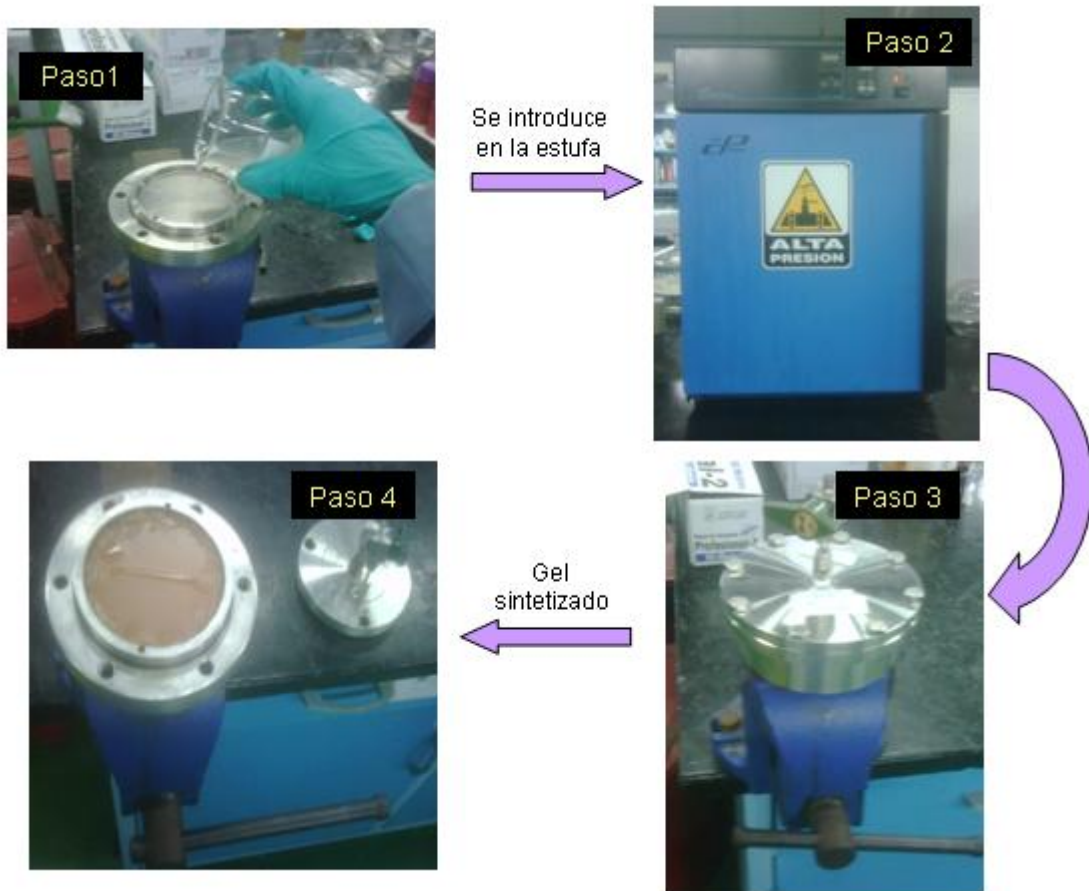


Figura 29. Síntesis de los geles empleados para el estudio del grado de hinchamiento.

Cada uno de los geles sintetizados fueron secados en la estufa a 60°C por 5 horas, obteniendo los denominados Xerogeles.



Figura 30. Xerogel de (HPAM/MFF/AC).

Una vez obtenidos los xerogeles, se procedió a cortarlos en forma de discos de aproximadamente 1 cm de diámetro con un exacto.



Figura 31. Discos de Xerogeles de cada una de las muestras.

Los discos de xerogeles, fueron pesados antes de sumergirlos en agua a 25°C.



Figura 32. Medida del peso de los Xerogeles.

Luego estos xerogeles fueron sumergidos en 50ml de agua desionizada y se pesaron en intervalos de tiempo hasta que el hidrogel alcanzara un peso constante.



Figura 33. Medida del peso de los hidrogelos hasta alcanzar el equilibrio.

Con los datos obtenidos en cuanto al peso de los hidrogeles en función del tiempo se procedió a calcular el grado de hinchamiento mediante la siguiente la siguientes (ecuación 6) ^[29]:

$$\text{Ec.[6]} \quad W = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

En donde W es el hinchamiento en tanto por uno, m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 la masa del Xerogel.

Luego de estudiar el grado de hinchamiento de los geles en agua desionizada, se llevo a cabo el mismo procedimiento previamente descrito para el estudio del grado de hinchamiento de los geles empleando agua sintética de Intequim.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

6.1. Estudio de la variación de entrecruzador en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).

En cada uno de los sistemas gelificantes se estudió como los tiempos de gelificación pueden ser afectados con la variación de la concentración de entrecruzador en cada formulación. De este estudio se obtuvo que a medida que incrementa la concentración de entrecruzador, a pH 7, 8 y 9, los tiempos de gelificación disminuyen obteniendo geles de poliacrilamida (HPAM/MFF/AC) en menor tiempo. Parte de estos resultados se muestran en la (figuras 34), el resto de las gráficas pueden ser consultadas en el apéndice. Para cada uno de los pH en estudio, las curvas obtenidas muestran una misma tenencia. Los tiempos de gelificación disminuyen a medida que incrementa la concentración de entrecruzador (mezcla fenol-formaldehído).

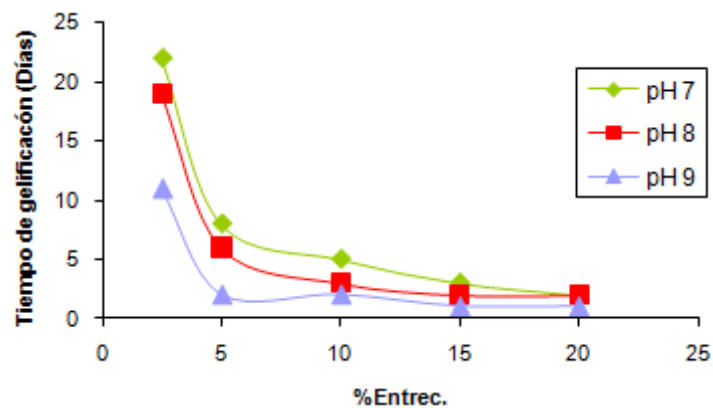


Figura 34 . Gráfico de variación del tiempo de gelificación en función de la concentración de Entrecruzador (%Entrec.), de geles con 2% de polímero y 0,5% de AC a diferentes valores de pH.

Estos resultados se pueden atribuir a que al incrementar la concentración de entrecruzador, incrementa la formación de especies hidroximetilfenólicas. Estas especies favorecen la formación de la red polimérica por medio de reacciones de condensación con moléculas de polímero (poliacrilamida) para dar origen a la formación del gel.

6.2. Estudio de la variación de pH en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico (HPAM/MFF/AC).

Se logró sintetizar geles de poliacrilamida empleando como agente entrecruzador una mezcla de fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico. Estos geles fueron sintetizados variando el pH, observando variaciones en los tiempos de gelificación a medida que incrementaba el pH de neutro (pH=7) a ligeramente alcalinos (pH=8 y pH=9). Estos resultados se muestran en la (figuras 35):

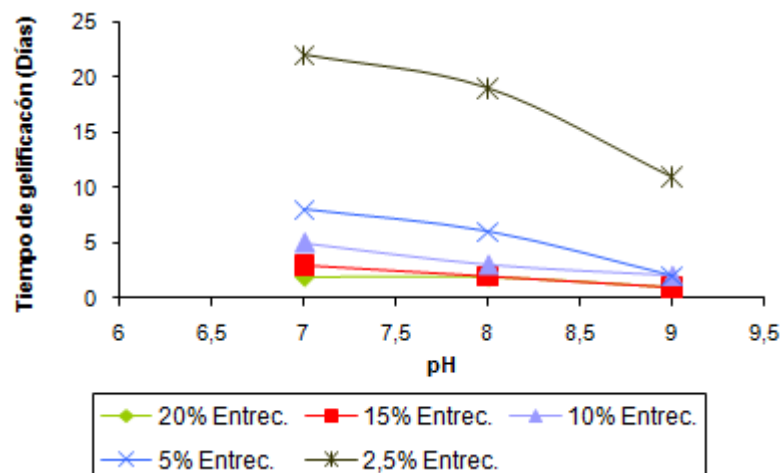
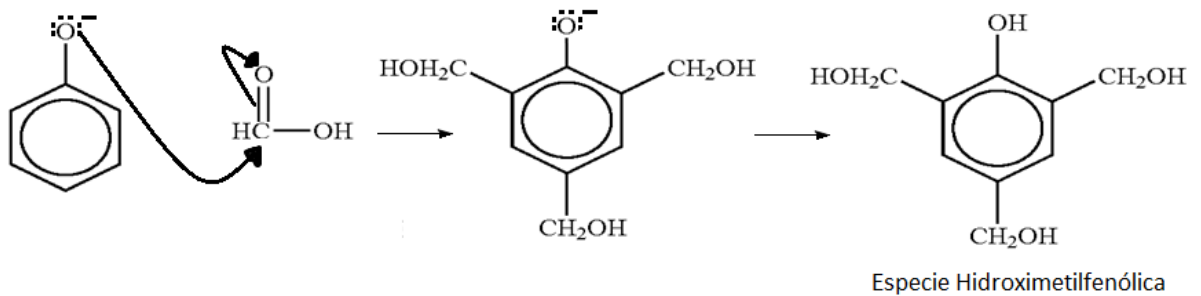


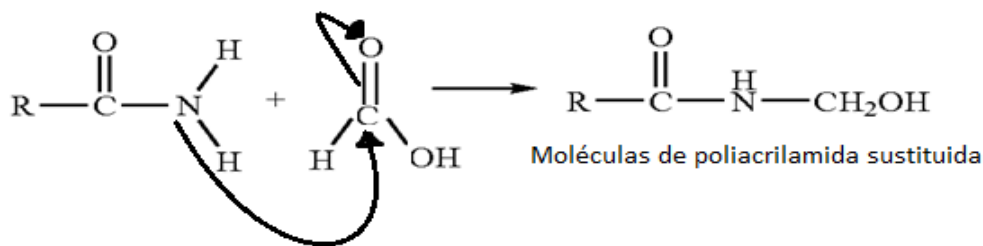
Figura 35. Gráfico de la variación del tiempo de gelificación en función del pH para geles con 2% de polímero, 0,5% de AC y variadas concentraciones de entrecruzador (% Entrec.).

Los resultados indican una disminución del tiempo de gelificación, a medida que el pH es más básico, esto se debe a que el grupo (O^-) (grupo activante) del anillo fenólico se encuentra desprotonado, lo que conlleva a una rápida sustitución electrófila aromática. Esto trae como consecuencia una rápida polisustitución generando numerosos intermediarios hidroximetilfenólicos, los cuales reaccionan con moléculas de poliacrilamida sustituidas para dar origen a la red polimérica tridimensional (gel):

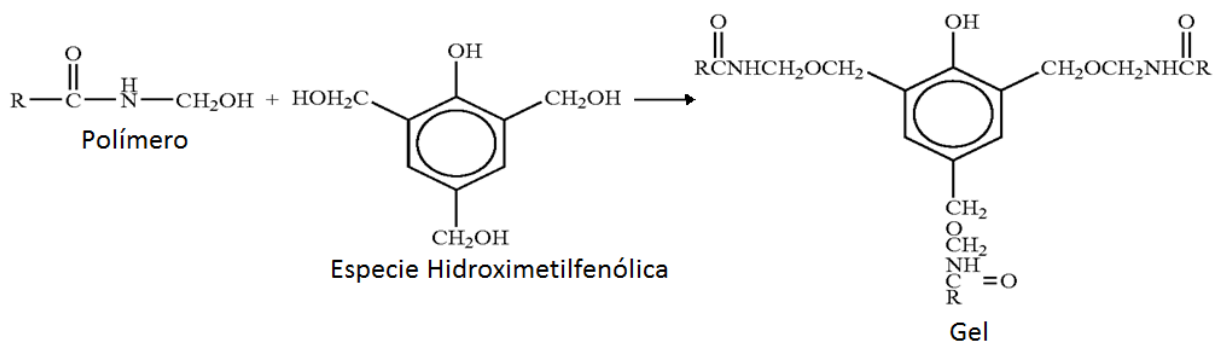
1- Formación de especies Hidroximetilfenólicas:



2- Formación de moléculas de poliacrilamida sustituida:



3- Formación de la red polimérica:



Este aumento de la velocidad de reacción se debe a que el grupo activante estabiliza el intermediario catiónico formado durante la sustitución a través de la cesión de densidad electrónica sobre el sistema anular por efecto resonante. Eso implica que la barrera o energía de activación disminuya para la primera etapa de la reacción, que es la que controla la velocidad global de la misma, esto trae como consecuencia que los tiempos de gelificación disminuyan al incrementar el pH.

6.3. Estudio de la variación de concentración de ácido cítrico en la síntesis de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído (HPAM/MFF/AC).

En cada uno de los sistemas gelificantes se incorporo ciertas cantidades de ácido cítrico para estudiar como los tiempos de gelificación podrían variar con respecto a las formulaciones que no contenían dicho aditivo. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la (figuras 36), el resto de las gráficas pueden ser consultadas en el apéndice:

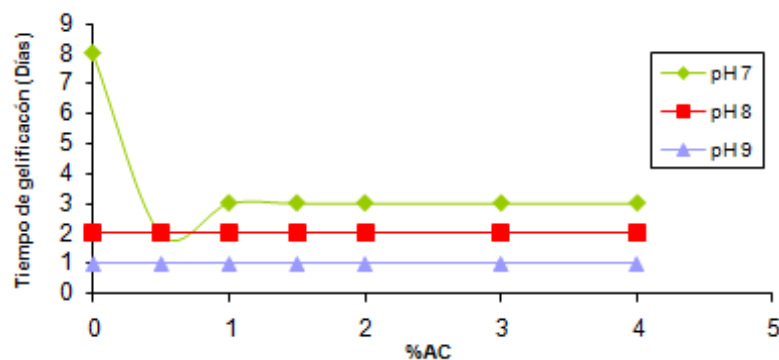


Figura 36. Gráfico de variación de tiempos de gelificación en función del porcentaje de AC (g/100ml) para geles con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador a diferentes pH.

Los resultados muestran que la curva a pH 7, presenta un comportamiento decreciente al incorporar una baja concentración de ácido cítrico en el sistema gelificante, luego a medida que incrementó la concentración de ácido cítrico para cada sistema, la curva de los tiempos de gelificación presentan un comportamiento constante.

Con respecto a las curvas a pH 8 y 9, estas no presentaron diferencias en cuanto al tiempo de gelificación al ser comparadas con las muestras que no contenían ácido cítrico. Estas curvas mantuvieron un comportamiento constante a medida que se incrementó la concentración de ácido cítrico a los sistemas gelificantes.

En general se pudo observar que solo en las muestras a pH 7, el ácido cítrico influye en la velocidad de obtención de los geles de poliacrilamida, ya que dichos geles lograron gelificar en menor tiempo con respecto a la muestra que no contenía ácido cítrico.

6.4. Productos colaterales formados en la síntesis de los geles de poliacrilamida (HPAM/MFF/AC).

En la síntesis de los geles de poliacrilamida se observó la formación de un sólido, el cual precipita quedando sedimentado en el fondo de los frascos donde fueron sintetizados los geles. Dicho sólido corresponde a la formación de una resina de fenol-formaldehído como producto colateral en la obtención de los geles de poliacrilamida. Se observó que esta resina logra formarse en 4 horas, antes de que los sistemas logren gelificar.

La consistencia de estas resinas varía dependiendo del pH, en general se pudo observar que a pH 9 las resinas de fenol-formaldehído eran de fuerte consistencia, este tipo de resina puede ser observado en la (figura 37):



Figura 37. Resina fenol-formaldehído formada a pH 9.

En cuanto a los geles a pH 7 y 8, la resina fenólica que se formó era de consistencia menos fuerte. Con esto se puede determinar que a medida que incrementa el pH de neutro (pH 7) a ligeramente alcalino (pH 8 y 9) las resinas fenólicas ganan consistencia haciéndose más fuerte. Las (figuras 38 y 39) muestran la consistencia de las resinas formadas a pH 7 y 8:

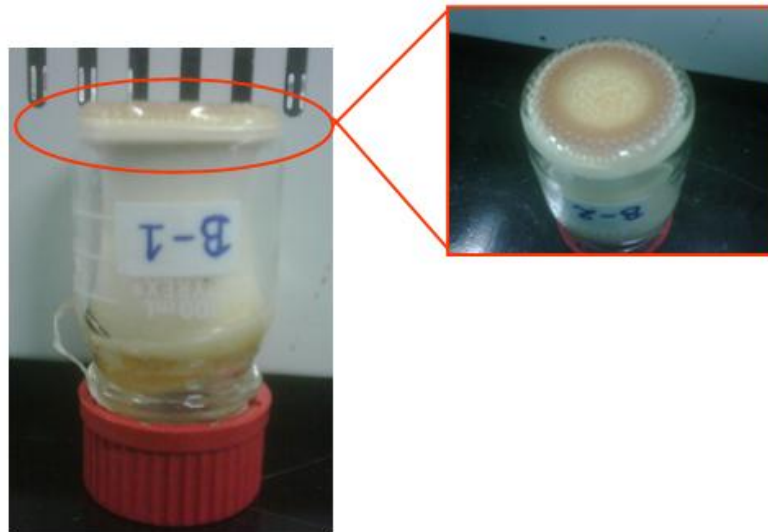


Figura 38. Resina fenol-formaldehído formada a pH 8.

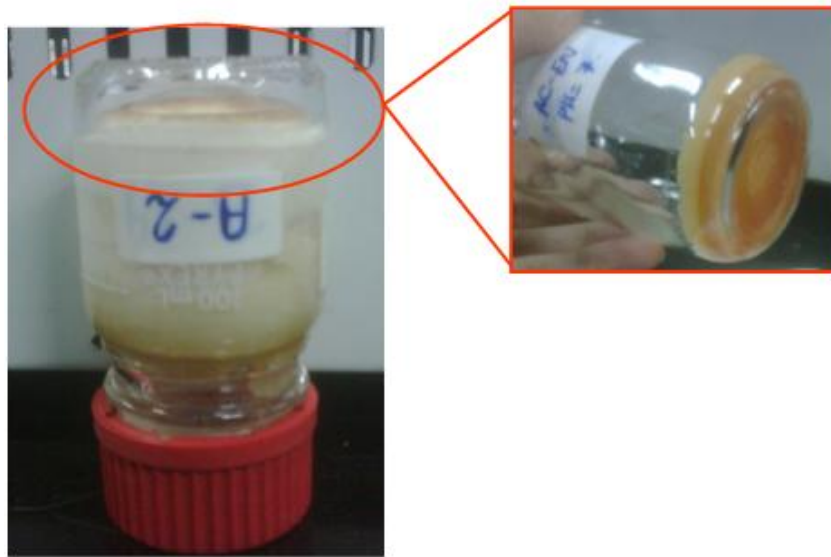


Figura 39. Resina fenol-formaldehído formada a pH 7.

Estas resinas se forman por medio de reacciones de condensación que tienen lugar entre el fenol y el formaldehído presente en cada sistema gelificante. Este proceso de formación de las resinas fenólicas se da por medio de una catálisis básica generando resinas fenólicas del tipo resol antes de que los sistemas logren gelificar.

6.5. Caracterización de geles de (HPAM/MFF/AC):

6.4.1. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):

Algunos de los geles sintetizados fueron caracterizados por Espectroscopía de infrarrojos (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en los geles. Previo a este análisis se analizó el ácido cítrico para tener un espectro de referencia correspondiente a las señales característica de este aditivo. El espectro característico del ácido cítrico (citrato) puede ser visualizado en la (figura 40)

Si se está incorporando ácido cítrico para la síntesis de los geles de poliacrilamida, es de esperarse que a medida que este reacciona algunas de sus señales características tiendan a desaparecer o a disminuir su intensidad en el espectro de IR de los geles sintetizados, si por el contrario este no reacciona entonces no se

observaran cambios significativos en los espectros de los geles a medida que se incorpora ácido cítrico.

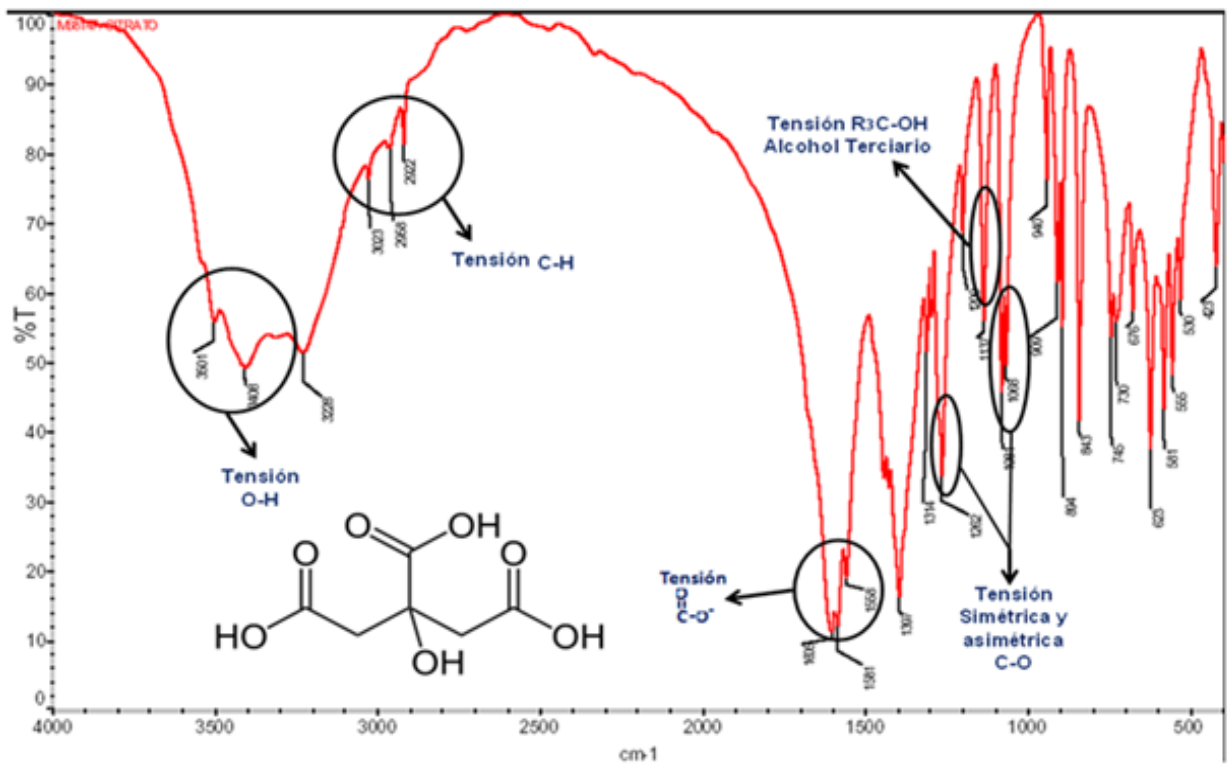


Figura 40. Espectro del ácido cítrico.

En las (figuras 41 y 42) se muestran algunos espectros de IR correspondientes a varias muestras a pH 8.

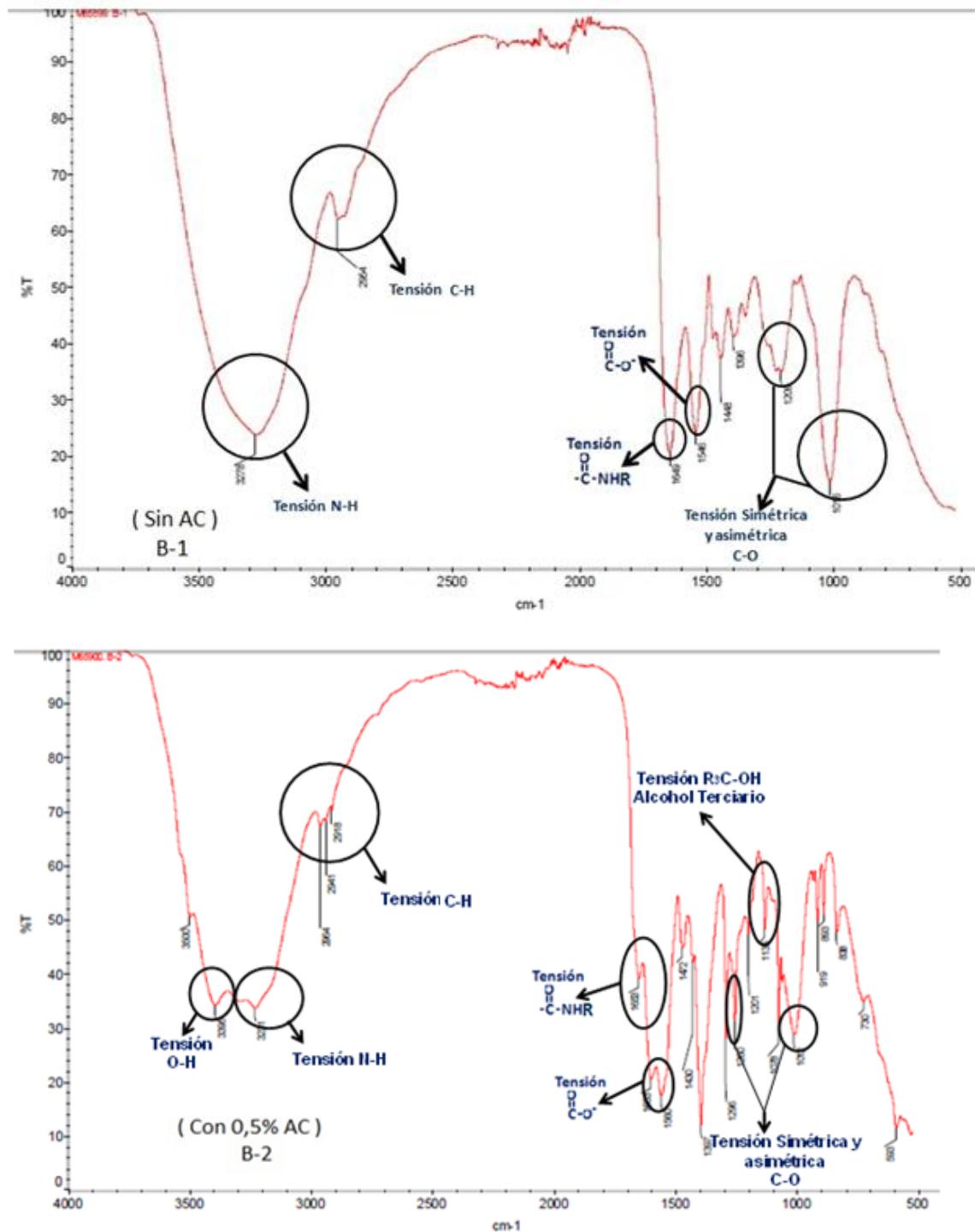


Figura 41. Comparación de los espectros de IR para las muestras B-1 (Con 2% de Polímero y 20% de Entrecruzador) y B-2 (Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 0,5% de AC) a pH 8.

