

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PERSULFATO Y MONOPERSULFATO DE
POTASIO EN LA DEGRADACIÓN DE GELES DE POLIACRILAMIDA”**

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

Caracas, Octubre, 2009.

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 persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida”. Presentado por el Br. Reinaldo J. Henríquez F., C.I: V-17.303.345, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

Lic. Oscar Rauseo
(Tutor Industrial)

Dr. Carlos Chinaa
(Tutor Académico)

Prof. Guillermo Arribas
(Jurado)

Prof. Cristian Puig.
(Jurado)

Yo Oscar Rauseo, Investigador del Laboratorio de Caracterización de Polímeros de PDVSA - INTEVEP y el Profesor Carlos Chinaa, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

**"INFLUENCIA DEL PERSULFATO Y DEL MONOPERSULFATO DE POTASIO EN LA
DEGRADACIÓN DE GELES DE POLIACRILAMIDA".**

Que presenta el Br. Reinaldo Henrríquez, para aspirar al título de Licenciado en Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 22 de Octubre de 2009.

Lic. Oscar Rauseo

Dr. Carlos Chinaa

AGRADECIMIENTOS.

- ◆ A Dios Todo poderoso por darme la constancia y la fuerza para lograr mis metas, guiándome por el camino correcto y colocando frente a mí, personas excepcionales que han contribuido en mi formación personal y académica.
- ◆ A Arelis Fernández y Reinaldo Henríquez, mis padres, quienes me dieron la vida y me han dado todo cuanto tengo. Gracias por apoyarme siempre, por guiarme con sus sabios consejos y por contribuir enormemente en la obtención de este gran logro. Los quiero mucho. Este logro también es para ustedes.
- ◆ A mi hermana Jennifer por su apoyo y por los momentos de risa y alegría que he compartido con ella. Gracias por traer al mundo a ese pedacito de cielo que es mi sobrino Derek, el cual con su inocencia y ocurrencias ha llenado de felicidad y alegría la vida de toda la familia. Gracias hermanita, cuida mucho de ese niño hermoso.
- ◆ A mi tío Alejandro Fernández, por su apoyo incondicional en todo momento. Gracias por creer en mí Tío.
- ◆ A Luis Matos y Ronald Escalante, amigos desde los primeros semestres, gracias por su amistad y apoyo. Gracias por todas esas horas de estudio en el gallinero. Gracias a eso, hemos logrado una gran meta, seremos Licenciados.
- ◆ A mis amigos de la facultad: Luis Matos (mi amigo desde el primer semestre), Natalia Muños (mi amiga sífri), Maryurys Navarro (amiga incondicional), Carmen Goncalvez (gran amiga, mi matica de la antipatía), Mercedes Rosales (Meche), Ronald Escalante (gran amigo y un genio en potencia), Manuel Matos (amigo ocurrente), Karely Camejo (“ternurita”), Rafael Cardozo (distráido). Gracias por todas esas horas de estudio, por ser todos una gran familia en nuestra magna

casa de estudios, gracias por su apoyo, por todos los momentos de estudio y por todos aquellos momentos de rumba y distracción.

- ◆ A Rosant Rojas, mi amiga y compañera de laboratorio, gracias por tu compañía y por todas aquellas ideas que aportastes para la obtención de este trabajo. Éxitos, espero verte de nuevo.
- ◆ A Eva Lucena, Jacqueline Calderón, Rosant Rojas, Ana Romero y Karely Camejo, por compartir muchas horas de almuerzo en INTEVEP, gracias por compartir día a día esa hora de distracción.
- ◆ A Ana Proaño, Darling Criollo y Greisa Rodríguez, tres chicas que llegaron poco antes de la culminación de mi tesis y me brindaron su amistad, compañía y apoyo. Gracias por estar pendiente de mí.
- ◆ A mi tutor industrial Oscar Rauseo, por permitirme llevar a cabo esta investigación en PDVSA – INTEVEP, gracias por tu amistad, por tu apoyo, por tus ideas y tu asesoría a lo largo de la realización de este trabajo.
- ◆ A Oscar Vernáez, Alejandro Tomassi y Augusto García, gracias por sus grandes aportes durante la realización de este trabajo.
- ◆ A Carlos Chinaa, mi tutor académico, por su apoyo y su asesoría en la realización de este trabajo.
- ◆ 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 orgulloso de ser por siempre UCEVISTA!!!
- ◆ A todas aquellas personas que han creído en mí y que han contribuido de una u otra manera a la culminación de este trabajo de investigación.