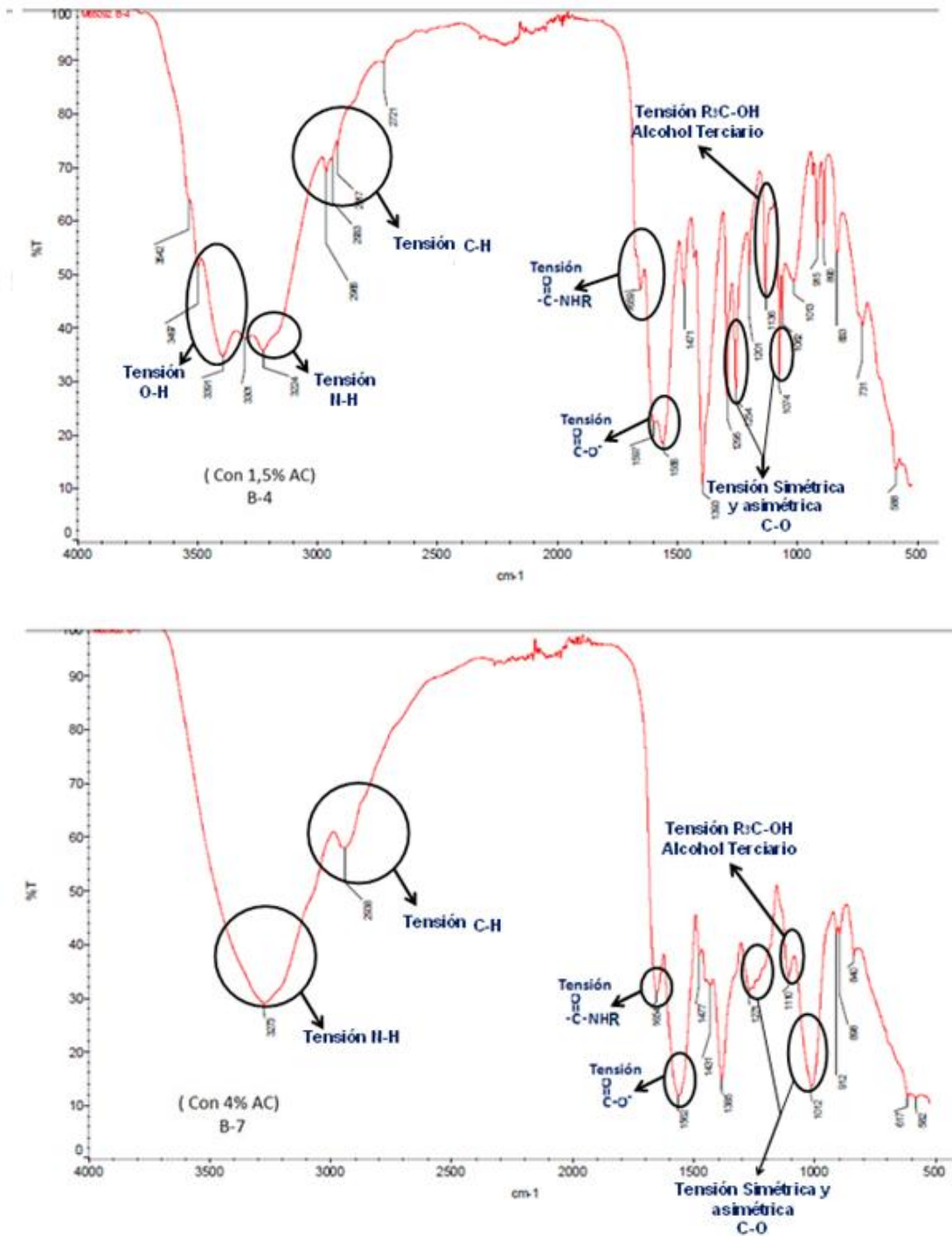


Figura 42. Comparación de los espectros de IR para las muestras B-4 (Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 1,5% de AC) y B-7(Con 2% de Polímero, 20% de Entrecruzador y 4% de AC) a pH 8.

El primer espectro corresponde a gel sintetizado sin incorporar ácido cítrico, entre las bandas más características tenemos la tensión N-H en 3278 cm^{-1} , tensión simétrica C-H en 2964 cm^{-1} , tensión del carbonilo de la amida en 1649 cm^{-1} , tensión del carbonilo de los grupos carboxilato provenientes de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada en 1548 cm^{-1} y las tensiones simétricas y asimétricas del enlace C-O en 1209 cm^{-1} y 1018 cm^{-1} . Luego al observar el espectro siguiente, el que contiene 0,5% de ácido cítrico aparece una señal diferente que corresponde a un pico en 1135 cm^{-1} , este pico se le atribuye al grupo OH del alcohol terciario del ácido cítrico que se incorporó al sistema. También es importante destacar que la señal 1560 cm^{-1} aumentó su intensidad al pasar de la muestra sin AC a la muestras con 0,5% AC.

Al pasar a los espectros IR de las muestras (con 1,5 % y 4% de AC), se observaron las mismas señales que para los espectros anteriores. Estos resultados son indicios de que posiblemente al ácido cítrico no interviene en la reacción de entrecruzamiento, sino que este de alguna forma se queda ocluido sobre la superficie del gel, ya que no aparecen o desaparecen señales características de algún grupo funcional por lo cual se pueda concluir que hubo algún tipo de reacción. En la Tabla 7 se resumen algunas de las señales obtenidas los espectros de FTIR, el resto de los espectros se muestran en el apéndice:

Tabla 7. Resumen de algunas señales de FTIR

Grupo	Gel sin AC (B-1) Señal (cm^{-1})	Gel con AC (B-2) Señal (cm^{-1})	Gel con AC (B-4) Señal (cm^{-1})	Gel con AC (B-7) Señal (cm^{-1})
Amida Sustituída (-NH-R-)	3278	3231	3224	3273
grupo hidroxilo (OH) del fenol	-----	3395	3391	-----
carbonilo(C=O) de la amida	1649	1653	1659	1654
vibraciones asimétricas del carbonilo del grupo carboxilato	1546	1560	1566	1562
Estiramiento C-O	1209	1260	1254	1271
Estiramiento asimétrico C-O	1016	1012	1074	1012
Tensión Alcohol 3° (R ₃ COH)	-----	1134	1136	1110

6.4.2. Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos por Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), muestran que posiblemente el ácido cítrico no forma parte de la red polimérica, sino que este solo se queda ocluido sobre la superficie del gel. Esta hipótesis podría ser corroborada en primera instancia realizando un análisis de difracción de rayos x para algunas muestras de gel que contengan diferentes concentraciones de ácido cítrico, ya que este al ser cristalino posee un patrón de difracción característico. En vista de esto se realizó el correspondiente análisis a las muestras de gel con 0,5%AC, 1,5%AC y 4%AC las cuales contenían 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8. Se Tomó varias zonas del gel para llevar a cabo el análisis en cada muestra. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras que se presentan a continuación:

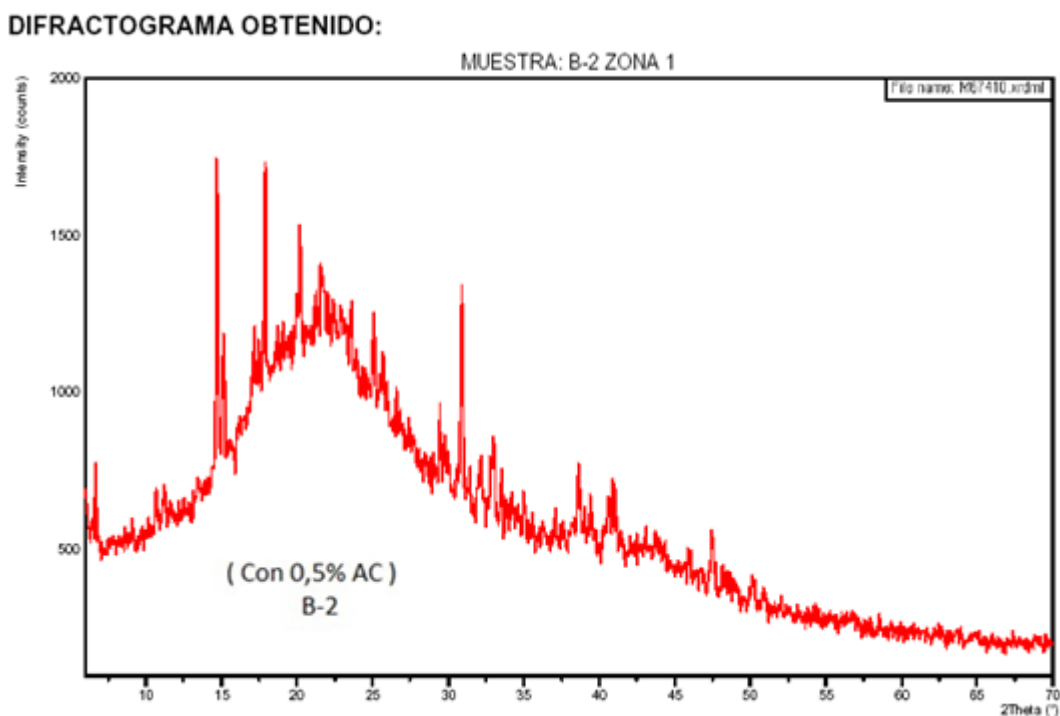
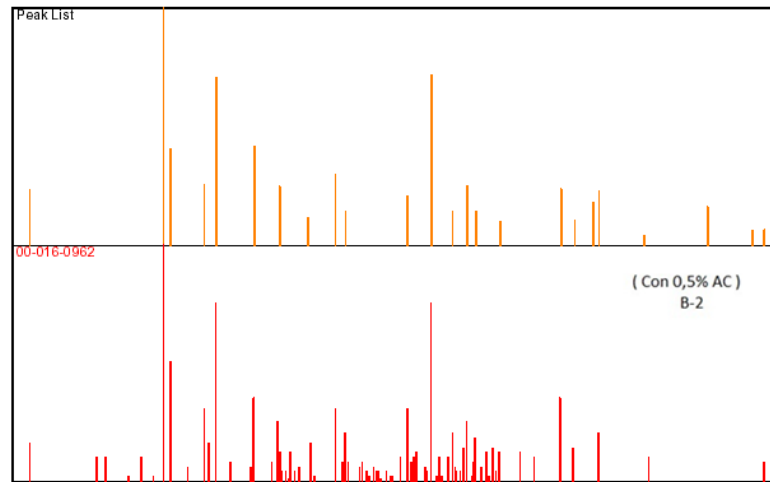


Figura 43. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 0,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

COMPUESTOS IDENTIFICADOS:



Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Chemical Formula
00-016-0962	42	Sodium citrate pentahydrate	-0,028	C6 H5 Na3 O7 ·5 H2 O

Figura 44. Compuesto identificado para la muestra de gel con 0,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

DIFRACTOGRAMA OBTENIDO:

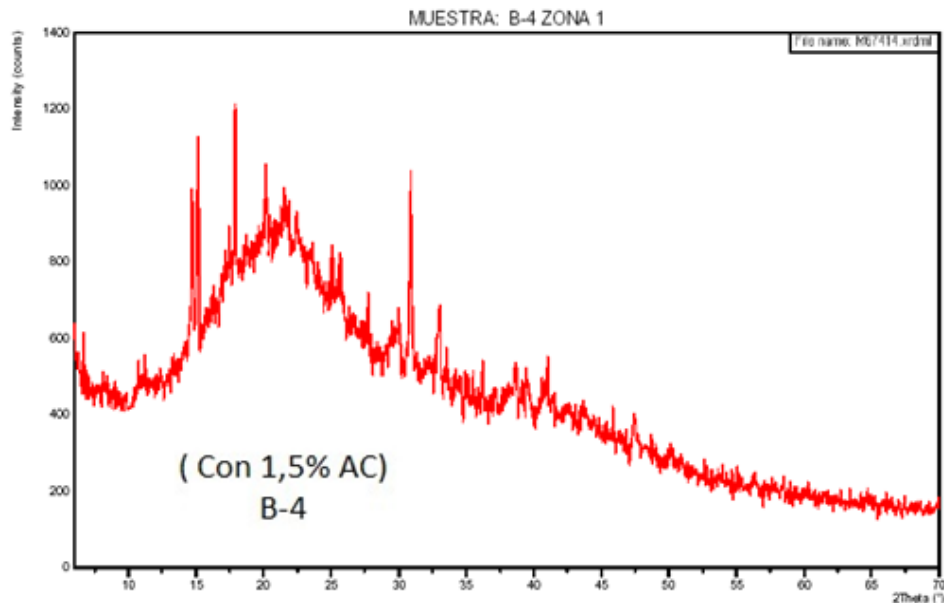


Figura 45. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 1,5%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

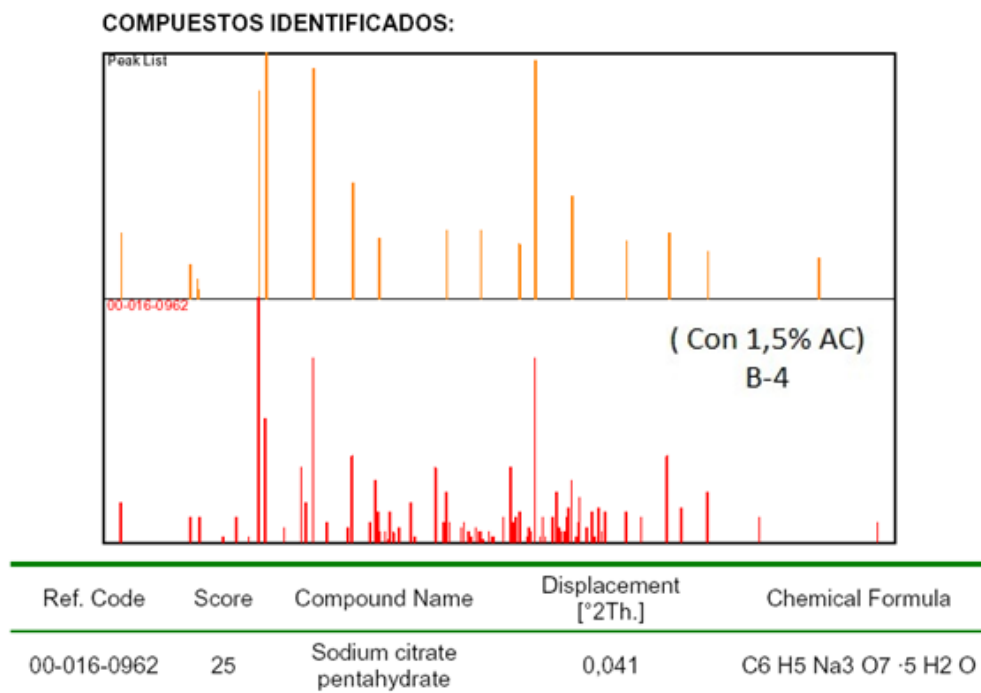


Figura 46. Compuesto identificado para la muestra de gel con 1,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

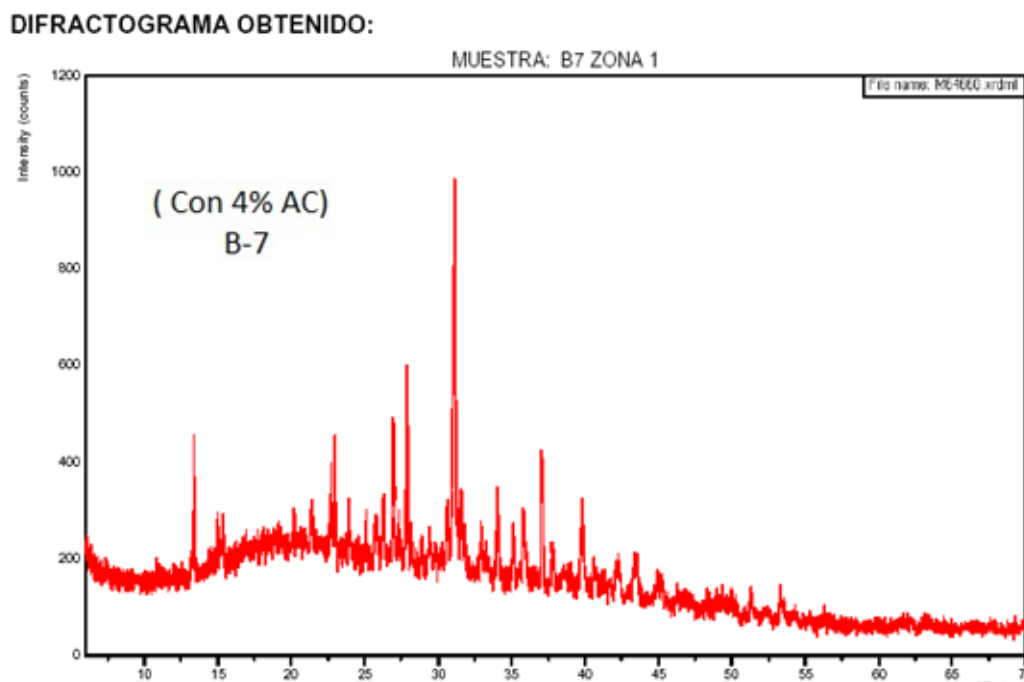
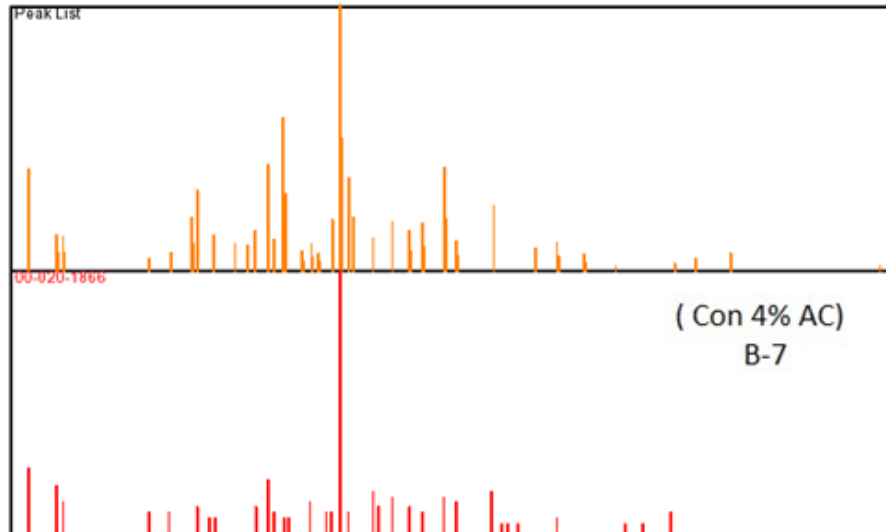


Figura 47. Difractograma obtenido para la muestra de gel con 4%AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

COMPUESTOS IDENTIFICADOS:



Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Chemical Formula
00-020-1866	63	Potassium citrate hydrate	-0,076	C6 H5 K3 O7 · H2 O

Figura 48. Compuesto identificado para la muestra de gel con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

Los resultados obtenidos muestran claramente que en los geles existen ciertas cantidades de ácido cítrico en forma de citrato, ya que el patrón de difracción de las muestras arroja cierta cristalinidad, la cual corresponde al citrato de potasio o de sodio dependiendo de si el pH de las mezclas a gelificar fueron ajustados con KOH o NaOH; cabe destacar que los geles son amorfos por lo que la señal de cristalinidad solo se le atribuye al citrato presente en las muestras. Con esta técnica se tiene un segundo indicio de que posiblemente el ácido cítrico no actúa como agente entrecruzador durante el proceso de formación del gel. Para comprobar esta posible hipótesis se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB) que será discutido en la siguiente sección.

6.6. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los geles a pH 8:

Alguno de los geles sintetizados fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB). Inicialmente se llevo a cabo el análisis de muestras sin ácido cítrico a pH 7, 8 y 9 para conocer la morfología de estos sistemas y así poder comparar como las propiedades de estos geles pueden ser modificadas al incorporar ácido cítrico. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras:

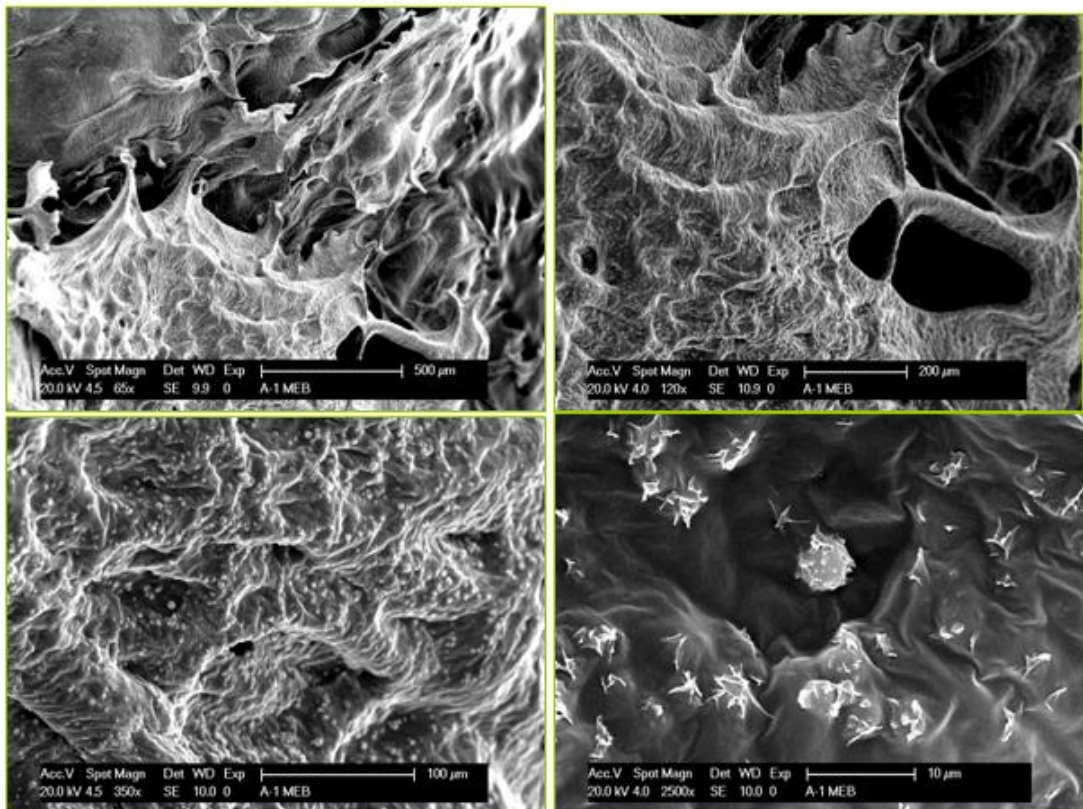


Figura 49. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 7.

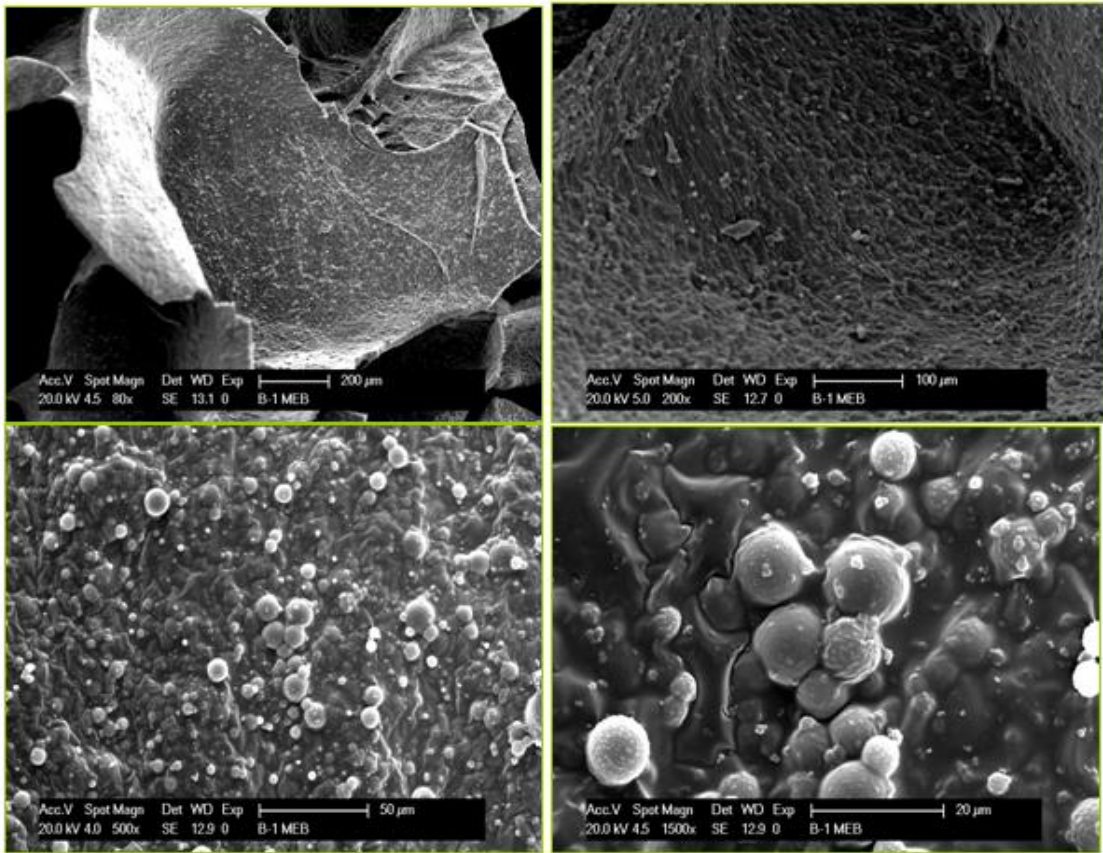


Figura 50. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

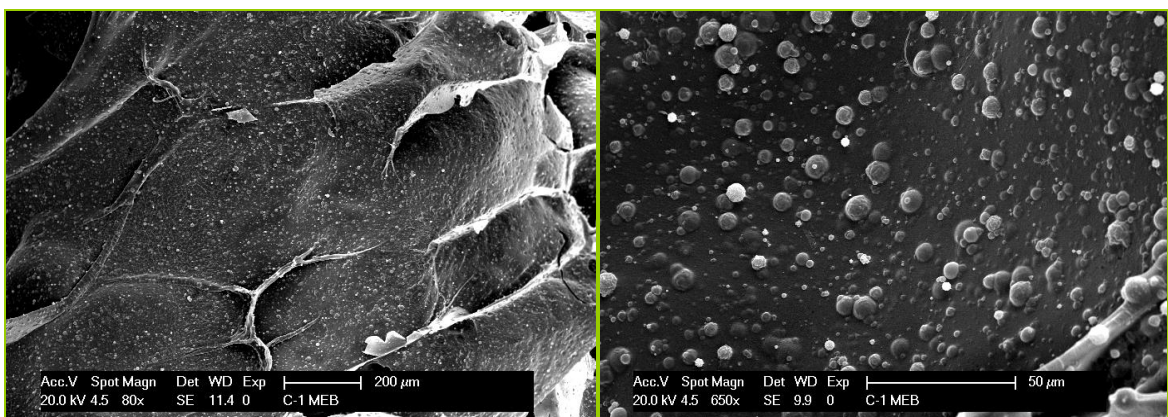


Figura 51. Micrografía de un gel sintetizado sin ácido cítrico con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 9.

Como se puede observar los geles a pH 8, sin ácido cítrico posee una estructura rugosa, esta rugosidad es menor en los geles a pH 7 y pH 9. La estructura de estos geles están conformada por protuberancias de forma esférica, las cuales son resinas tipo resol que se pueden formar en el sistema por condensación del fenol con el formaldehído, esto es sustentado con estudios previos de microscopía electrónica de barrido realizadas a resinas de fenol-formaldehído ^[31].

Luego se procedió analizar los geles a pH 8, con variadas concentraciones de ácido cítrico para determinar si existen variaciones en la estructura del gel al incorporar determinadas concentraciones de AC.

Inicialmente se analizó una muestra que contenía 0,5% de AC, 2 % de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la (figura 52):

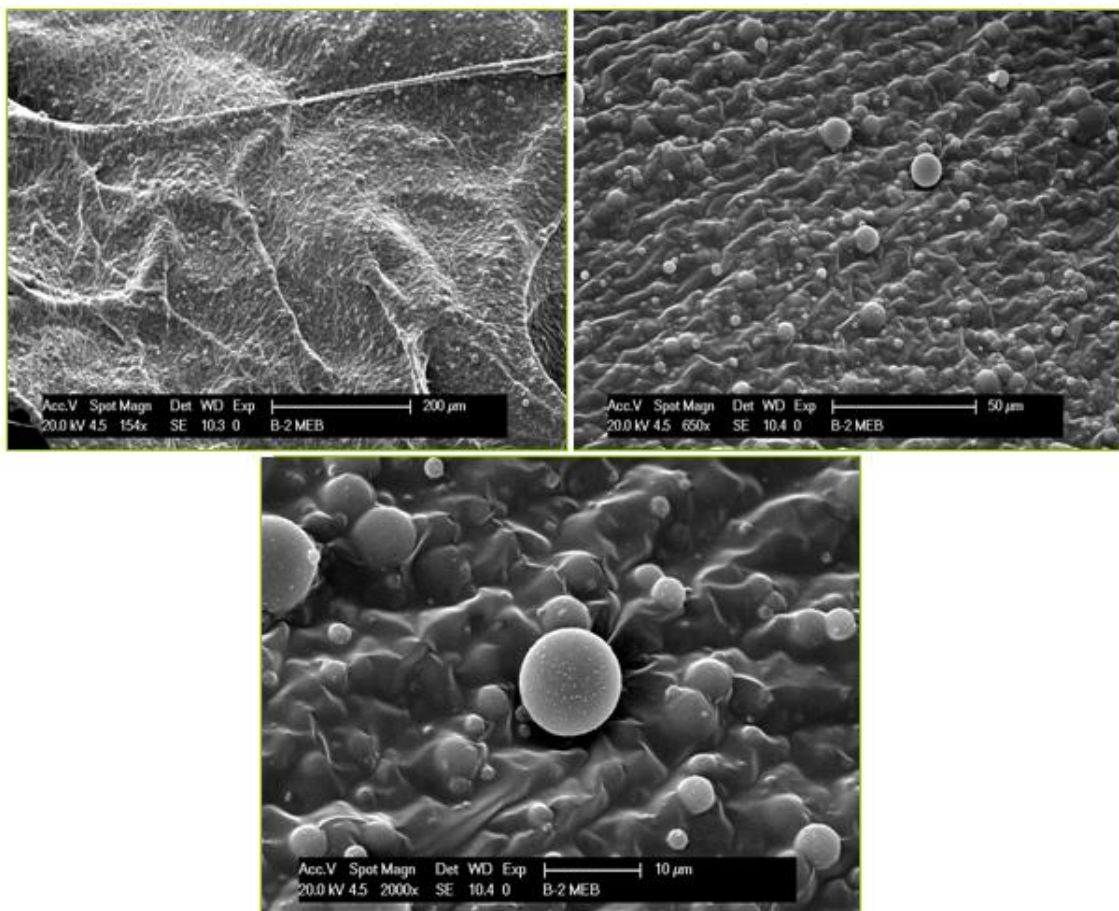


Figura 52. Micrográfica de gel sintetizado con 0,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

Al incorporar 0,5% de ácido cítrico al sistema gelificante, se obtuvo ciertas modificaciones en la morfología de estos geles de poliacrilamida. En primera instancia la estructura del gel es menos rugosa con respecto al gel que no contenía ácido cítrico. Las protuberancias en forma de esferas se transformaron en estructuras perfectamente esféricas, esto se le atribuye a que posiblemente el polímero actúa como un agente tensioactivo, formando microgotas que favorecen el proceso de polimerización para la formación de las resinas fenólicas.

Seguidamente se analizó las muestras con 1% y 1,5% de AC. Los resultados obtenidos se muestran en la (figura 53 y 54):

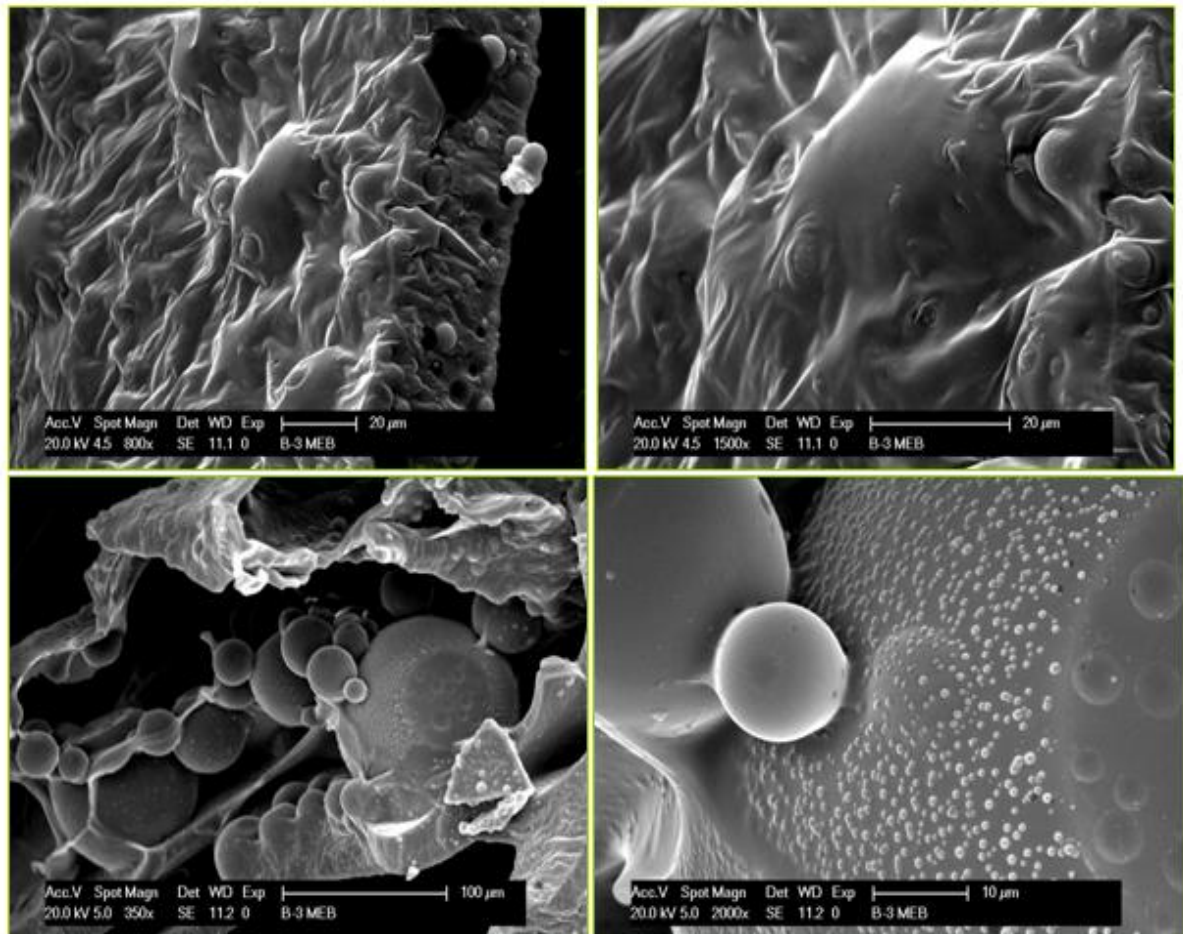


Figura 53. Micrografía de un gel sintetizado con 1% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

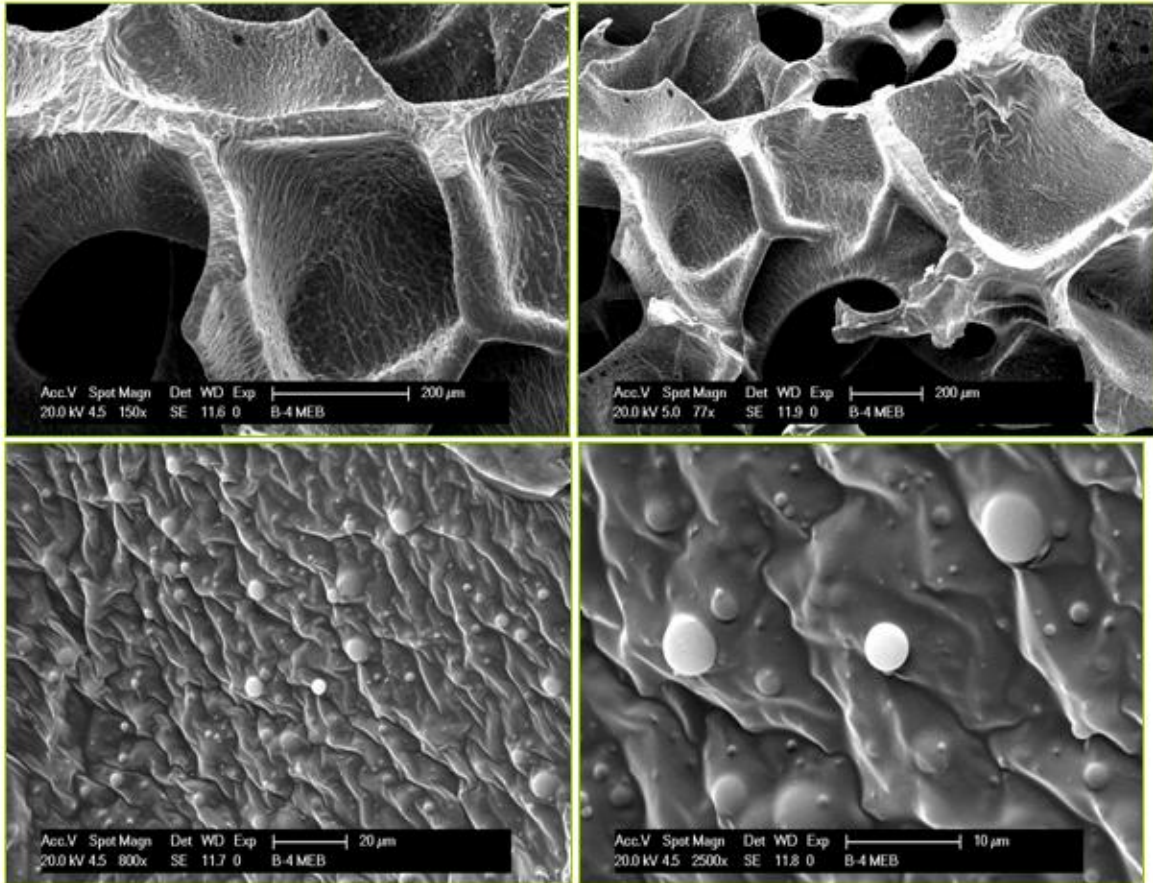


Figura 54. Micrografía de un gel sintetizado con 1,5% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

Como se puede observar al aumentar la concentración de ácido cítrico (1% y 1,5% de AC), la superficie de estos geles se modifica y la apariencia que presentan es de una superficie menos rugosa con respecto al gel con 0,5% de ácido cítrico. Con 1% de AC aun se siguen observando esferas perfectamente simétricas pero al pasar a una concentración de 1,5% de AC, las protuberancias esféricas pierden su simetría y son más achatadas, esto se debe a que posiblemente a medida que se incrementa la concentración de ácido cítrico, se pierde el efecto tensioactivo del polímero y por coalescencia se mezclan las microgotas formadas, generando que las resina que se obtiene en forma de esferas pierdan su simetría. .

En cuanto a las muestras con 2% y 3% de ácido cítrico nuevamente se observaron variaciones en la morfología de los geles sintetizados con 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

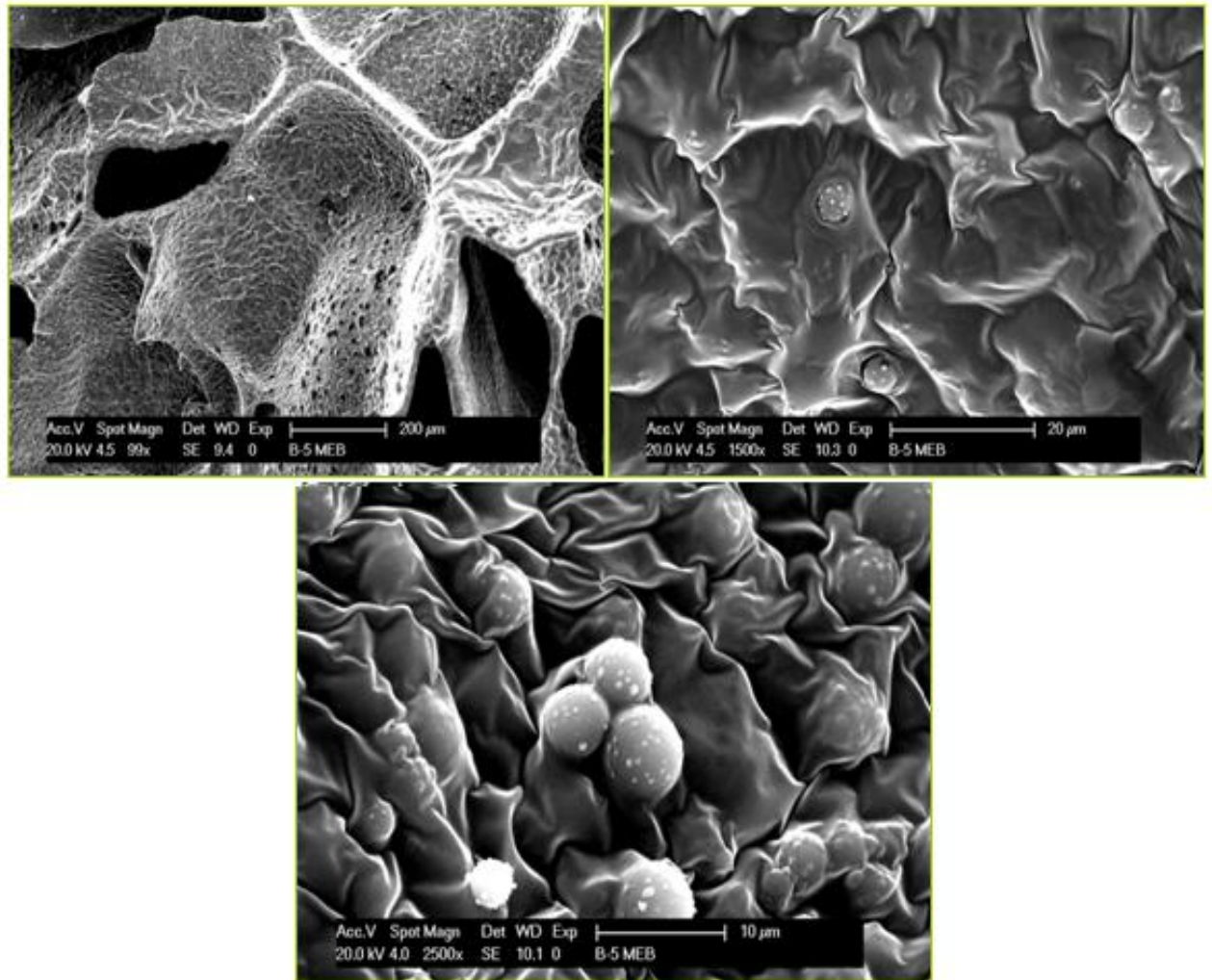


Figura 55. Micrografía de un gel sintetizado con 2% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

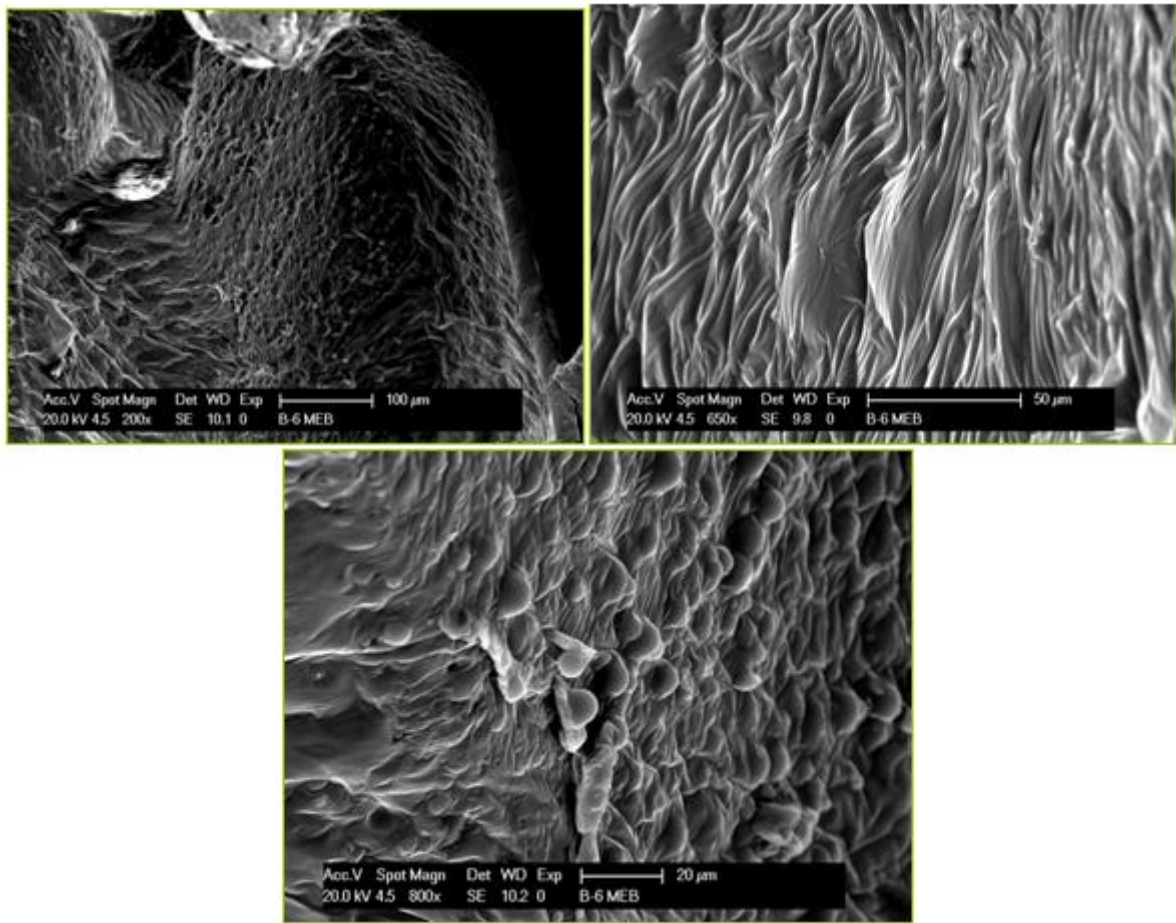


Figura 56. Micrografía de un gel sintetizado con 3% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

Nuevamente se sigue observando una pérdida de rugosidad en la superficie de los geles a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico, las protuberancias en forma esférica a medida que aumenta el porcentaje de AC en el sistema se hacen más achatadas (menos esféricas).

Es importante destacar que a estas esferas de resinas se les realizó un estudio de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX), para determinar si existían diferencias en cuanto a su composición al agregar ácido cítrico. Los resultados indican que en las muestras que no contenía ácido cítrico, la composición de las esferas de resina son carbono y oxígeno, esto era lo esperado, ya que dicha resina se forma a partir

del fenol y formaldehído. En cuanto a la muestra que contenía 4% de AC, el análisis de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX) determinó que la composición de estas resinas en forma de esfera era carbono, oxígeno y potasio. Esto se debe a que al incorporar ácido cítrico al sistema gelificante, éste queda ocluido sobre la superficie de las esferas de resina fenólicas que se forman y por ello ahora aparece un pico de potasio (K) que corresponde a la sal de citrato. Los resultados de EDX pueden ser observados en las (figuras 57 y 58):

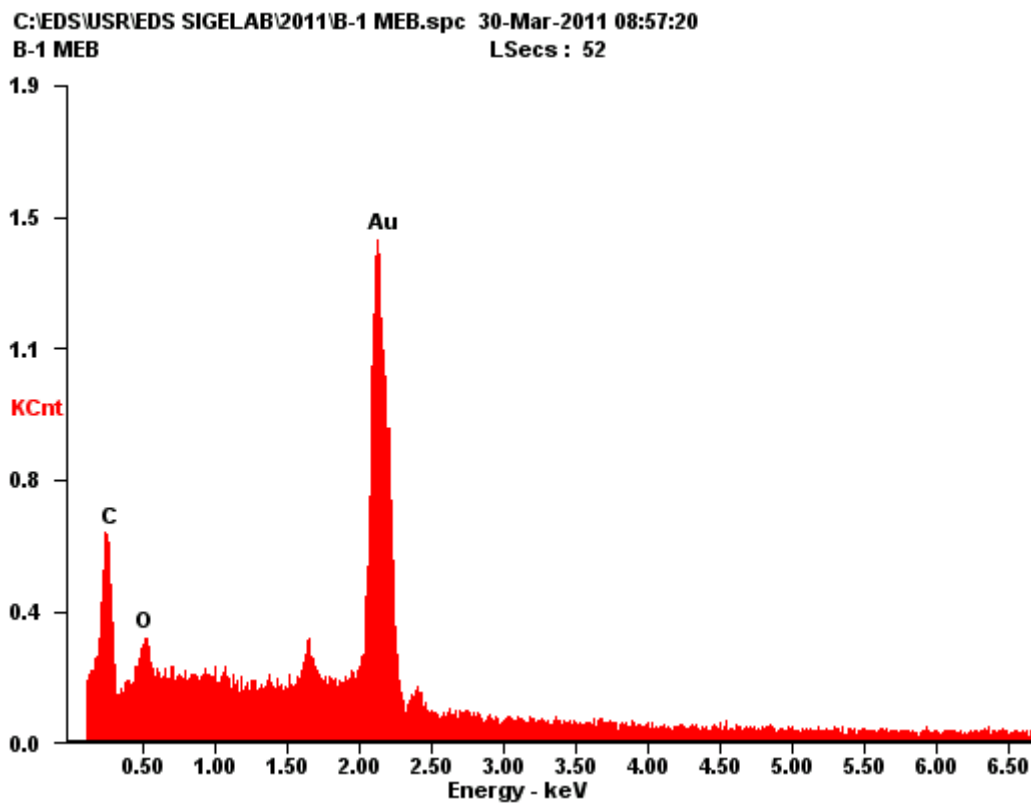


Figura 57. EDX de una muestra de gel con 0,5% de AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

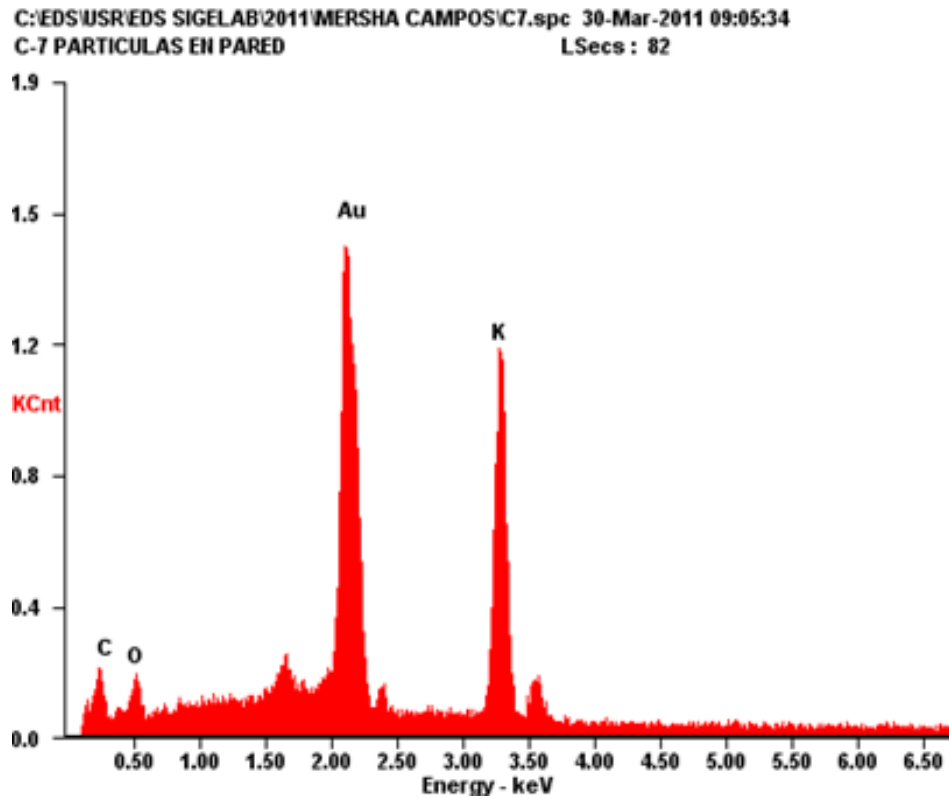


Figura 58. Gráfica de EDX de una muestra de gel con 4% de AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8

Por último en las (figuras 59, 60 y 61), se muestran los resultados de microscopía obtenido para las muestras con 4% de AC a pH (7, 8 y 9):

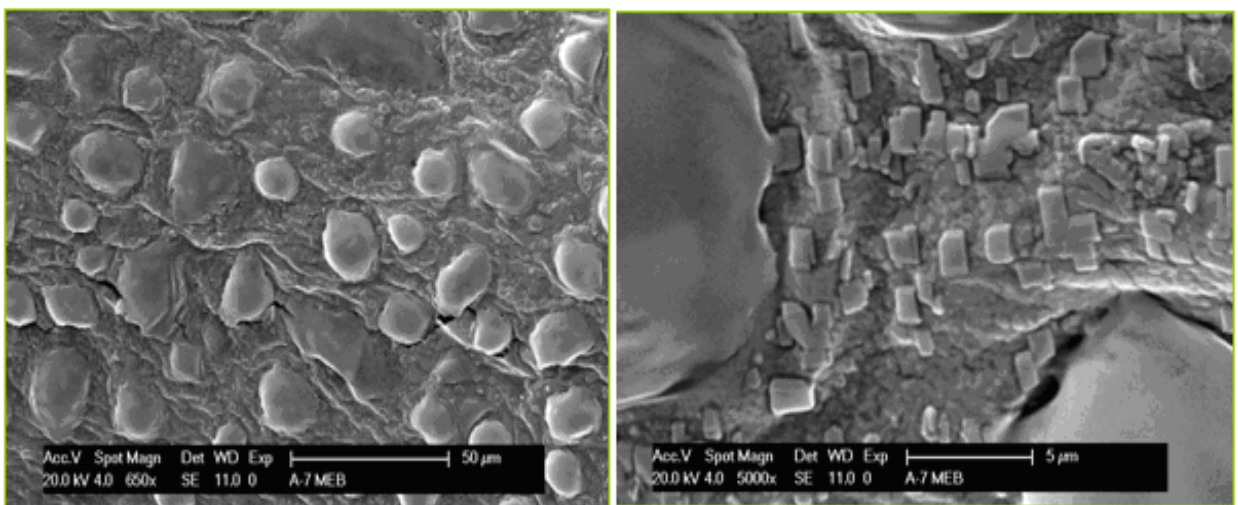


Figura 59. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 7.

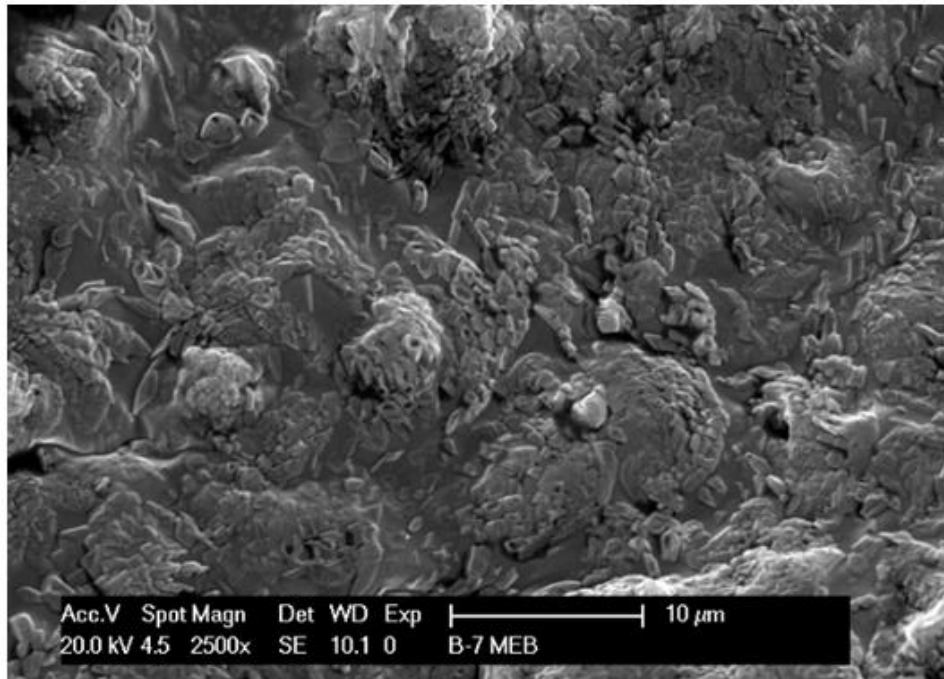


Figura 60. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 8.

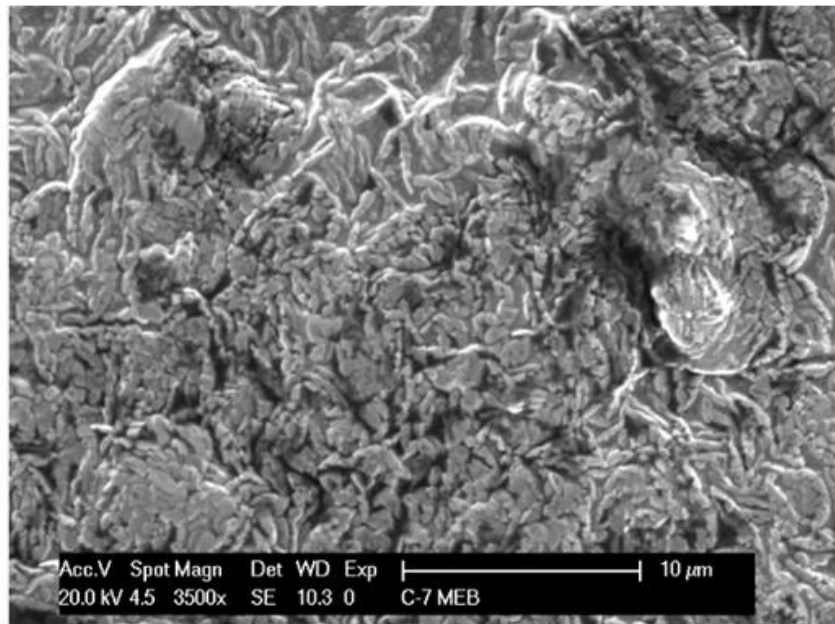


Figura 61. Micrografía de un gel sintetizado con 4% AC, 2% de polímero y 20% de entrecruzador a pH 9.

Estas imágenes muestran que al incorporar 4% de AC en los sistemas gelificantes a pH 7, 8 y 9, parte de este aditivo queda depositado sobre la superficie del gel formando cristales cúbicos, aparte de estos cristales cúbicos también se observan abultamientos circulares los cuales también están compuestos de citrato. Posiblemente estos abultamientos circulares se forman por la interacción de los grupos ionizables de la superficie del gel con el citrato formando aglomerados de citrato, una vez que estos puntos de interacción gel-citrato son ocupados por cierta concentración de la sal del ácido cítrico, el resto de citrato que se encuentra en exceso solo queda dispuesto sobre la superficie del gel formando cristales cúbicos. Con estos resultados se puede decir que el ácido cítrico junto con la red polimérica (gel), son una especie de material compuesto, donde la superficie del gel esta compuestas por aglomerados de citrato. Los materiales compuestos se caracterizan por tener ciertas propiedades que no muestran sus componentes por sí solo. En el caso de los geles un material compuesto puede ser considerado como un gel híbrido. Los geles híbridos se caracterizan porque sus propiedades son mejoradas con respecto a los componentes que lo conforman por separado, ya que muestran algunas propiedades únicas que no pueden ser obtenidos a partir de los componentes del gel de forma individual ^[32]. Esto se traduce en cambios en la estabilidad térmica o propiedades mecánicas haciendo que los geles sean más rígidos o más flexibles.

Por otro lado se realizó un estudio de microscopía electrónica de transmisión a las resinas fenólicas que se forman como producto colateral en la obtención de los geles de poliacrilamida. Estas resinas corresponden a dos muestras, una sin ácido cítrico y otra con 4% de AC. Los resultados obtenidos se muestran en la (figura 62):

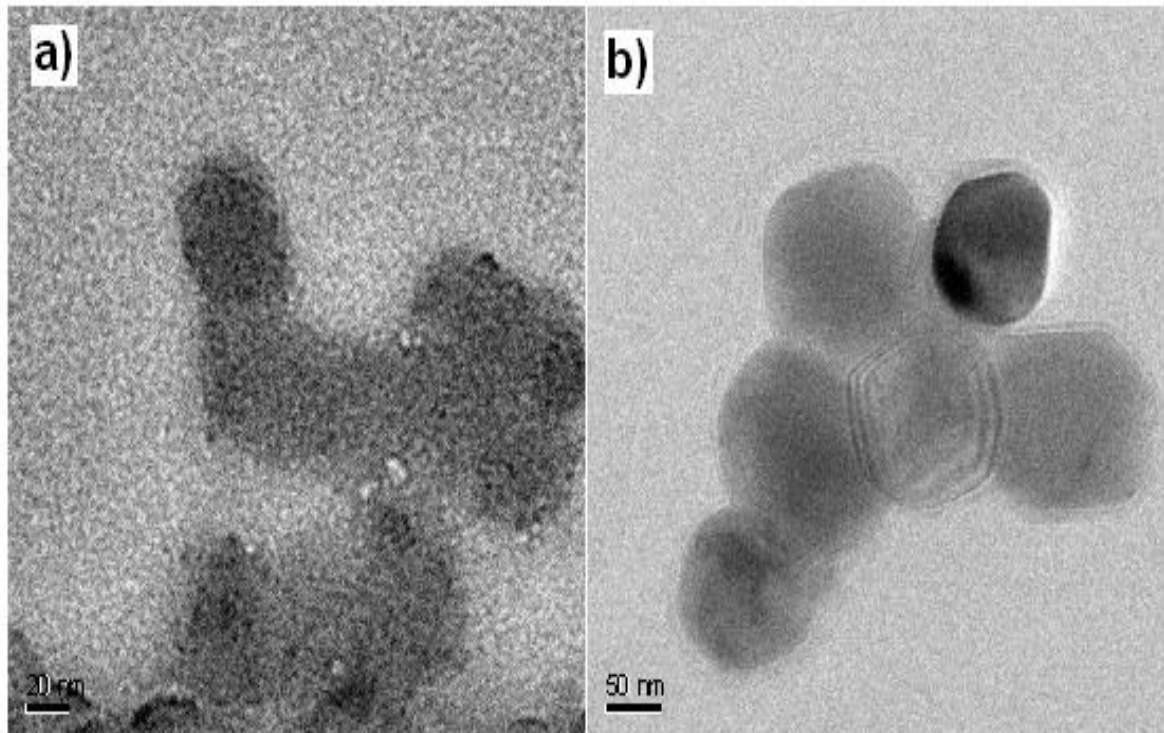


Figura 62. Micrografía de MET, para muestras de resinas fenol-formaldehído: a) Sin AC y b) Con 4% de AC

Como se puede observar la muestra de resina sin ácido cítrico no posee cristalinidad, es decir es una estructura completamente amorfa luego al incorporar ácido cítrico se observa la formación de estructuras circulares, las cual se le atribuye a la formación de aglomerados de citrato, responsables de la cristalinidad que presentó la resina con 4% de AC. Esta cristalinidad se ve claramente evidenciada en la (figura 63), donde se presenta una micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de una muestra con ácido cítrico:

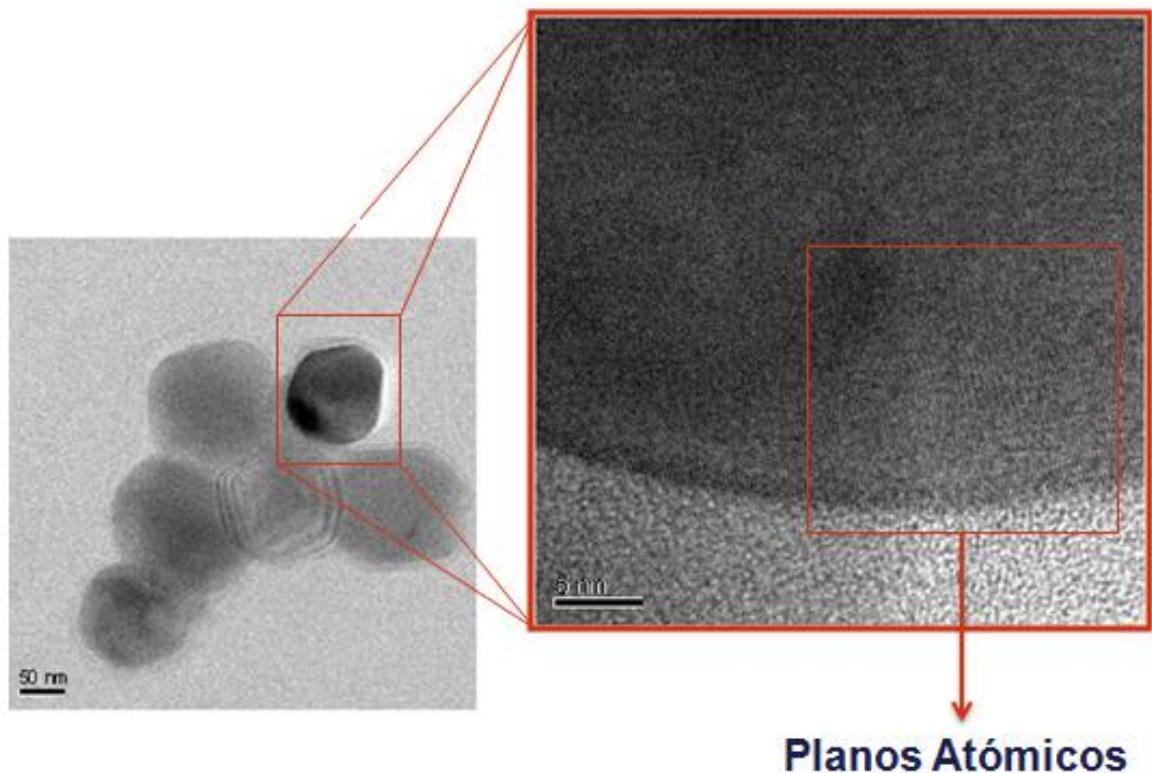


Figura 63. Micrografía de MET, de una resina fenol-formaldehído con 4% de AC.

En esta figura se observa claramente la cristalinidad de la muestra con ácido cítrico, detallando en la zona oscura de la imagen, líneas perpendiculares a la microescala de 5nm. Estas líneas perpendiculares, corresponden a la distancia entre los planos atómicos de la especie cristalina (citrato), cuyo valor está por debajo de los 5nm. Con estos resultados de microscopía electrónica de trasmisión, se determina que el ácido cítrico no solo queda adherido sobre la superficie del gel, sino que también parte de este se queda ocluido sobre la superficie de la resina fenólica que se forma como producto colateral en la obtención de los geles. La formación de aglomerados de citrato le proporciona cierta cristalinidad a la estructura amorfa de la resina fenólica que se obtiene durante el proceso de obtención de los geles de poliacrilamida.

6.7. Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA):

Se realizó un Análisis Termogravimétrico (TGA) para algunas de las muestras de geles sintetizados a pH 8, para estudiar como varía la estabilidad térmica de dichos geles al incorporar ciertas cantidades de ácido cítrico. En la (figura 64) se muestran los resultados obtenidos:

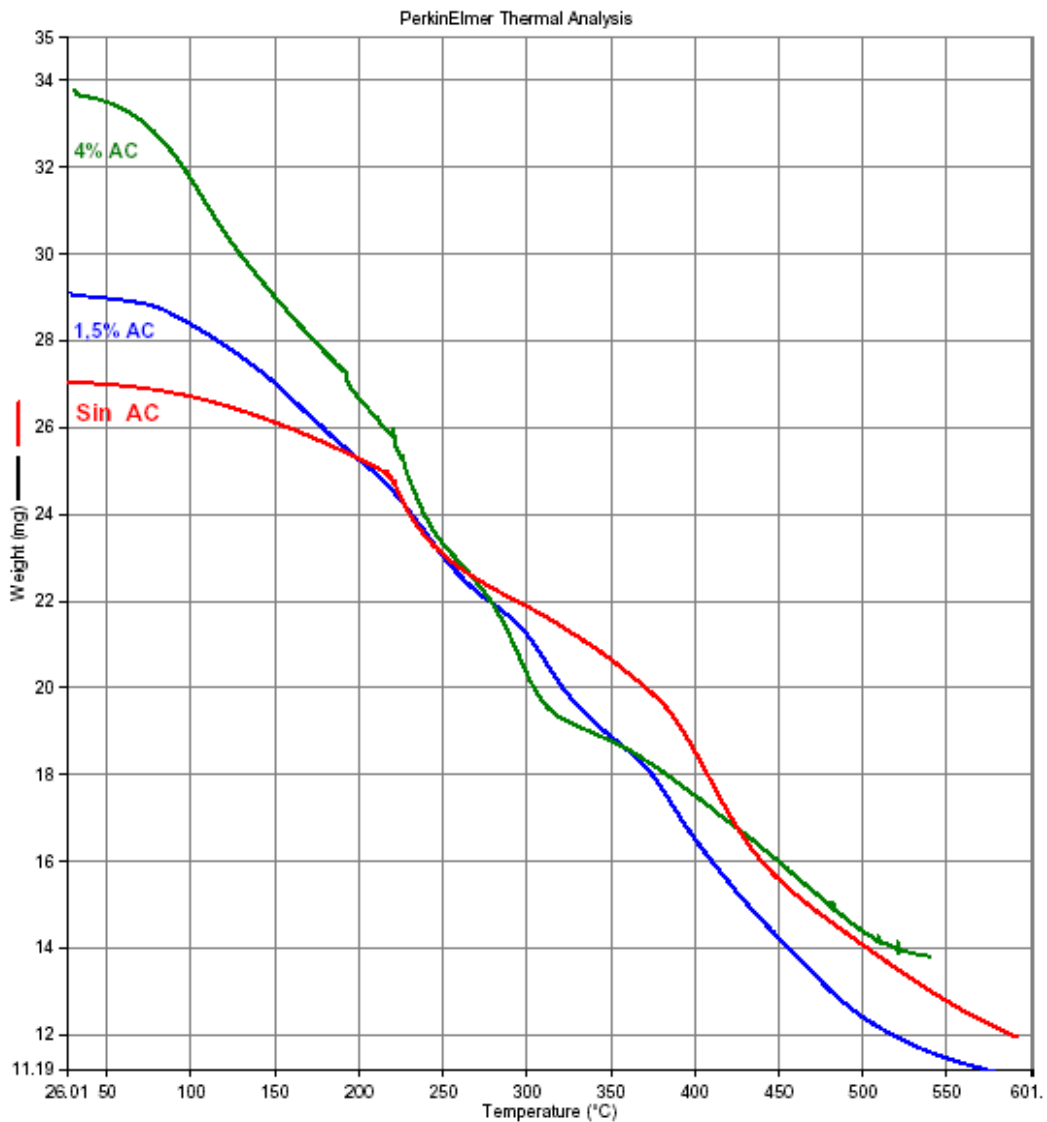


Figura 64. Gráfica del análisis termogravimétrico de geles sintetizados a pH 8 con 2% de polímero, 20% de entrecruzador con diferentes concentraciones de ácido cítrico.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 64, las pendientes de las curvas no difieren significativamente a medida que se pierde masa por el incremento de la temperatura. La pérdida de masa en el rango de 26°C a 100°C, puede atribuirse a pérdida de agua. Esta agua posiblemente estaba presente en los xerogel como hidrato de la sal de citrato. En el apéndice (Anexos 4, 5 y 6) se puede observar algunas gráficas adicionales, las cuales presentan una inflexión en las curvas de TGA en el rango de 200°C a 300°C, esta inflexión corresponde a la pérdida de masa producto de la descomposición del citrato de potasio a 230°C, seguido de una evaporación del producto resultante de la descomposición, es por ello que se observó una pérdida de masa en este rango de temperatura.

Debido a que los geles fueron preparados a 80°C, es de especial interés estudiar como varia la estabilidad térmica de estos sistemas a dicho valor de temperatura, a medida que se incorpora ácido cítrico. En la tabla 8 se muestran los valores de masa perdida a 80 °C:

Tabla 8. Determinación de los porcentajes de masa perdida a 80 ° C por medio de análisis de Termogravimétrico (TGA)

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Masa inicial (mg)</i>	<i>Masa final a 80°C</i>	<i>% de masa perdida</i>
Sin AC	80	27,1	26,8	1,10
Con 1,5% AC	80	29,1	28,7	1,37
Con 4% AC	80	33,8	32,7	3,25

Los resultados indican que no existen variaciones significativas en cuanto a la pérdida de masa en los sistemas con o sin ácido cítrico. Esta diferencia de masa a 80°C se le atribuye a pérdida de agua presente en los sistemas en estudio. En general se puede decir que no existen diferencias significativas en cuanto a la estabilidad térmica de los geles de poliacrilamida con o sin ácido cítrico.

6.8. Evaluación de la influencia de la concentración de entrecruzador en la variación del módulo elástico.

Los resultados que muestran la variación del módulo elástico en función de la concentración de entrecruzador son presentados en la (figura 65):

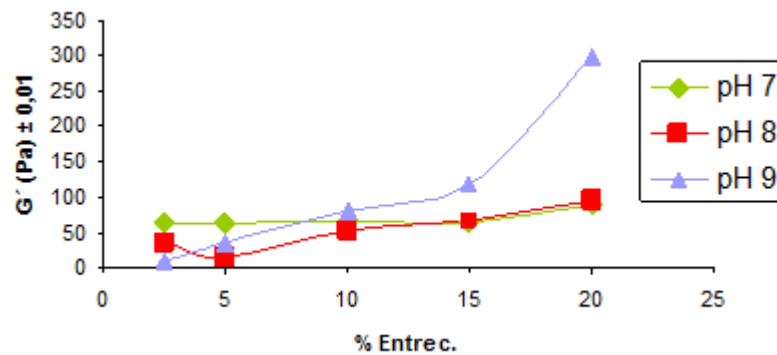


Figura 65. Gráfica de las variaciones del módulo elástico a medida que incrementa la concentración de entrecruzador (%Entrec.) a diferentes pH.

Como se puede observar a medida que incrementa la concentración de entrecruzador, incrementa el valor del módulo elástico en los sistemas. Esto se atribuye a que al incrementar la concentración de fenol y formaldehído, aumentan el número de colisiones efectivas que dan origen a las reacciones de condensación entre estas dos especies para formar compuestos hidroximetilfenólicos, al existir una mayor número de estas especies, incrementa el grado de entrecruzamiento en el sistema por lo cual aumenta los valores de módulo elástico. La curva a pH 9 logra alcanzar elevados valores de G' con respecto a las curvas a pH 7 y 8 debido a que la reacción de entrecruzamiento se ve catalizada por el pH, este al ser más alcalino favorece la formación de especies hidroximetilfenólicos, las cuales condensan

rápidamente con moléculas de polímero para formar una determinada red polimérica con un elevado grado de entrecruzamiento.

6.9. Evaluación de la influencia del ácido cítrico en la variación del módulo elástico G' de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 7, 8 y 9.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de la variación del módulo elástico en función del incremento de la concentración de ácido cítrico:

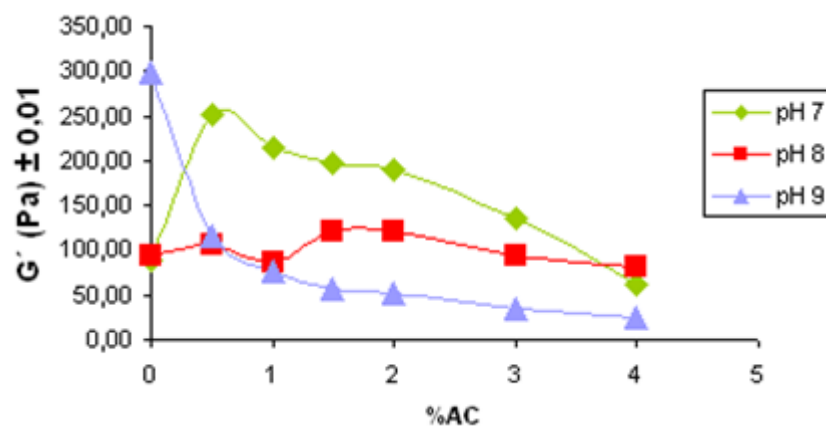


Figura 66. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 20% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.

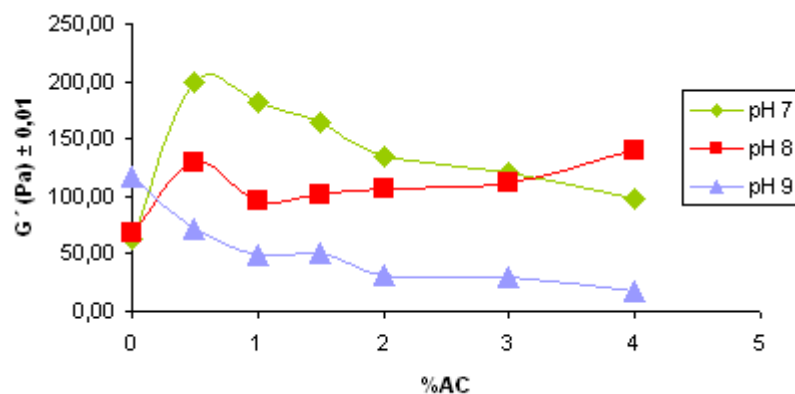


Figura 67. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 15% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.

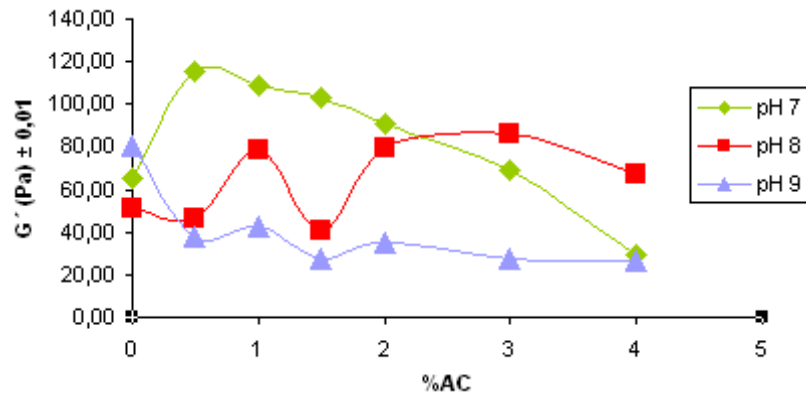


Figura 68. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 10% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.

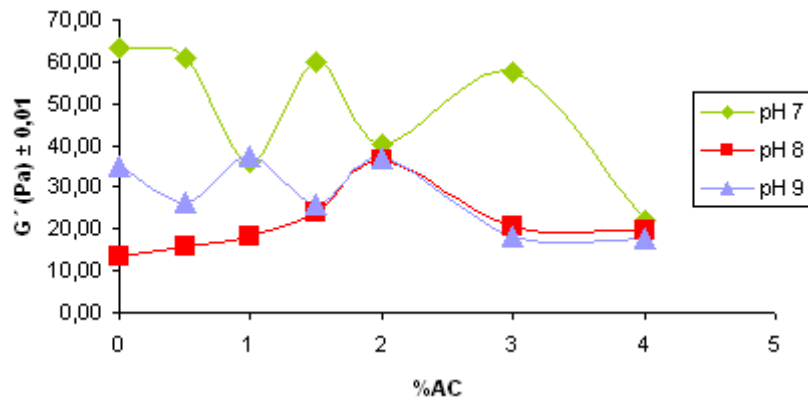


Figura 69. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 5% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.

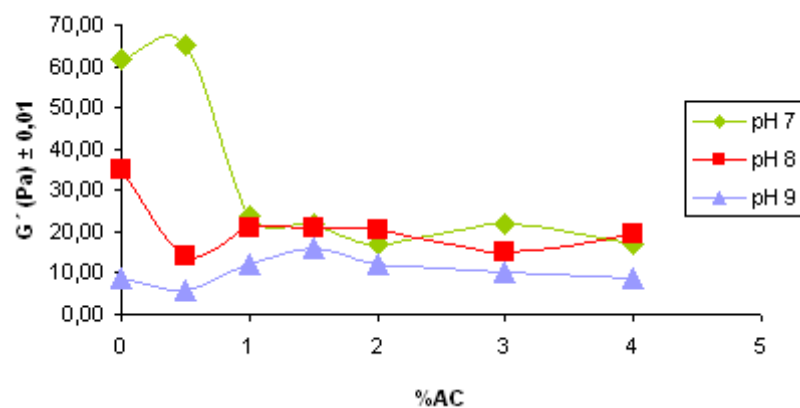


Figura 70. Gráfica de la medida del módulo de almacenamiento (G') de geles con 2% de polímero y 2,5% Entrecruzador (Entrec.) a diferentes pH.

En general se observa que a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico, el módulo elástico (G') decrece. Esta tendencia está claramente definida en los geles sintetizados a pH 7 y 9 pero en los geles a pH 8 el comportamiento de la variación del módulo elástico a medida que se incorpora ácido cítrico no está bien definido, es un comportamiento al azar. Los cambios en el módulo elástico se le puede atribuir a diversos factores, en primera instancia dichas variaciones se le atribuyen a la heterogeneidad de los geles por lo que dependiendo de la zona a la cual se le realizó el ensayo reológicos, se obtendrán diversos valores del módulo elástico. En segundo lugar es posible que durante el proceso de formación del gel la mezcla de entrecruzador estuvo comprometida hacia la formación del gel o de la resina fenol-formaldehído. A medida que incrementa la concentración de ácido cítrico en el sistema gelificante, se favorece la precipitación de esta resina debido a un efecto de coalescencia y en consecuencia disminuye la cantidad de entrecruzador que permite formar la red polimérica (gel) , esto trae consigo una disminución la grado de entrecruzamiento por lo que disminuyen los valores de módulo elástico. Por último estas variaciones del módulo elástico puede atribuirse a la interacción de ácido cítrico (citrato) con la superficie del gel, dichas interacciones hacen que los geles sean más elásticos a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico. Es importante destacar que con 4% de AC, las variaciones en el módulo elástico son casi constantes en comparación a las muestras con un menor porcentaje de ácido cítrico, esto puede ser explicado por medio de los resultados obtenidos de microscopía que dan indicio que con 4% de AC, la superficie del gel solo interacciona con parte del citrato formado y el resto del mismo queda dispuesto sobre esta superficie formando cristales perfectamente cúbicos. Es posible que dicha cantidad de citrato no presenta una interacción de adherencia con el gel, ya que las zonas sobre la superficie del mismo que hacen posible dicha interacción están ocupadas por una cierta cantidad de citrato menor a 4%, es por ello que no se generan variaciones significativas en el módulo elástico (G').

El comportamiento al azar del módulo elástico (G') de los geles sintetizados a pH 8 se puede atribuir a que los geles no habían alcanzado una consistencia máxima en

el momento que fueron bajados de la estufa lo que trajo como consecuencia que los valores de los módulos elásticos no presentaran una tendencia definida.

6.10. Estudió del grado de hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) en agua desionizada a pH 8.

Los resultados obtenidos del estudio del grado de hinchamiento de los geles de (HPAM/MFF/AC) en agua desionizada a pH 8 se muestran en la (figura 71):

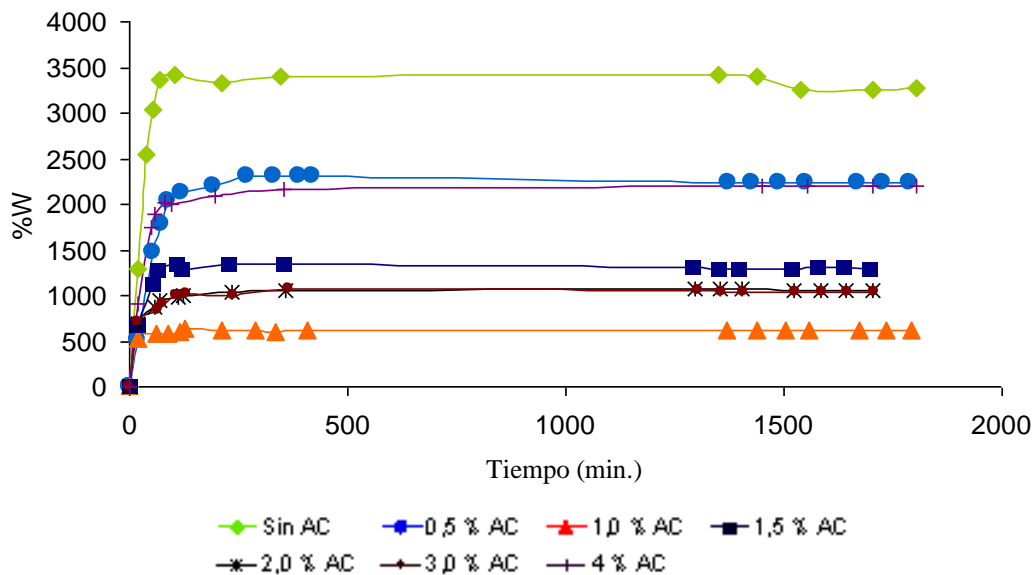


Figura 71. Gráfica de las isotermas de Hinchamiento de geles con 2% de polímero, 20% de entrecruzador (Entrec.) en función de la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua desionizada.

El grado de hinchamiento es una medida del contenido de disolvente que un gel puede absorber en el equilibrio. Se ha reportado que este se ve afectado por la composición química del gel, su grado de entrecruzamiento y la cantidad de grupos ionizables presentes en la superficie del gel ^[33]. En esta investigación se estudió el grado de hinchamiento de algunos de los geles sintetizados a pH 8, empleando agua desionizada. Este hinchamiento por entrada de disolvente en la matriz alcanza un grado máximo, ya que la estructura covalente en estudio no puede hincharse

infinitamente, teniendo en cuenta que en ese instante la velocidad de difusión del disolventes al polímero es igual a la velocidad de difusión del disolvente dentro del polímero al medio ^[34].

Los resultados muestran que en todos los casos el hinchamiento máximo se alcanzo aproximadamente en menos de 3 horas de iniciado el estudio. Este rápido hinchamiento se debe a que estos geles pueden presentar poros de gran tamaño como lo indican los resultados de microscopía por lo que se facilita el proceso de difusión en los geles, teniendo estos la capacidad de absorben considerables cantidades de agua en cortos periodos de tiempo ^[35]. Esta elevada capacidad de hinchamiento de los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído puede visualizar en la (figura 72):

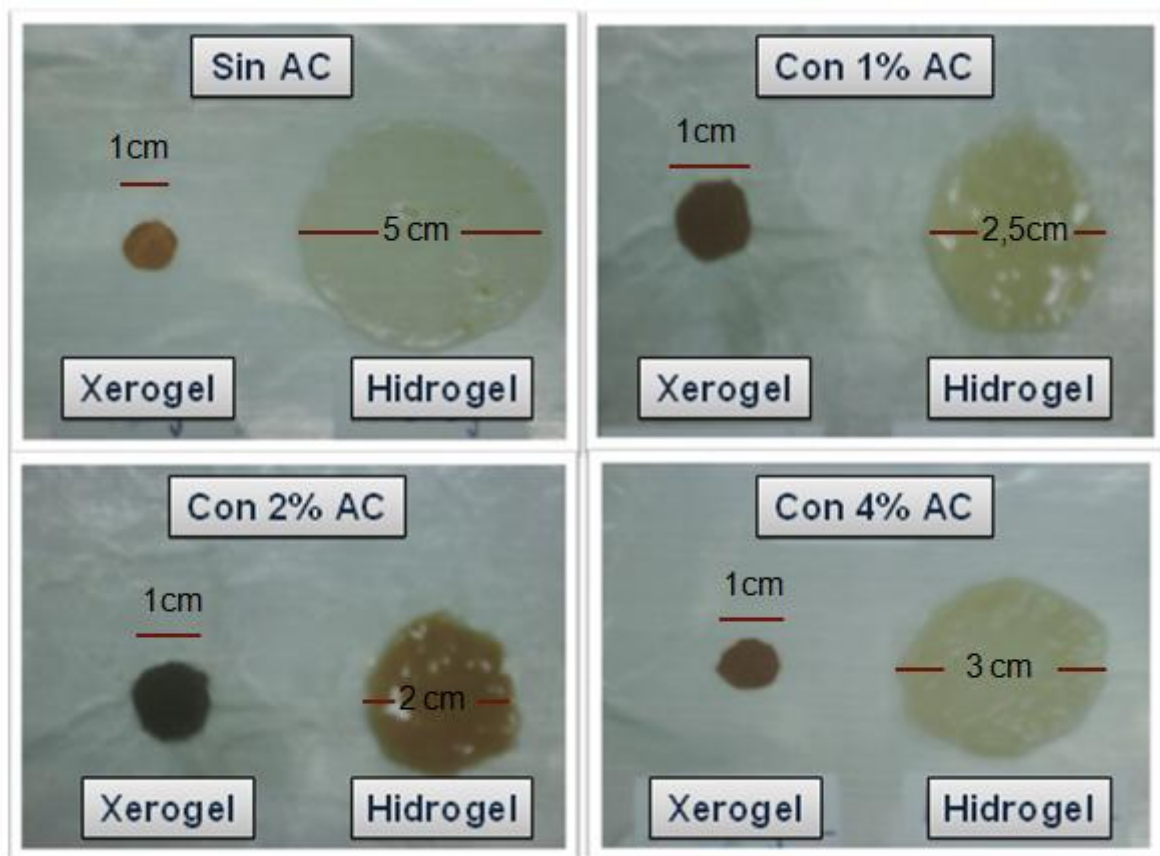


Figura 72. Xerogeles y hidrogeles de algunas muestras.

Los hinchamientos máximos obtenidos logran oscilar entre 3269% y 1034%. La muestra que obtuvo un mayor hinchamiento fue la que no contenía ácido cítrico, el

valor de hinchamiento alcanzado fue de 3269%, luego a medida que incrementaba la concentración de ácido cítrico en general disminuyó el grado de hinchamiento de los geles obtenidos excepto en la muestra que contenía 4% de ácido cítrico como se muestra en la (Figura 73):

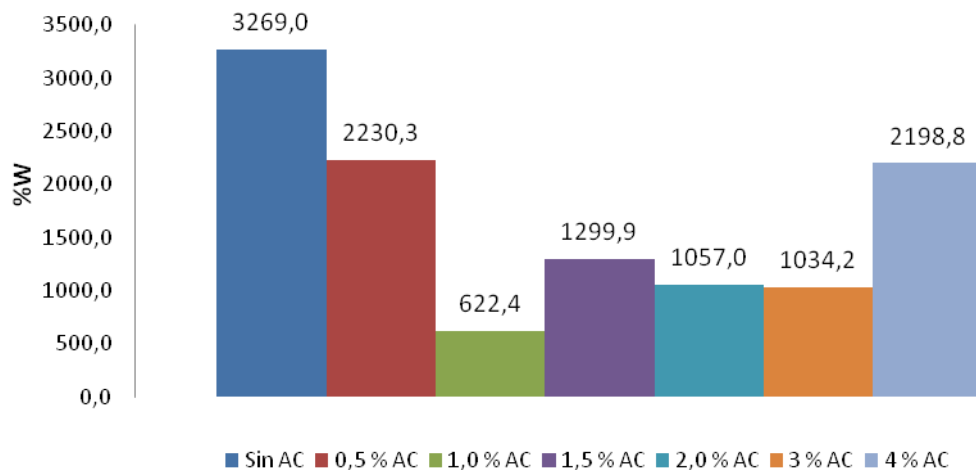


Figura 73. Gráfico comparativo de los porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua desionizada.

Según los resultados de microscopía a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico disminuye la rugosidad de la superficie de los geles, esta pérdida de rugosidad puede estar relacionado con la pérdida de capacidad de hinchamiento de los geles a medida que incrementaba la concentración de ácido cítrico, ya que puede estar relacionado con la pérdida de grupos ionizables o hidrófilo en la superficie del gel. Por los resultados de infrarrojo se conoce que los grupos ionizables corresponden a los de iones carboxilatos provenientes del polímero parcialmente hidrolizado y del citrato que se forma en el medio además de los grupos hidrófilo corresponden a los grupos NH₂ y OH. La pérdida de estos grupos trae como consecuencia la disminución del número de interacciones de estos con el disolvente por lo que disminuye el grado de hinchamiento. Posiblemente al agregar 4% de AC,

como lo muestran los resultados de microscopía solo parte de este reactivo interacciona con la superficie del gel y el resto solo queda dispuesto sobre el gel, esta cantidad de citrato está disponible para interaccionar con el disolvente incrementando el grado de hinchamiento en los geles con 4% de ácido cítrico.

En algunas investigaciones se han obtenido tales resultados, es decir que el grado de hinchamiento de un determinado sistema disminuya a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico entre esas investigaciones se tiene un estudio dirigido por Rui Shi y colaboradores (2008) ^[36], en este trabajo se estudió el efecto del ácido cítrico en las propiedades mecánicas, de hinchamiento y térmicas de películas elásticas de alcohol polivinílico, encontrando que el grado de hinchamiento de las películas disminuía a medida que incrementaba la concentración de ácido cítrico, según esta publicación esto se debe a que el ácido cítrico formaba una película sobre la superficie del gel que generaba una menor interacción de este con el disolvente y en consecuencia el grado de hinchamiento disminuye.

Una segunda hipótesis está asociada a la fuerza iónica del medio de hinchamiento; durante el proceso de hinchamiento, a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico existe un equilibrio dinámico para equilibrar los potenciales químicos desde el interior del gel hacia el disolvente. Este al ser agua desionizada tiene un menor potencial químico con respecto al disolvente que ocupa los poros del gel. Para alcanzar dicho equilibrio el gel libera parte del disolvente que se encuentra en su interior por lo que se observa una disminución en el porcentaje de hinchamiento de los geles a medida que se incrementa la concentración de ácido cítrico. Con 4% de AC, se logra equilibrar el potencial químico desde el interior hacia el exterior del gel con el ácido cítrico que queda dispuesto sobre la superficie del gel en forma de cristales cúbicos, por lo que se libera menos disolvente por parte del gel y en consecuencia se observa un incremento en el grado de hinchamiento.

En la (Figura 74) se muestra el grado de hinchamiento de los geles hinchados con agua de desionizada:

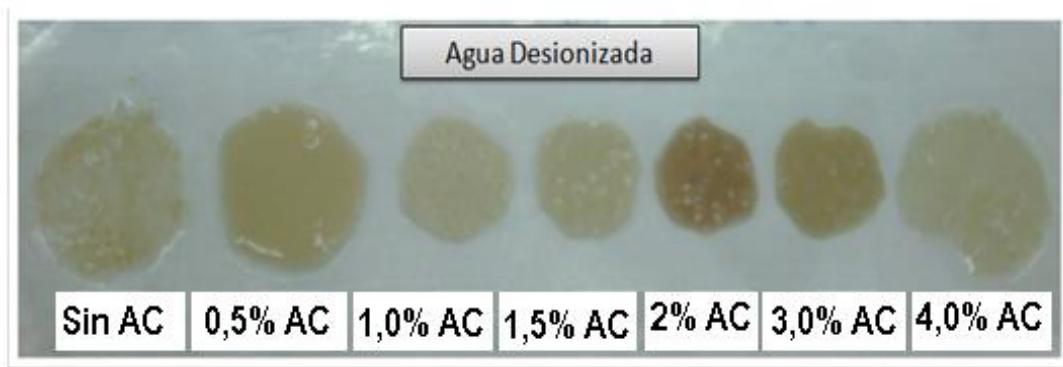


Figura 74. Grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 8 en agua desionizada.

6.11. Estudio del grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) en agua de Intequim a pH 8.

Los resultados obtenidos del grado de hinchamiento de algunos de los geles sintetizados con agua de Intequim se muestran en la (figura 75):

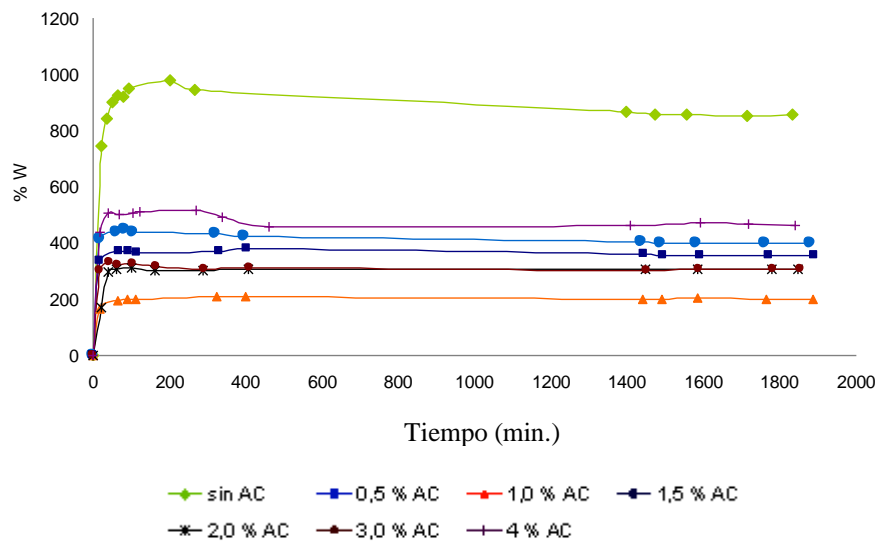


Figura 75. Gráfica del porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua de Intequim.

Estos resultados muestran como pueden modificarse las propiedades de hinchamiento de estos geles de poliacrilamida al ser hinchados con algún disolvente

que contenga cierta concentración de sales. Como se puede observar los geles siguen una misma tendencia en el comportamiento de hinchamiento en comparación con los geles hinchados con agua desionizada. Los valores de hinchamiento oscilan entre 859% y 305 %. Estos valores de hinchamiento se deben a que debido a la salinidad del agua con el cual se hincharon los geles disminuye el hinchamiento osmótico ya que los potenciales químicos se igualan rápidamente por la presencia de sales en el medio tanto en el exterior como en el interior del gel, es por ello que se observan valores de hinchamiento menores a los obtenidos para los geles hinchados con agua desionizada. La tendencia de hinchamiento para estos sistemas se muestra en la (figura 76):

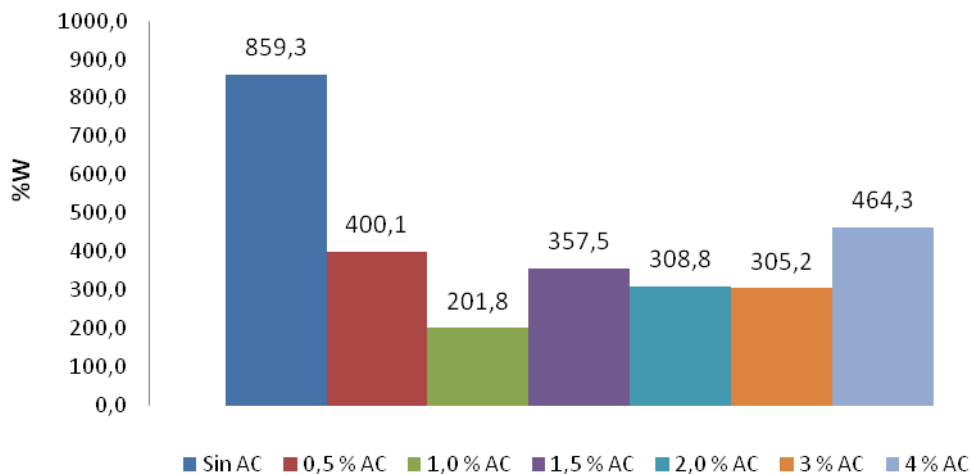


Figura 76. Gráfica comparativa de los porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de geles con 20% de entrecruzador (Entrec.) y 2 % de polímero variando la concentración de ácido cítrico (AC) a pH 8 en agua de Intequim.

También es posible que los grupos iónicos del gel hayan formaron enlaces iónicos con los iones polivalentes presentes en el disolvente, esto trae como consecuencia que dichos grupos interaccionen menos con el disolvente y en consecuencia el gel se hinche menos.

En la (Figura 77) se muestra el grado de hinchamiento de los geles hinchados con agua de Intequim:

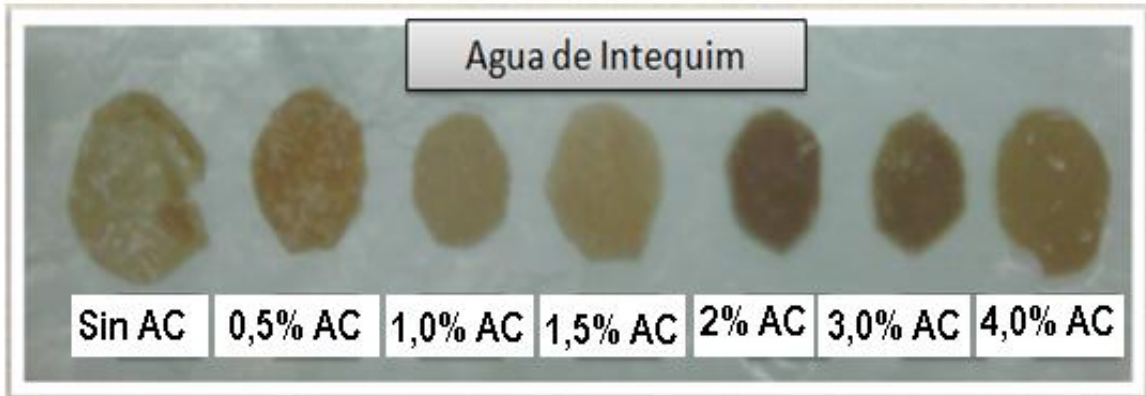


Figura 77. Grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 8 en agua de Intequim.

6.12. Estudio de la cinética de hinchamiento de los geles sintetizados a pH 8 empleando agua desionizada.

Una vez que se llevo a cabo el estudio del grado de hinchamiento, se procedió a estudiar cual podría ser la cinética de hinchamiento de alguno de los geles sintetizados, es por ello que según el método de Fick se grafico el $\ln(w_t/w_{max})$ en función de $\ln(t)$ como se muestra en la (Figura 78):

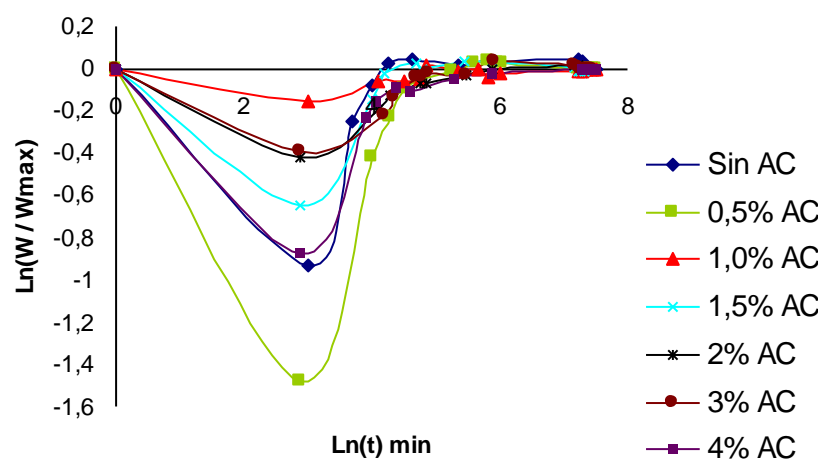


Figura 78. Cinética de hinchamiento método de Fick.

Como se puede observar las curvas de la gráfica no presentan una tendencia lineal, es decir que la cinética de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados no siguen un mecanismo de difusión fickiana ^[37], esto puede ser debido a que el grosor de los discos de gel no se mantuvo constante en el proceso de hinchamiento es por ello que no cumplen dicho mecanismos de difusión. Esto se debe a que la aplicación de la ley de Fick de la difusión, asume que los coeficientes de difusión del solvente que penetran en el material y el grosor de la película permanecen constantes durante todo el proceso de hinchamiento por ende el grosor del disco no permanece constante no se cumple dicha ley.

En vista de este resultado se procedió aplicar el método propuesto por Schott que sigue un mecanismo de difusión de segundo orden. Al aplicar el método que consiste en graficar t/w_t en función de t , las curvas de la gráfica obtenida presentaron una buena correlación lineal. Estos resultados pueden ser observados en la (figura 79):

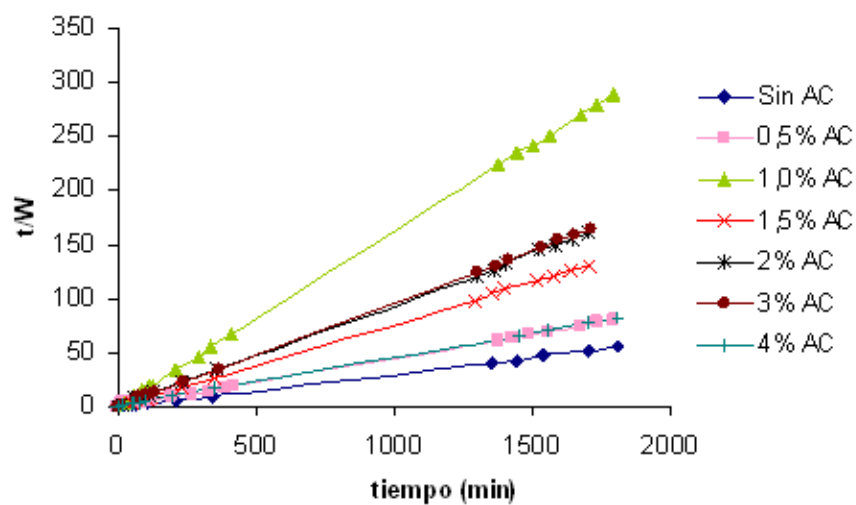


Figura 79. Cinética de hinchamiento método de Schott.

Luego a partir de la (Ec.7) con la pendiente y el punto de corte respectivamente se determino el grado de hinchamiento máximo y la constante de difusión de hinchamiento de los hidrogeles ^[37].

$$\text{Ec. [7]} \quad \frac{t}{W} = \frac{1}{W_{\infty}} t + \frac{1}{k_W W_{\infty}^2}$$

En la tabla 9 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de K , W_{∞} y G' para más muestras con 2% de polímero, 20% de entrecruzador y diferentes concentraciones de ácido cítrico:

Tabla 9 Resultados del grado de hinchamiento máximo, constantes de difusión para los geles y módulo de almacenamiento

<i>Muestra</i>	W_{∞} (graf)	W_{∞} (Ec.1)	$K_{25^{\circ}\text{C}}$
Sin AC	33,11	32,69	0,0116
Con 0,5% AC	22,42	22,30	0,0050
Con 1,0% AC	6,22	6,22	0,0429
Con 1,5% AC	13,05	13,00	0,0873
Con 2,0% AC	10,67	10,57	0,0118
Con 3,0% AC	10,44	10,34	0,0178
Con 4,0% AC	22,12	21,99	0,0042

Las tres últimas columnas de la tabla 9 muestran los resultados obtenidos a partir de la ecuación 6 en la predicción del hinchamiento máximo y el hinchamiento experimental obteniéndose una buena coincidencia de los valores obtenidos con los predichos. En cuanto a las constantes de velocidad de difusión del hinchamiento se puede observar que las muestras que presentaron mayor hinchamiento obtuvieron los menores valores de constante de hinchamiento, lo que puede deberse a que estas muestras alcanzaron el hinchamiento máximo mucho más lento que las similares con las que se compara.

En la (figura 80) se muestra las variaciones de las constantes de difusión en función del incremento de la concentración de ácido cítrico:

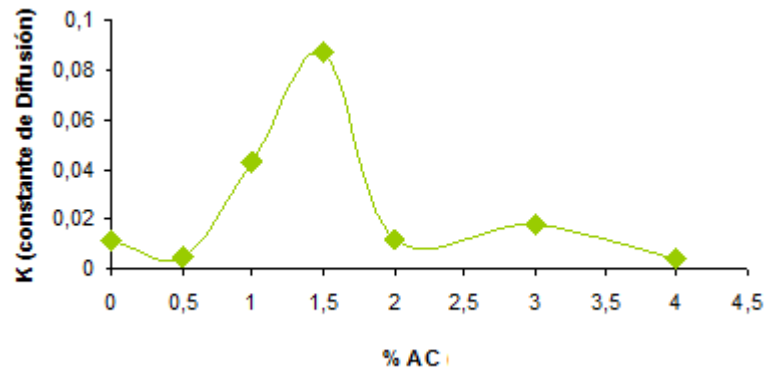


Figura 80. Gráfica de las constantes de difusión e función de la temperatura.

Como se puede observar los valores de las constantes de difusión son valores muy cercanos para la mayoría de las muestras, excepto para aquellas con 1% y 1,5% AC.

La muestra sin ácido cítrico puede ser considerado como un sistema aislado al resto de las muestras, ya que al no contener AC, su constante de difusión no ve afectada por la presencia de este aditivo y en consecuencia no se espera que el valor de constante de difusión para este sistema tenga una tendencia asociada al resto de las muestras. En cuanto a las muestras que contienen ácido cítrico, estas se pueden clasificar en dos sistemas, el primero corresponde a las muestras que contienen de 0,5% a 3% de ácido cítrico y el segundo sistema corresponde a la muestra con 4% de ácido cítrico. Para el primer sistema se observa que la muestra con un mayor grado de hinchamiento (muestra con 1,5% de AC) obtuvo el mayor valor de constante de difusión, en este caso no se cumple que la muestra con mayor hinchamiento presente el menor valor de la constante de difusión, esta capacidad de hinchamiento puede estar asociado al tamaño de los poros del gel posiblemente estos sean de gran tamaño por lo que facilita una rápida entrada de disolvente y a su vez un alto grado de hinchamiento. Del resto de las muestras si se cumple que las

que alcanzaron un mayor grado de hinchamiento presenten valores de las constantes de difusión más bajas. En cuanto al segundo sistema también se observó que esta presentó un elevado grado de hinchamiento y un valor bajo de constante de difusión. Con estos resultados se puede decir que en efecto existen diferencias en cuanto a la cinética de difusión de estos sistemas por lo que no siguen una tendencia definida en cuanto a los valores de las constantes de difusión.

6.13. Estudio del grado de Hinchamiento de geles de (HPAM/MFF/AC) con 4% de AC variando el pH.

La (figura 81) muestra los resultados obtenidos del estudio del grado de hinchamiento de geles sintetizados con 4% de AC a diferentes pH:

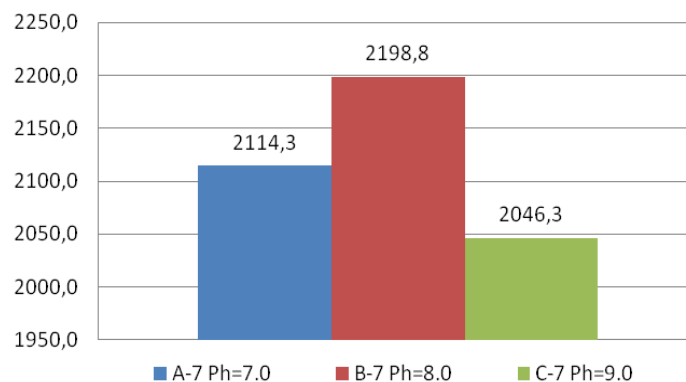


Figura 81. Grado de Hinchamiento de los geles con 4% de AC a pH 7, 8 y 9 en agua desionizada.

Como se puede observar los geles que alcanzaron un máximo hinchamiento fueron los sintetizados a pH 8 con un valor de 2198,8%, luego los geles a pH 7 con un porcentaje de hinchamiento de 2114,3% y por último los geles sintetizado a pH 9 los cuales alcanzaron el menor grado de hinchamiento cuyo valor corresponde a 2046,3%. En general los valores de porcentaje de hinchamiento no varían considerablemente al variar el pH, es decir que posiblemente no existan diferencias

significativas en cuanto al número de poros, grupos ionizables y hidrófilo presentes en dichos geles.

En cuanto a sus propiedades mecánicas y constantes de difusión en la tabla 10 se puede observar que existen ciertas diferencias:

Tabla 10. Valores de las constantes de difusión y módulo elástico de los geles con 4% de AC.

<i>Muestra</i>	<i>% Hinchamiento</i>	<i>G' _{25°C} (Pa)</i>	<i>K_{25°C}</i>
Con 4%AC pH=7	2114,3	60,77	0,0073
Con 4%AC pH=8	2198,8	80,77	0,0042
Con 4%AC pH=9	2043,3	24,03	0,0025

Como se puede observar el gel a pH 8 que presento el mayor grado de hinchamiento presenta el mayor valor de módulo elástico y un valor de constante de difusión intermedio con respecto a los geles a pH 7 y 9. El gel a pH 7 se sitúa en el segundo lugar en cuanto al grado de hinchamiento y al valor del módulo elástico presentando el menor valor de la constante de difusión. Por último el gel a pH 9 el cual alcanzo el menor valor de hinchamiento es el que presenta el menor valor de módulo elástico y el mayor valor de la constante de difusión.

7. CONCLUSIONES.

- ❖ El tiempo de gelificación para geles de poliacrilamida sintetizados a 80°C, disminuye a medida que incrementa la concentración de entrecruzador. Esta tendencia también se observa a medida que incrementa el pH en los sistemas gelificantes.
- ❖ Los tiempos de gelificación para geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído no varían significativamente a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico a diferentes valores de pH. A pH 7 se observa una disminución del tiempo de gelificación con respecto a la muestra que no contiene ácido cítrico, al incorporar 0,5% de este aditivo, pero luego a partir de 1% de AC los tiempos de gelificación son constantes a medida que incremento la concentración de ácido cítrico. En el caso de las muestras a pH 8 y 9 siempre se mantiene un tiempo de gelificación constante que incluye a la muestra sin ácido cítrico.
- ❖ En la obtención de los geles de poliacrilamida se forman resinas de fenol-formaldehído, las cuales son consideradas como productos colaterales de la obtención de los geles.
- ❖ La caracterización de geles por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) indica que el ácido cítrico se adhiere a la superficie de los geles de poliacrilamida formando aglomerados de citrato. Este sistema en conjunto puede ser considerado como un gel híbrido. Esto muestra que en concentraciones mayores a 0,5% de ácido cítrico, este no actúa como un agente entrecruzador en la obtención de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído.
- ❖ Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) demuestran que al incorporar ácido cítrico en obtención de geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído, se modifica la morfología de estos geles, ya que la

superficie de los mismos se hace menos rugosa a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico.

- ❖ Para cada una de las formulaciones estudiadas en la obtención de geles de poliacrilamida, se determinó que los módulos elásticos a pH 7 y 9, disminuye a medida que se incrementa la concentración de ácido cítrico para cada sistema gelificantes. También se observó que el módulo elástico de estos geles a pH 8, tiene un comportamiento al azar a medida que se incrementa la concentración de ácido cítrico para cada formulación.
- ❖ Los geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído con diferentes concentraciones de ácido cítrico, no presentan diferencias significativas en cuanto a su estabilidad térmica con respecto a los geles sintetizados sin ácido cítrico.
- ❖ El grado de hinchamiento de los geles de poliacrilamida, disminuye a medida que incrementa la concentración de ácido cítrico hasta un 3%, luego con 4% de AC vuelve a incrementar la capacidad de hinchamiento de estos geles.
- ❖ El grado de hinchamiento de los geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ácido cítrico, se ve afectado por la salinidad del medio donde se encuentra el gel, disminuyendo la capacidad de hinchamiento de estos geles en disolventes con diferentes concentraciones de iones.
- ❖ El proceso de hinchamiento de los geles de (HPAM/MFF/AC) a pH 8, obedecen a una cinética de difusión de segundo orden propuesta por Schott logrando predecir el grado de hinchamiento máximo y las constantes de difusión asociadas al proceso de hinchamiento de los geles sintetizados.

8. RECOMENDACIONES.

- ❖ Estudiar como puede verse afectado el grado de hinchamiento de los geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ciertas cantidades de ácido cítrico, al variar las concentraciones de iones como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} y HCO_3^- del disolvente con el que se llevaría a cabo el proceso de hinchamiento.
- ❖ Estudiar la cinética de gelificación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído a medida que se incorpora diferentes concentraciones de ácido cítrico en los sistemas gelificantes.
- ❖ Sintetizar geles de poliacrilamida, entrecruzados con fenol-formaldehído incorporando ciertas cantidades de ácido cítrico, empleando temperaturas de 90°C y 140°C , para determinar si estos geles pueden ser sintetizados en un amplio rango de temperatura.
- ❖ Sintetizar geles de poliacrilamida incorporando concentraciones inferiores a 0,5% de AC, con el fin de determinar si a concentraciones inferiores a 0,5% el ácido cítrico seguiría quedando adherido sobre la superficie del gel o en caso contrario actúa como agente entrecruzador.
- ❖ Estudiar la cinética de hinchamiento de los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol-formaldehído sintetizados a pH 7 y 9 variando la concentración de ácido cítrico.
- ❖ Estudiar el grado de hinchamiento de los geles de poliacrilamida con ciertas concentraciones de ácido cítrico, variando las concentraciones de entrecruzador.
- ❖ Estudiar las diferencias entre los mecanismos mediante los cuales se obtienen los geles de poliacrilamida con y sin ácido cítrico.

- ❖ Realizar pruebas de desplazamiento con geles de poliacrilamida incorporando ácido cítrico para estudiar la interacción del gel con el medio poroso y determinar que tan eficiente puede ser estos sistemas para el control de agua en pozos petrolíferos.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

[1] Odian, George. "Principles of polymerization". Wiley – Interscience. 4th Ed. 2004. Pág 1.

[2] Fernández Iraima. "Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera". PDVSA-INTEVEP.

[3] Mark, H y otros. "Encyclopedia of polymer Science and Engineering". Vol 17. Editorial John wiley and sous. New York, 1989. 758 - 768.

[4] Davidson, R.L . "Handbook of water soluble gums and resins". Edt. Mc Graw Hill 1980. Capítulo 16, 2 – 19.

[5] Menter, Paul. "Acrylamide Polymerization - A Practical Approach". Consultada el 07/2010. En: <http://www.biocompare.com/technicalarticle/1089/Acrylamide-Polymerization-%E2%80%94-A-Practical-Approach-from-Bio-Rad.html>

[6] Bolívar, Genaro. "Determinación de los módulos de almacenamiento y pérdida, su relación con estructuras y propiedades de geles de Poli(Acrilamida-co-ácido Acrílico) y Poli(Acrilamida-co-Ácido Itacónico) entrecruzados con N,N'-Metilenbisacrilato". Tesis de pre grado. Mérida, 2008. Pág. 9-11.

[7] BILLMEYER, Fred. "Ciencia de los polímeros". Editorial Reverte. 2da edición. 1975. 363-369, 375, 76 – 85, 187.

[8] Mendizábal, Eduardo. "Emulsiones y microemulsiones obtenidas mediante polimerización de monómeros y sus intereses en la vida diaria". Universidad de Guadalajara. México. Octubre, 2008. Pág. 1-7.

- [9] Bryant L, Bartosek Martin, Thomas P. "Laboratory evaluation of phenol – phormaldehyde / polymer gelants for high – temperature applications". Journal of petroleum Science and Engineering. Vol 17, 1997. 197 - 209.
- [10] Alonzo, María Virginia. "Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados". Tesis de Post-grado. Madrid, 2002. Pág.10-18.
- [11] Regalado, Alejandro y Noriega, Octavio. "Comportamiento reológico de un fluido". Ciencia y Mar. 2008, XII (36). Pág. 35-42.
- [12] Blanca, Rojas y Ramírez, Marvelis . "Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol 30, Issue 1. 2010. Pág. 28-39.
- [13] Hidrogeles. Consultado el 07/2010. En <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/hidrogeles.htm>
- [14] Rojas, Rosant. "Estudio de la influencia de geles de poliacrilamida en la disminución del porcentaje de fenoles en aguas de producción". Tesis de Pre grado. Mérida, 2009. Pág.21-23
- [15] Hernández, Rogel y Colaboradores. "Preparación de hidrogeles anfífilos sensibles a diferentes valores de PH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos". Journal of the Mexican Chemical Society. 2003. Vol.47. pag. 251-257.
- [16] Rojas de Gáscue, Blanca y colaboradores. "Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales". Revista Latinoamericana de metalurgia y materiales. 2010. Vol. 30(1) pág. 28-39

[17] Campos, Yaima; Preparación y caracterización de composites cargados con HAP; Trabajo de Diplomado, Ciudad de la Habana, Junio 2005. Universidad de la Habana. Pág. 12-14

[18] Mark Alger. "Polymer science dictionary". Editorial Chapman & Hall. London 1997. 201-202

[19] Regalado, Alejandro y Noriega, Octavio. "Comportamiento reológico de un fluido". Ciencia y Mar. 2008, XII (36). Pág. 35-42.

[20] Kakadjian, Sarkis y otros. "Metodología para evaluar fluidos de perforación viscoelásticos". PDVSA. Consultada el 08/2010. En:

<http://www.seflucempo.com/common/pdf/METODOLOGIAVISCO.pdf>

[21] Brito, Angelina. "Estudió de la influencia del porcentaje de Hidrólisis, pH, peso molecular y salinidad en el entrecruzamiento de poliacrilamida con fructosa". Tesis de Pre grado. Caracas, 2008.

[22] Mojon, Giuseppe. "Curso analítico de química". Barcelona. (1818) .Pág. 335

[23] Mohamed O, Abdalla y colaboradores. "Boron-modified phenolic resins for high performance applicatons". Polymer. Vol.44, 2003. Pág. 7353-7359

[24] Martín, Cristina. "Síntesis de polímeros organoborados retardantes a la llama". Tesis de Post grado. Tarragona, Octubre de 2005. Pág. 23-27.

[25] C.Martin, B.J. Hunt y otros. "Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers". Reactive & Funtional Polymers. Vol 66, 2006. Pag 1047-1054

[26] Reddy, Narendra y colaboradores. "Wet Cross-Linking Gliadin Fibers with Citric Acid and a Quantitative Relationship between cross-Linking Conditions and Mechanical Properties" .Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2009. vol.57 pag. 90-98.

[27] Reddy, Narendra." Citric acid cross-linking of starch films". Food Chemistry. Vol. 118. 2010. Pag 702-711.

[28] Moradi-Araghi y colaboradores. Crosslinked Swellable Polymer. Pub. N°: US2010/0234252 A1. Pub. Date: Sep. 16, 2010. Sheet 1 al 9.

[29] Oliva, Haydee y colaboradores."Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acril amida y ácido maleico". Revista Iberoamericana de Polímeros. 2010. Vol.11(1). Pág. 1-16.

[30] Pinzon, Nelson. "Modelamiento de hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles". Revista Iberoamericana. Vol 3 (2) . 2002. Pág. 38-54

[31] Gustavo, Nelson. "Fabricación de carbones poliméricos para aplicación en supercapacitores electroquímicos". Asociación Argentina de Materiales. Vol. 3 (1) 2006. Pág. 25-30.

[32] Hayakawa, Masaki. "A novel hybrid material of polymer gels and bilayer membranes". Macromolecules. Vol. 30(24). 1997. Pág. 7397-7402.

[33] Villarroel, Haidetty. "Estudió de los polímeros hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida con el biopolímero poli(3-Hidroxibutirato y el ácido acrílico" Trabajo de Pre-grado. Universidad de oriente- Cumana 2009 pag. 50.

[34] Campos, Yaima; Preparación y caracterización de composites cargados con HAP; Trabajo de Diplomado, Ciudad de la Habana, Junio 2005. Universidad de la Habana. Pág. 12-14.

[35] Omidian, Hossein y colaboradores. "Elastic, Superporous hydrogel hybrids of polyacrylamide and sodium alginate". *Macromolecular Biocience*". Vol.6.2006. Pág. 703-710.

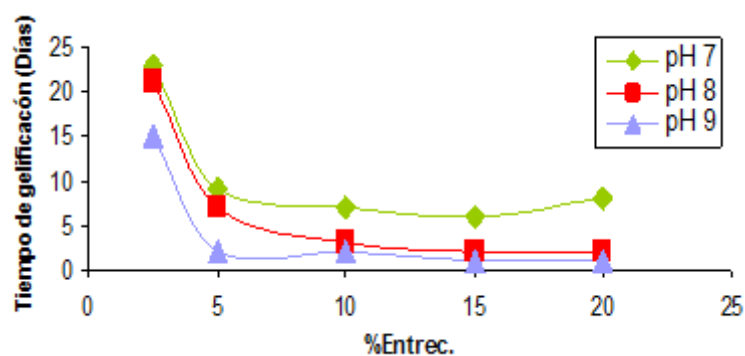
[36] Rui Shi y colaboradores. "The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature". *Carbohydrate Polymer*. Vol 74 (2008) pág. 763-770.

[37] J.L. Escobar. "Influencia de la temperatura y la composición en el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(-N-isopropilacrilamida-co-N,N dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 3(1) Febrero 2001*

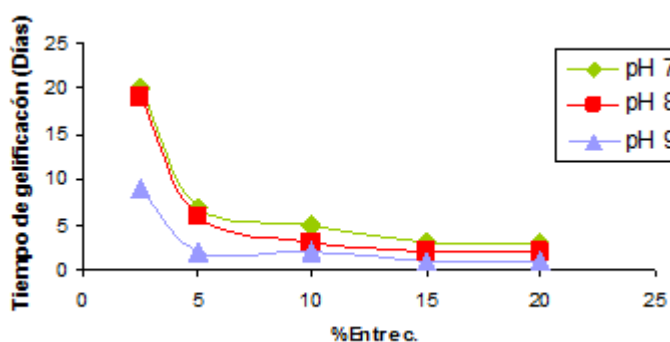
10. APENDICE.

Anexo 1. Gráficas de la variación de los tiempos de gelificación en función del porcentaje de entrecruzador.

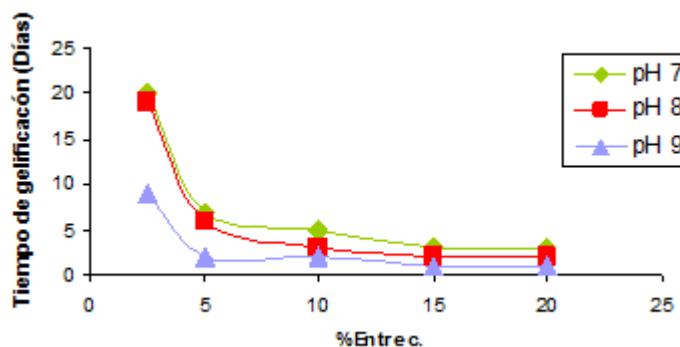
a- Geles con 2% de polímero y Sin AC, a diferentes valores de pH:



b- Geles con 2% de polímero y 1,5% de AC a diferentes valores de pH:

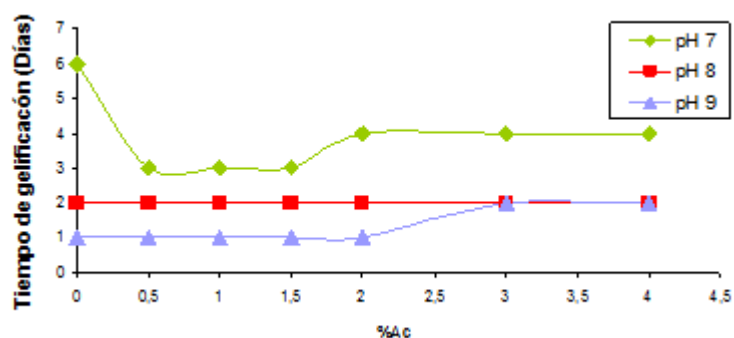


c- Geles con 2% de polímero y 4% de AC a diferentes valores de pH:

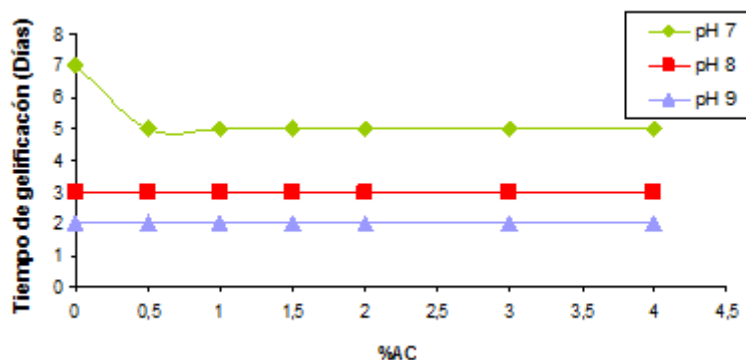


Anexo 2. Gráficas de la variación de los tiempos de gelificación en función del porcentaje de ácido cítrico.

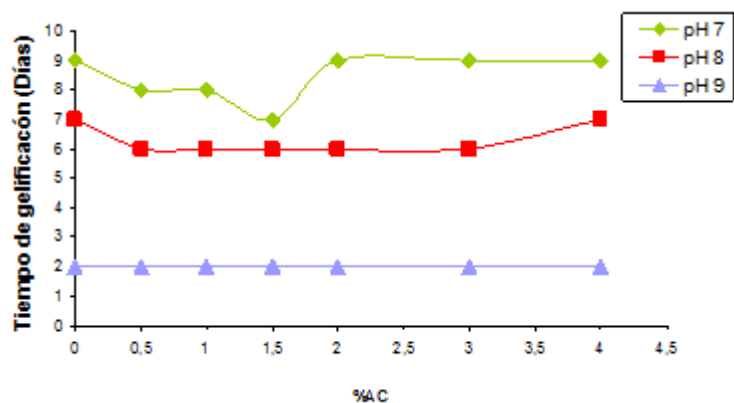
a- Geles con 2% de polímero y 15% de entrecruzador, a diferentes valores de pH:



b- Geles con 2% de polímero y 10% de entrecruzador, a diferentes valores de pH:

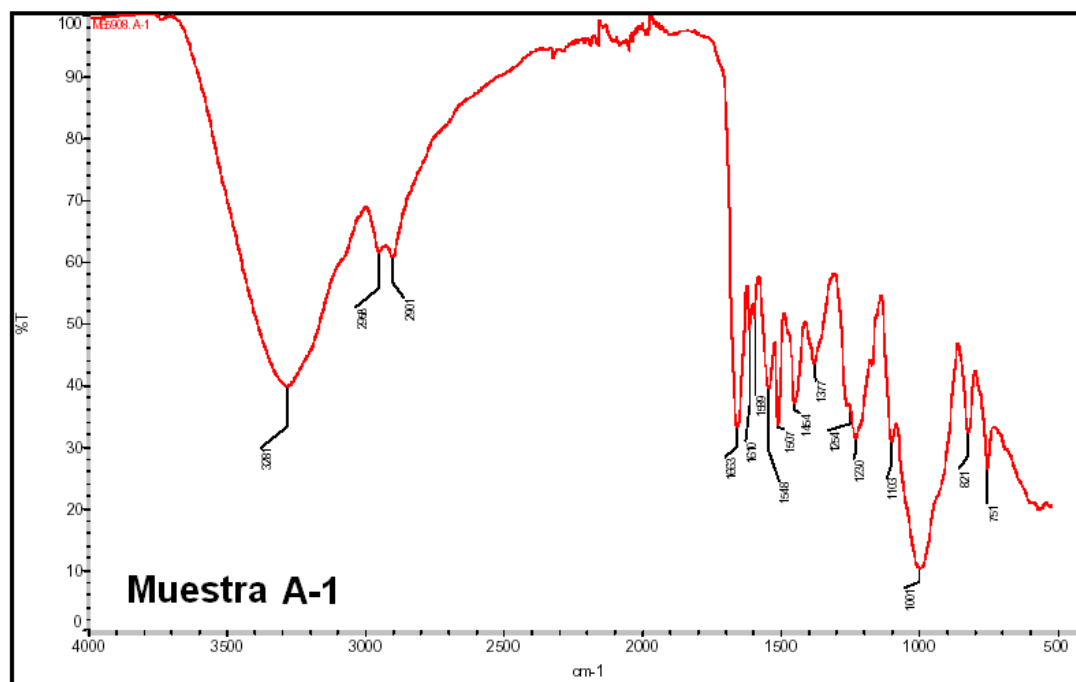


c- Geles con 2% de polímero y 5% de entrecruzador, a diferentes valores de pH:

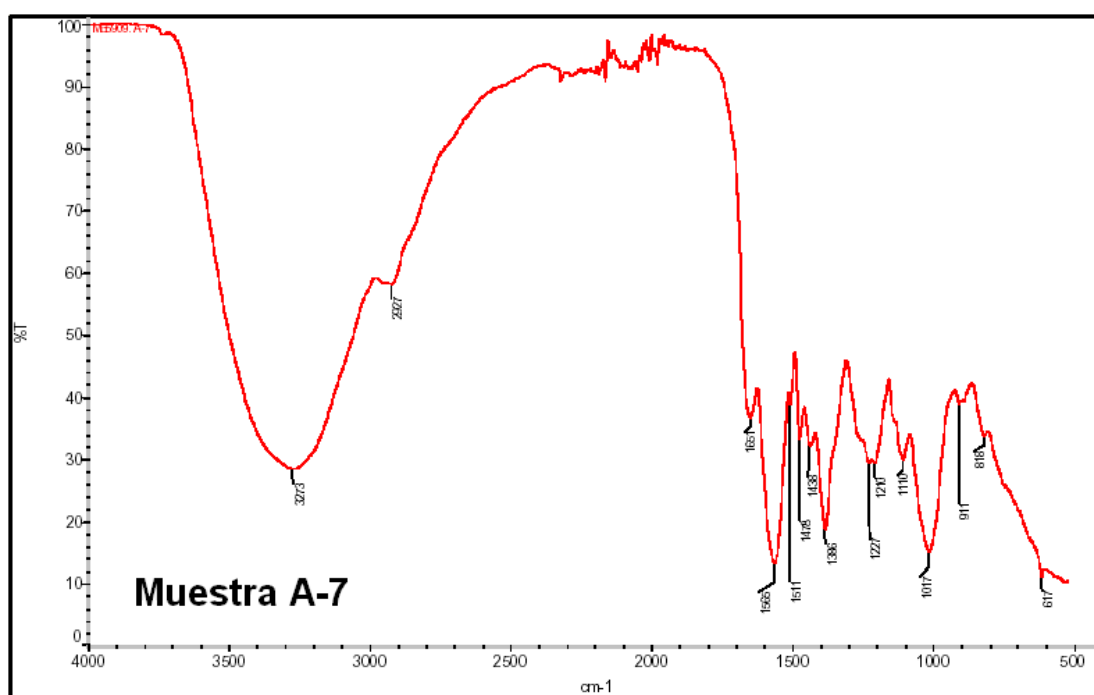


Anexo 3. Espectros de IR

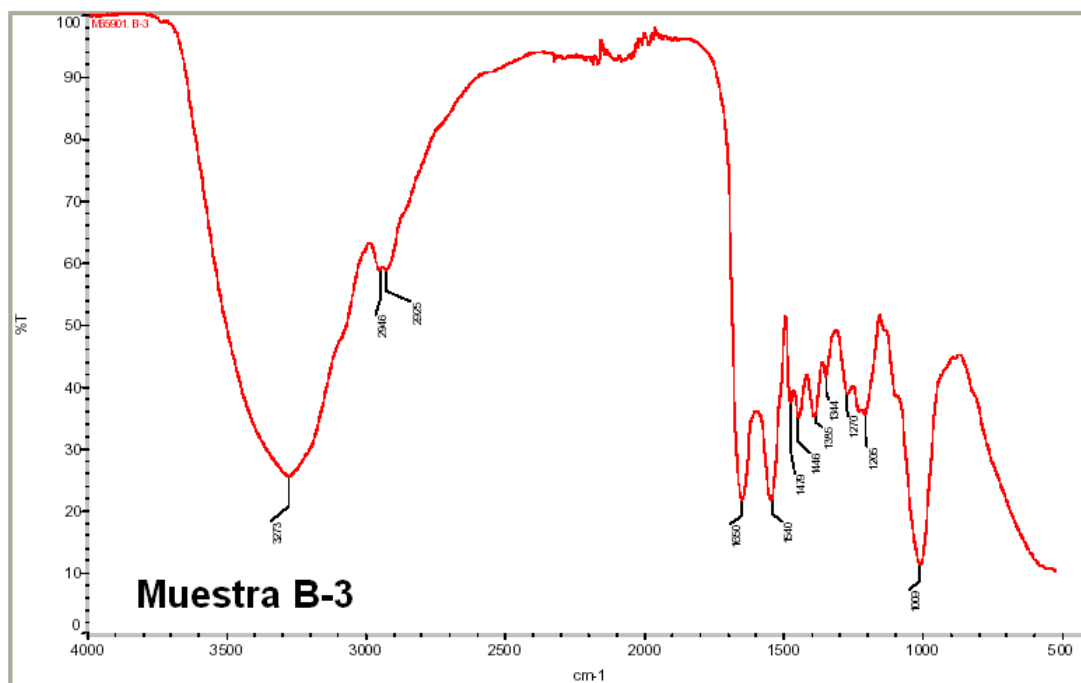
a- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador sin AC a pH 7:



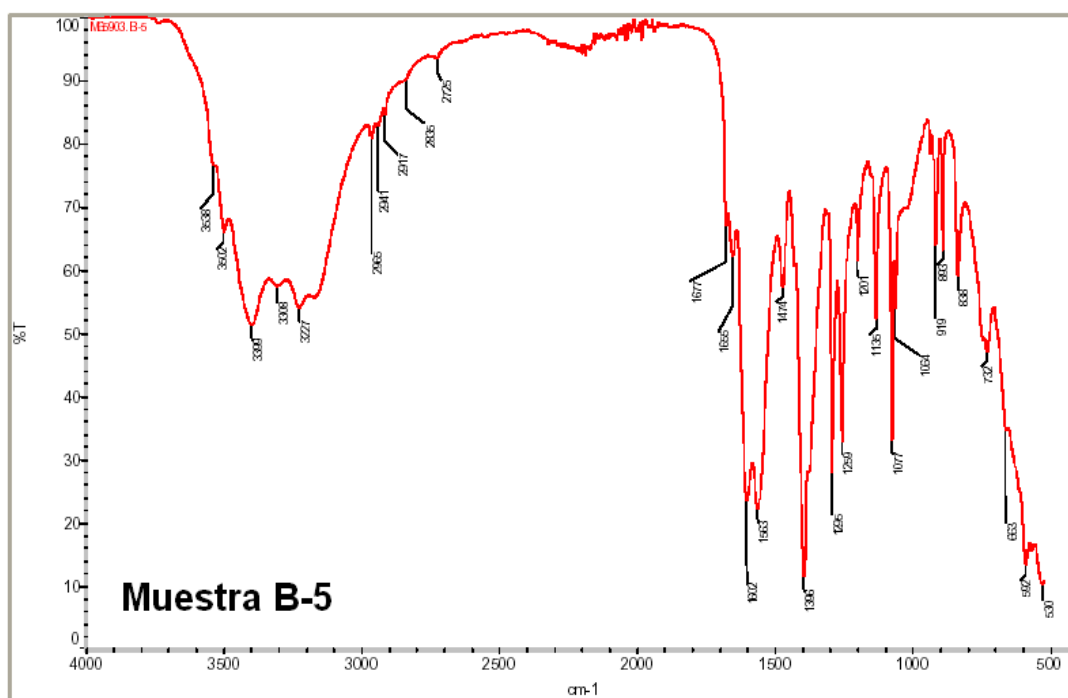
b- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador y 4,0% de AC a pH 7:



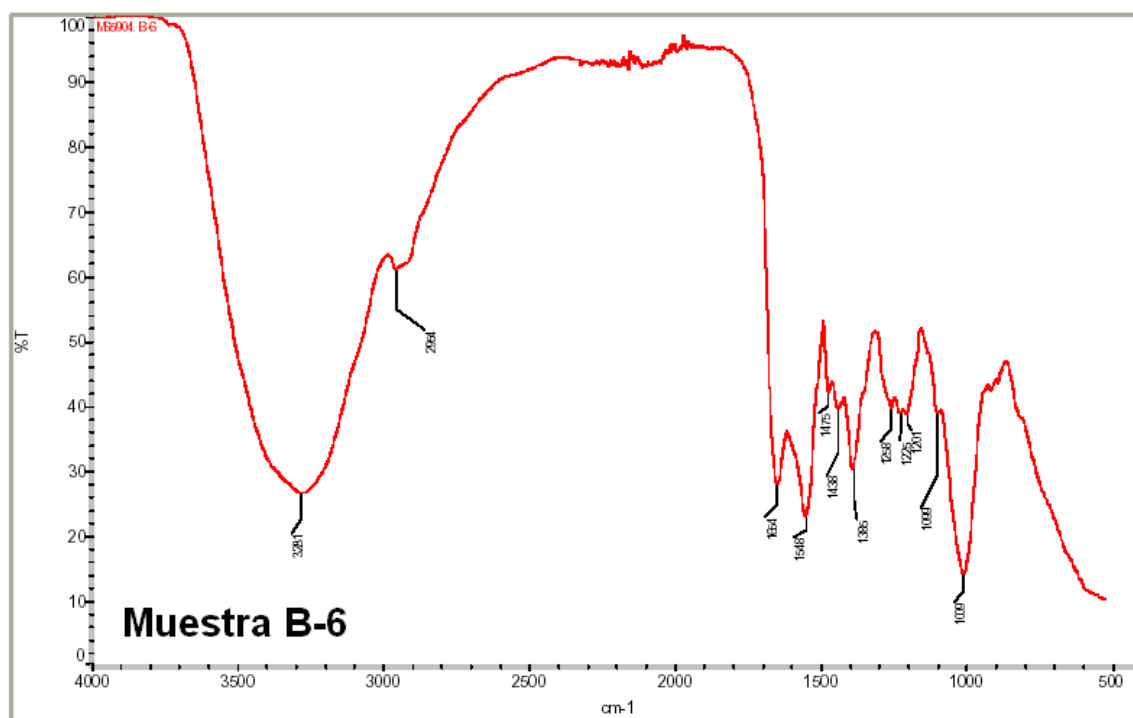
c- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador y 1,0 % de AC a pH 8:



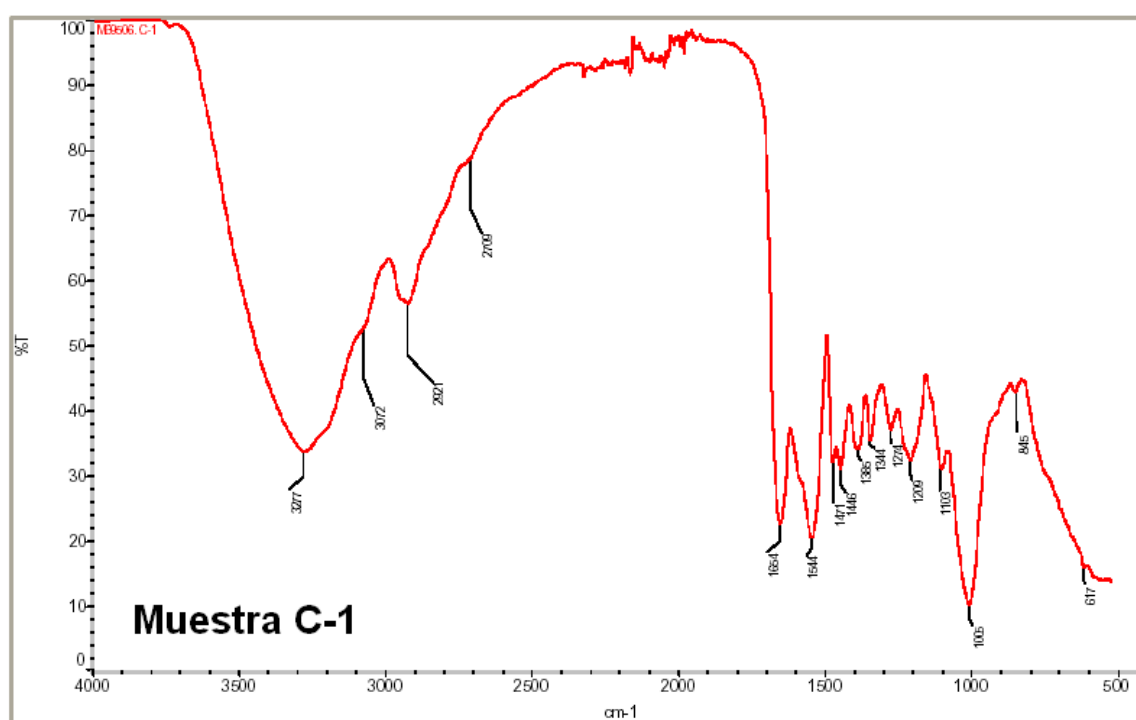
d- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador y 2,0% de AC a pH 8:



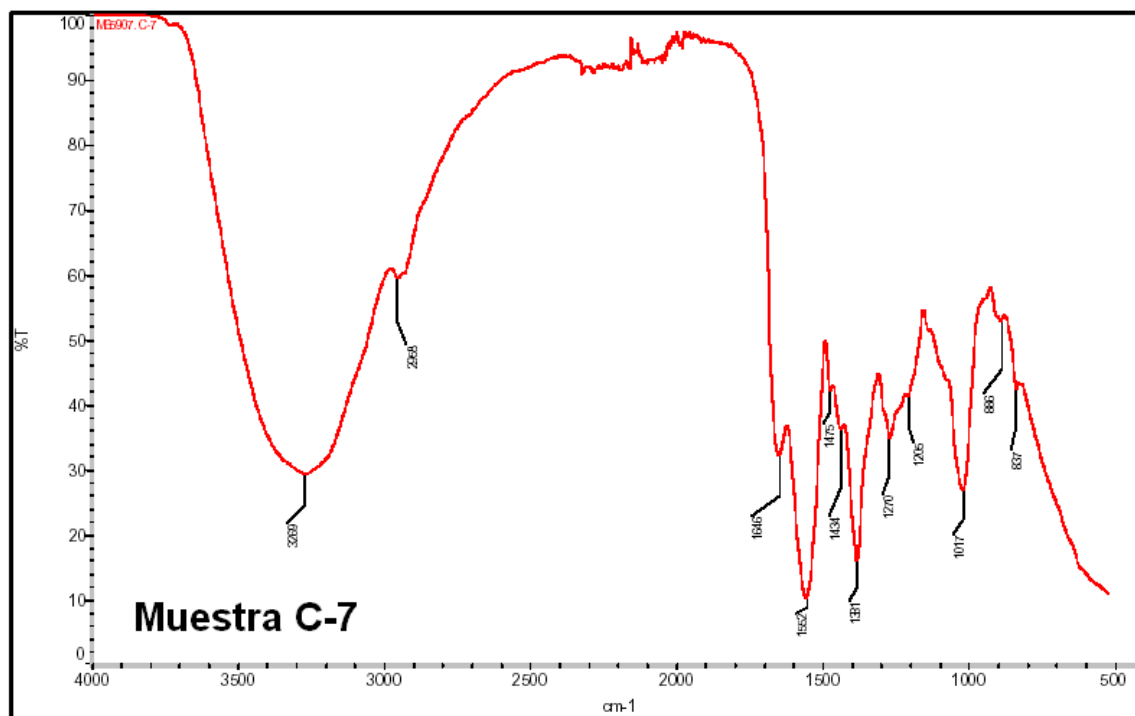
e- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador y 3,0% de AC a pH 8:



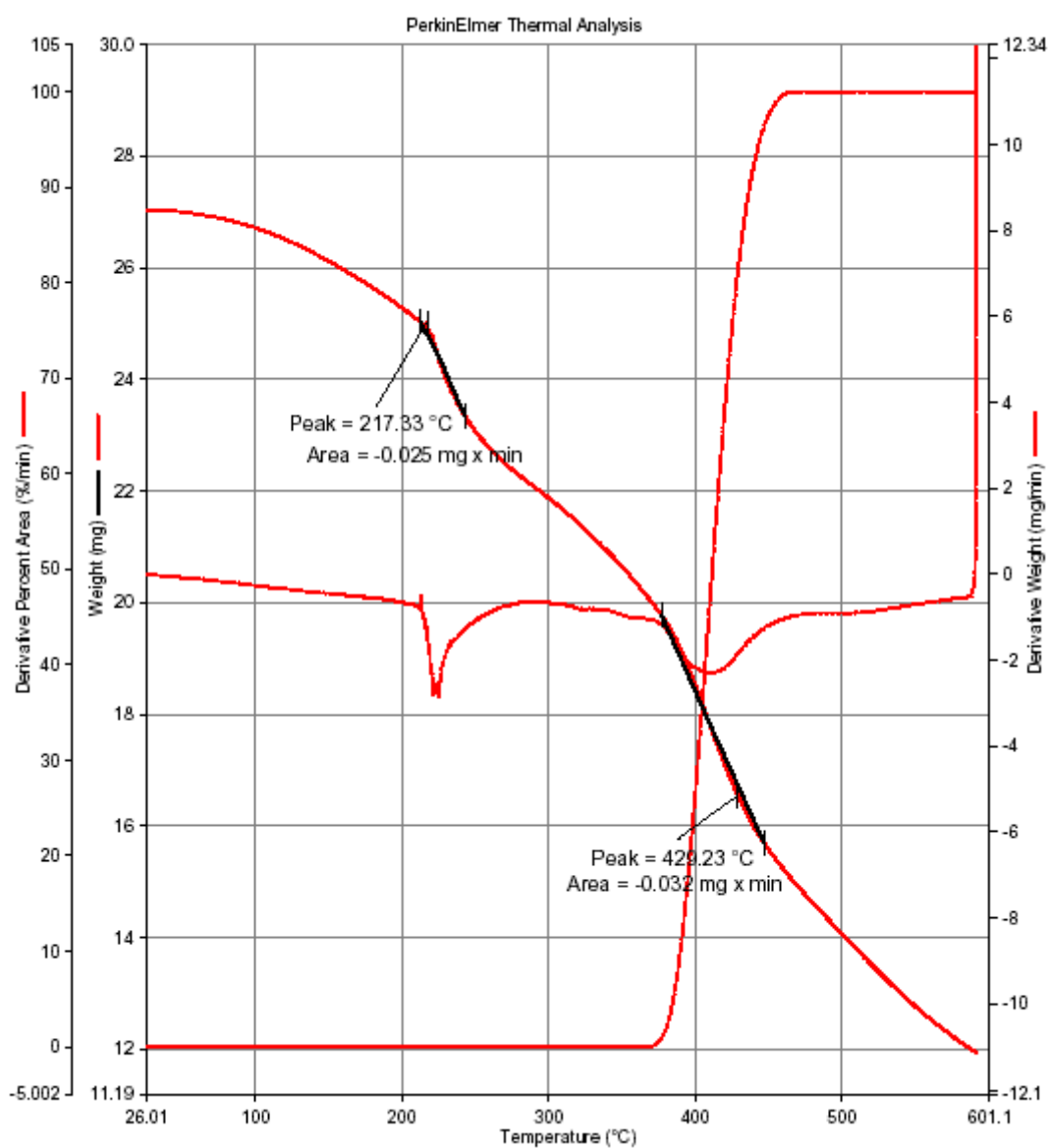
f- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador Sin AC a pH 9:



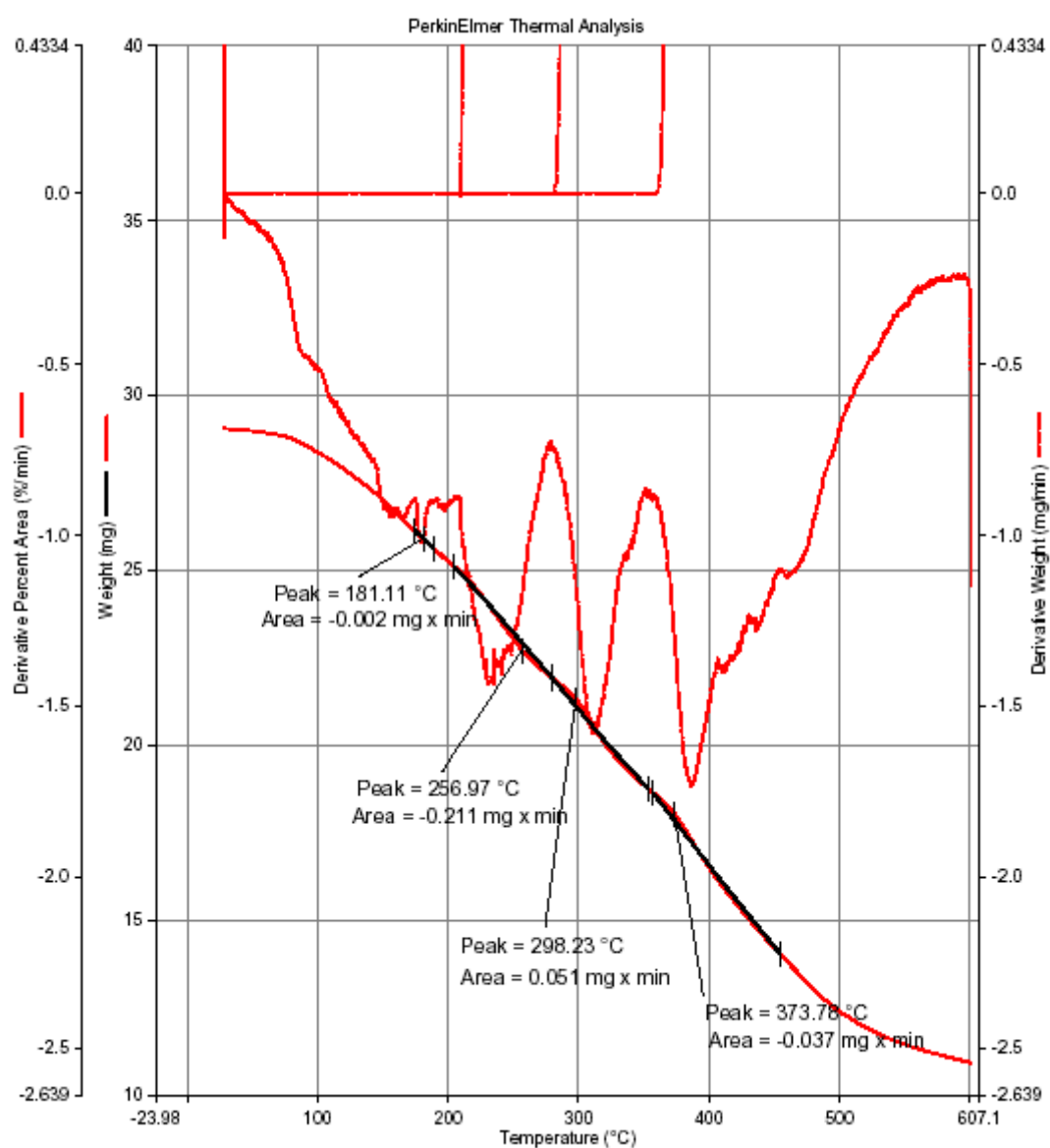
g- Muestra con 2% de polímero, 20% de Entrecruzador con 4% de AC a pH 9:



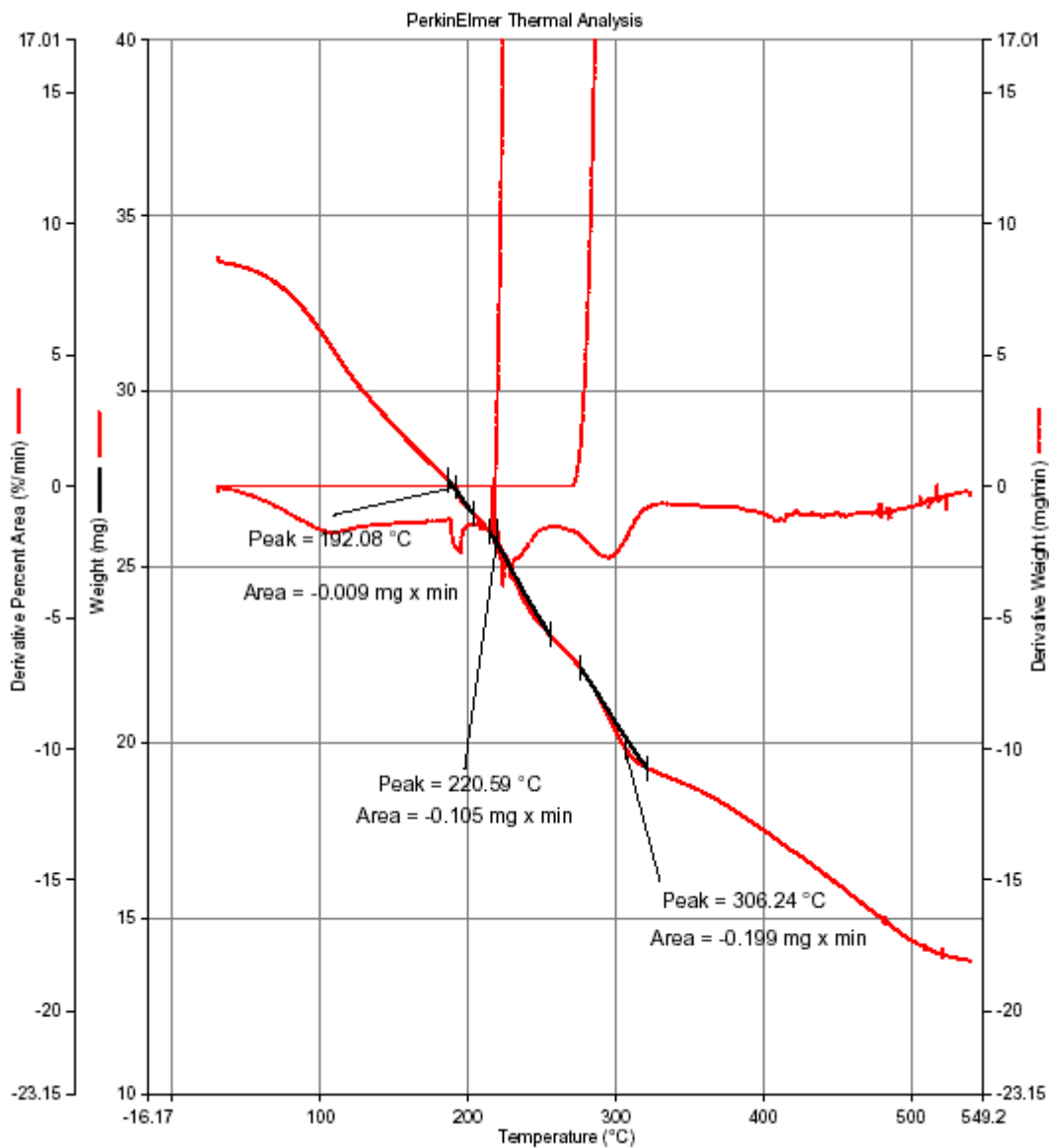
Anexo 4. Gráficas de TGA para una muestra con 2% de polímero, 20% de entrecruzador sin AC a pH 8 (pH ajustado con KOH):



Anexo 5. Gráficas de TGA para una muestra con 2% de polímero, 20% de entrecruzador 1,5% AC a pH 8 (pH ajustado con KOH): :



Anexo 6. Gráficas de TGA para una muestra con 2% de polímero, 20% de entrecruzador 4% AC a pH 8 (pH ajustado con KOH):



Anexo 7. Cálculo del grado de hinchamiento.

$$W = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

Datos:

$$m_t = 0,699 \text{ g}$$

$$m_0 = 0,021 \text{ g}$$

$$W = (0,699 \text{ g} - 0,021 \text{ g}) / 0,021 \text{ g}$$

$$W = 32,2857$$

$$\text{En tanto por ciento: } \%W = 3228,57\%$$

Anexo 8. Cálculo de la constante de difusión y grado de hinchamiento en el equilibrio:

Pto de Corte	Pendiente
0,0812	0,0302

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{W_\infty} t + \frac{1}{k_W W_\infty^2}$$

$$\text{Pendiente} = \frac{1}{W_\infty}$$

$$W_\infty = 1/\text{pendiente} = 1/0,0302 = 33,1125$$

$$\text{En tanto por ciento: } \% W_\infty = 3311,25\%$$

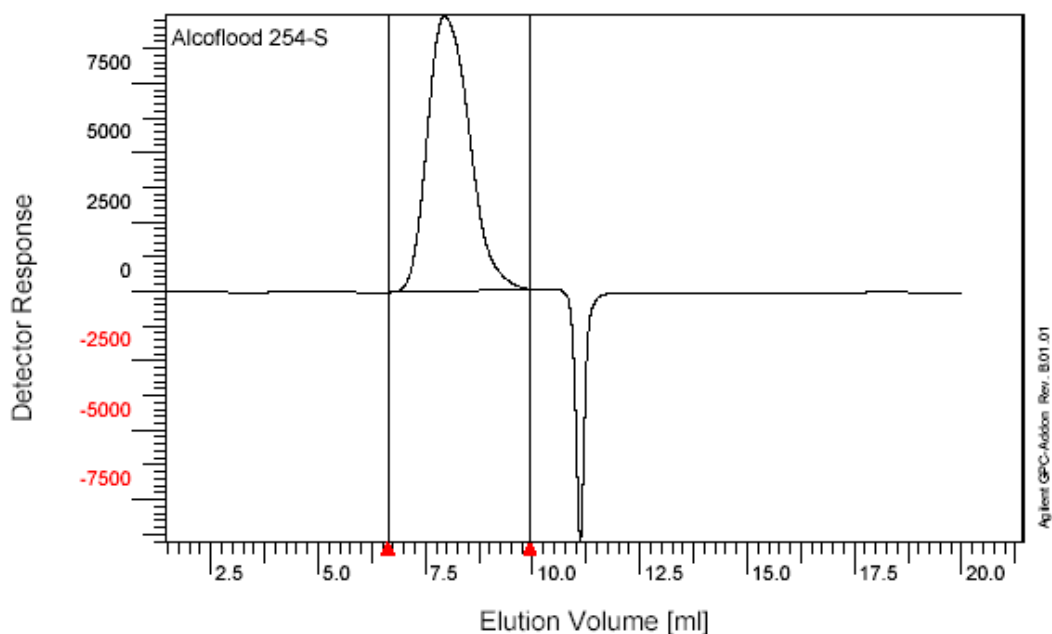
$$\text{Punto de corte} = \frac{1}{k_W W_\infty^2}$$

$$k_W = 1/(0,0812)(33,1125)^2 = 0,0112 \text{ min}^{-1}$$

Anexo 9. Determinación del peso molecular del Alcoflood 254-S por cromatografía líquida (HPLC)

Sample : Alcoflood 254-S
Injection Date : 11-Jan-11, 09:32:29
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\AAM(NaCl)_OH-MIXED_40°C_160310.CAL
Calibration Date : Wednesday 12/15/10 16:16:30
Baseline from : 6.628 min
Integration from: 6.628 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : NaCl 0.1 M
Concentration : 1.500 g/l
Column 1 : PL aquagel Guard 8 um
Column 2 : PL aquagel-OH Mixed 8um
Column 3 :
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : María Daniela Jaimes

Baseline to : 9.935 min
Integration to : 9.935 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 40.000 ul
Temperature : 39.990 C
Temperature : 39.990 C
Temperature : 39.990 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



rid1A

Mn :	8.9790e4	g/mol
Mw :	1.7277e5	q/mol
Mz :	3.6316e5	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.9242e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	7.9415e0	ml
Mp :	1.4840e5	q/mol
A :	1.1294e4	ml*V
10%	4.7294e4	q/mol
30%	8.1188e4	g/mol
50%	1.2120e5	q/mol
70%	1.8448e5	q/mol
90%	3.4387e5	g/mol

Anexo 9. Determinación del peso molecular y dimensiones del Alcoflood 254-S por dispersión de luz a pH 7.

ASTRA 5.3.4 Detailed Report for ALC-254s. 3000 ppm. T 25. pH 7. 23-03-11 IB

Experiment name: C:\Documents and Settings\laboratorio\Mis documentos\ENSAYOS DE PAM. RAMSES\BUFFER pH 7. 10 mM. 22-03-11. T 25
 \ALCOFLOOD 254s\ALC-254s. 3000 ppm. T 25. pH 7. 23-03-11 IB

Sample: ALCOFLOOD 254s

Description:

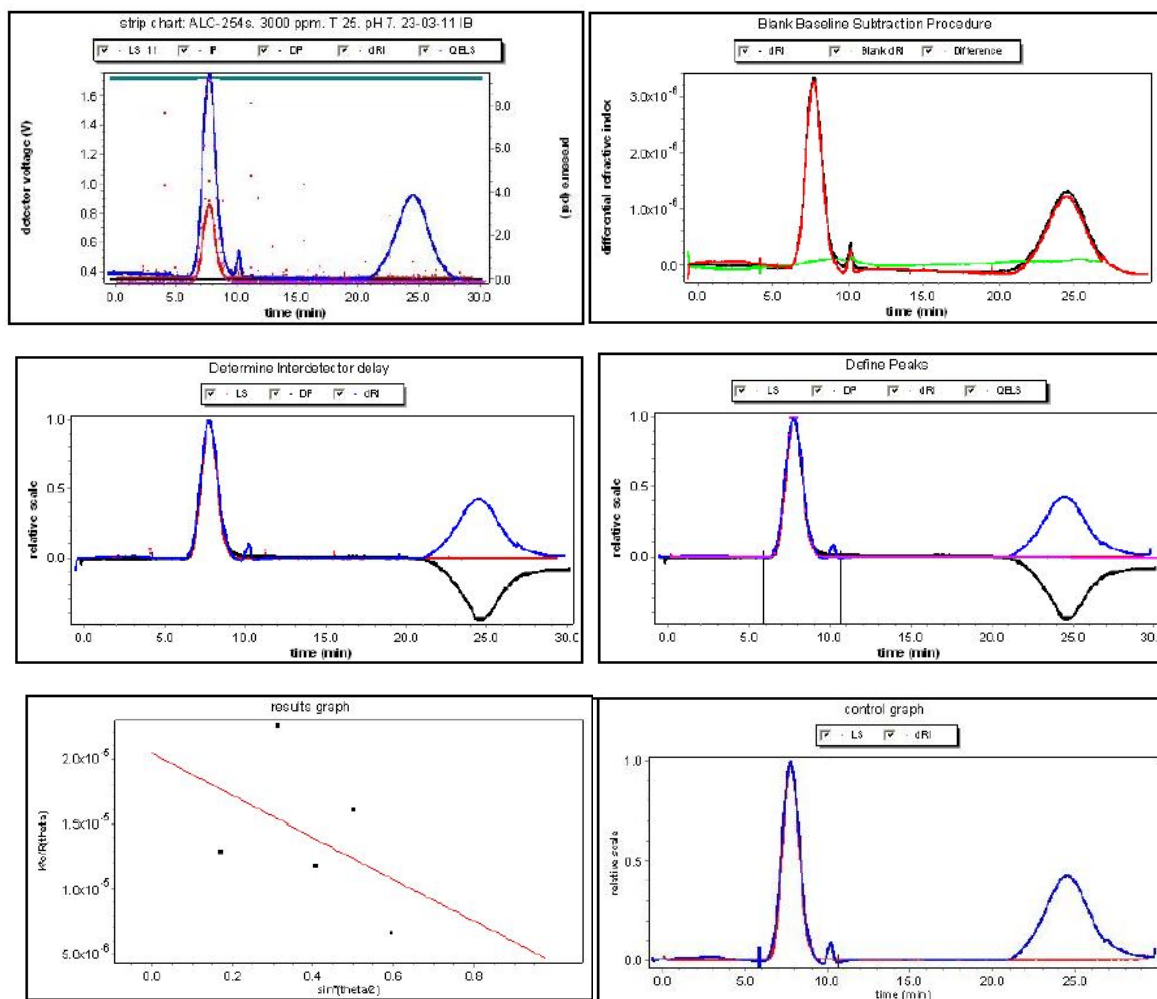
Concentration: 3.000e-3 g/mL

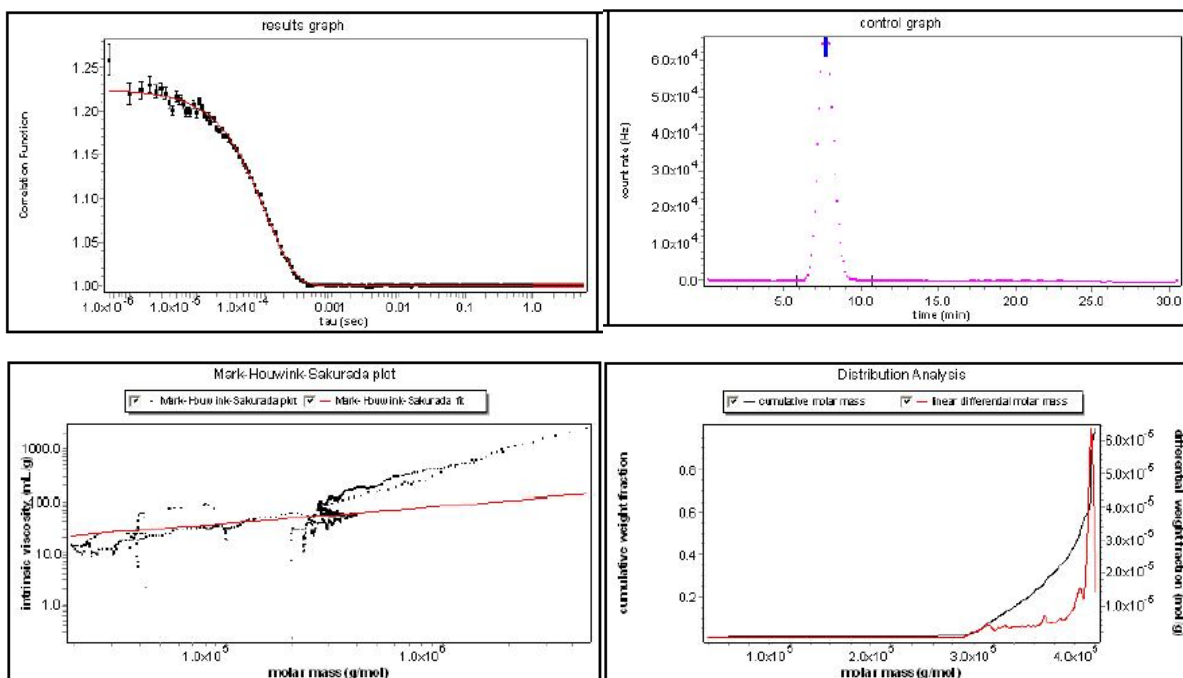
Injected volume: 0.020 mL

Processing Operator: laboratorio

Collection Operator: laboratorio

Collection Astra Version: 5.3.4.20





CONFIGURATION

Viscometer: ViscoStar

Dilution factor: 0.4583

Band broadening correction: n/a (Instrumental: n/a Mixing: n/a)

Light scattering instrument: DAWN EOS

Cell type: F2

Laser wavelength: 690.0 nm

Calibration constant: 9.2284e-6 1/(V cm)

Band broadening correction: yes (Instrumental: 0.405 uL Mixing: 95.905 uL)

Collection interval: 0.125 sec

Detector Scattering angle Gain Normalization coefficient

Detector	Scattering angle	Gain	Normalization coefficient
1	n/a	101	1.000
2	n/a	101	1.000
3	n/a	101	1.000
4	17.7°	101	0.917
5	29.6°	101	1.520
6	39.0°	101	0.711
7	48.8°	101	0.795
8	58.0°	101	0.913
9	68.1°	101	0.896
10	79.1°	101	1.041
11	90.0°	101	1.000
12	100.9°	101	0.931
13	n/a	101	1.000
14	123.3°	101	0.874
15	135.3°	101	0.758
16	147.1°	101	0.686

17	160.0°	101	1.267
18	n/a	101	1.000

Aux channel Gain

1	1
2	1

RI Instrument: Optilab rEX

Cell type: n/a

Wavelength: 685.0 nm

Band broadening correction: yes (Instrumental: 1.000 uL Mixing: 71.728 uL)

UV Instrument: n/a

Wavelength: n/a

Cell length: n/a

UV response factor: n/a

Band broadening correction: n/a (Instrumental: n/a Mixing: n/a)

Solvent: SOLC. ACUOSA BUFFER pH 7

Refractive index: 1.334

Flow rate: 1.000 mL/min

Fluid Connections:**Source Instrument - Destination Instrument Delay Volume**

Generic pump	- Injector	0.000 mL
Injector	- DAWN EOS	0.000 mL
DAWN EOS	- ViscoStar	0.411 mL
ViscoStar	- Optilab rEX	0.305 mL

Aux Connections:**Source Instrument - Destination Instrument Aux Channel Calibration Constant****PROCESSING**

Processing time: Wednesday March 30, 2011 10:08 AM Hora estándar de Sudamérica O.

Collection time: Wednesday March 23, 2011 10:13 AM Hora estándar de Sudamérica O.

Detectors used: 7 9 10 11 12

Concentration detector: RI

Mass results fitting: none (fit degree: n/a)

Radius results fitting: none (fit degree: n/a)

Baselines:

Series	Endpoints	Type
detector 4	(4.466, 6.865) -- (20.906, 6.863)	manual x, auto y
detector 5	(4.466, 1.993) -- (20.906, 1.995)	manual x, auto y
detector 6	(4.466, 3.038) -- (20.906, 3.041)	manual x, auto y
detector 7	(4.466, 1.578) -- (20.906, 1.578)	manual x, auto y
detector 8	(4.466, 0.987) -- (20.906, 0.988)	manual x, auto y
detector 9	(4.466, 0.601) -- (20.906, 0.601)	manual x, auto y
detector 10	(4.466, 0.519) -- (20.906, 0.518)	manual x, auto y
detector 11	(4.466, 0.350) -- (20.906, 0.349)	manual x, auto y
detector 12	(4.466, 0.564) -- (20.906, 0.565)	manual x, auto y
detector 14	(4.466, 0.907) -- (20.906, 0.916)	manual x, auto y
detector 15	(4.466, 0.801) -- (20.906, 0.803)	manual x, auto y
detector 16	(4.466, 2.733) -- (20.906, 2.769)	manual x, auto y
detector 17	(4.466, 1.020) -- (20.906, 1.024)	manual x, auto y
differential pressure	(5.562, -0.002) -- (20.191, -0.003)	manual x, auto y
differential refractive index data	(5.093, -0.000) -- (19.168, -0.000)	manual x, auto y
count rate	(4.466, 25933.971) -- (20.906, 26072.149)	manual x, auto y

Peak 1	
Peak limits (min)	5.858 - 10.689
dn/dc (mL/g)	0.173
A ₂ (mol mL/g ²)	0.000
UV ext. (mL/(g cm))	0.000
Model	Zimm
Fit degree	1
Eta Model	Huggins
Huggins Constant	0.0000
Kraemer Constant	0.0000
Injected mass (g)	1.6000e-4
Calc. mass (g)	5.3706e-5

RESULTS

Peak 1	
Polydispersity	
Mw/Mn	1.109 (9%)
Mz/Mn	1.130 (10%)
Molar mass moments (g/mol)	
Mn	3.289e+5 (9%)
Mp	3.866e+5 (0.6%)
Mv	n/a
Mw	3.647e+5 (1%)
Mz	3.715e+5 (2%)
M(avg)	1.665e+5 (0.0%)
rms radius moments (nm)	
Rn	62.4 (22%)
Rw	49.5 (6%)
Rz	48.4 (3%)
R(avg)	38.9 (0.1%)
Intrinsic viscosity moments (mL/g)	
η _n	53.7 (2%)
η _w	58.0 (1.0%)
η _z	58.8 (1%)
η(avg)	58.5 (0.0%)
Hydrodynamic radius moments (nm)	
Rh(n)	19.9 (5%)

Rh(w) 20.1 (5%)
Rh(z) 20.3 (5%)
Rh(avg) 14.8 (1%)

Conformation plot slope: $0.47 \pm 0.01 \log(\text{nm}) / \log(\text{g/mol})$

Mark-Houwink-Sakurada parameters:

K: $(8.476 \pm 0.216) \times 10^{-1} \text{ mL/g}$

a: 0.330 ± 0.002

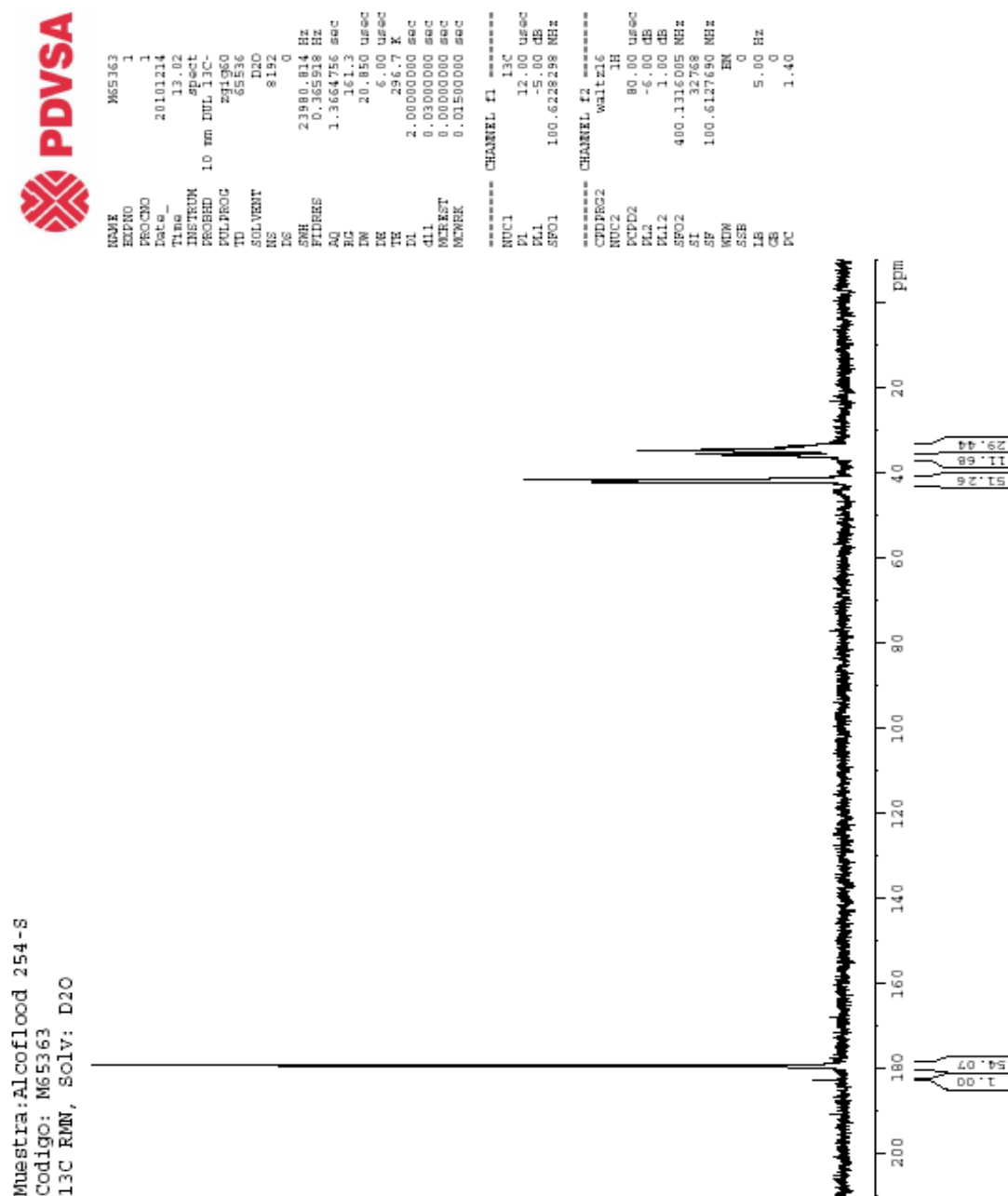
Distribution Analysis Results:

Name	Type	Start - End	Limits (%)	Cumulative %
Range 1	molar mass	255494.9 - 400733.3 g/mol	1.3 - 100.0	98.7

Moments

$M_n = 3.643 \times 10^5$, $M_w = 3.680 \times 10^5$, $M_z = 3.713 \times 10^5 \text{ g/mol}$

Anexo 10. Determinación del porcentaje de hidrólisis del Alcoflood 254-S por Resonancia Magnética de Protones (RMN¹H).





Muestra: Alcoflood 254-S
Codigo: M65363
13C RMN, Solv: D2O

Ampliaciones