LISTA DE SÍMBOLOS.

Símbolo	Significado
ATR	Reflectancia total atenuada.
°C	Grados centígrados.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DMSO –<i>d</i>₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado.
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier.
G´	Módulo de almacenamiento.
G_o´	Módulo de almacenamiento inicial.
G_f´	Módulo de almacenamiento final.
M	Molaridad = mol/litro.
ME	Microscopía electrónica.
MEB	Microscopía electrónica de barrido.
MET	Microscopía electrónica de transmisión.
µm	Micrómetro = 1x10 ⁻⁶ metros.
RMN¹H	Resonancia magnética nuclear de protones.
RMN¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
%T	Porcentaje de Transmitancia.
T	Temperatura.

RESUMEN.

Geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de fenol – formaldehído y otros entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído, fueron sometidos a reacciones de degradación empleando persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y monopersulfato de potasio ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) como agentes degradantes. Estas degradaciones fueron monitoreadas mediante reometría dinámica, empleando geometría placa – placa, determinando el módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación, observándose que las curvas de degradación presentan una tendencia exponencial. Los sistemas de degradación química sometidos a estudio presentan dependencia de distintos factores como lo son: El agente degradante empleado, el pH de dicho agente degradante, la estructura química del gel y su morfología, por lo que todas estas variables fueron objeto de estudio.

El pH del agente degradante ejerce cierta influencia sobre los geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol – formaldehído, adicional al hecho de que el persulfato de potasio se descompone térmicamente siguiendo distintos mecanismos dependiendo del pH del medio. Por otro lado, el monopersulfato de potasio resulta ser tan efectivo como el persulfato de potasio en la degradación de estos geles cuando el pH inicial del agente degradante no es cambiado (pH inicial =2,4). Los estudios de morfología fueron realizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), observándose para ambos sistemas de geles, que las formulaciones sellantes son mucho menos porosas que las formulaciones no sellantes, las cuales difieren entre sí en el grado de entrecruzamiento. Adicionalmente, se realizó la caracterización de los productos de degradación extraíbles del medio de reacción, así como de los reactivos de partida para la síntesis de los geles, mediante espectrometría infrarroja (FTIR), RMN¹H y RMN¹³C.

Palabras claves: Degradación química, Multigel, poliacrilamida, melamina – formaldehído, fenol formaldehído, persulfato de potasio, monopersulfato de potasio.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	i
INDICE DE FIGURAS.	vi
INDICE DE TABLAS.	xi
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. MARCO TEÓRICO.	4
2.1. Propiedades de los polímeros en solución. Polímeros solubles en agua.	4
2.2. Poliacrilamidas.	6
2.3. Caracterización de polímeros.	9
2.3.1. Reología y Reometría dinámica.	10
2.3.2. Otras técnicas de caracterización.	19
2.3.2.1. Espectroscopia Infrarroja.	19
2.3.2.2 Reflectancia total atenuada.	20
2.3.2.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.	20
2.3.2.4. Técnica de secado por liofilización.	22
2.3.2.5. Microscopía Electrónica.	24
2.4. Geles.	24
2.4.1. Entrecruzador melamina – formaldehído.	26
2.4.2. Entrecruzador Fenol – Formaldehído.	28
2.5. Uso de los polímeros en áreas de exploración y producción petrolera.	31
2.5.1 Inyección de soluciones poliméricas acuosas para la reducción del agua de producción.	32
2.5.2. Aplicación de geles para el control de la producción excesiva de agua en pozos petroleros.	34
2.6. Degradación de polímeros.	37
2.6.1. Poliacrilamida. Modos de degradación.	39
2.6.1.1. Degradación térmica:	39
2.6.1.2. Fotodegradación de poliacrilamida:	42

2.6.1.3. Biodegradación de poliacrilamida:.....	44
2.6.1.4. Degradación mecánica de poliacrilamida:	44
2.6.1.5. Degradación química de poliacrilamida:	45
3. ANTECEDENTES.....	53
4. OBJETIVOS.....	55
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
5.1. Materiales.....	57
5.2. Equipos.	60
5.3. Metodología Experimental.....	62
5.3.1. Preparación de las mezclas gelificantes.....	62
5.3.2. Pruebas de botellas preliminares con persulfato de potasio.	64
5.3.3. Pruebas de botellas preliminares con monopersulfato de potasio.	67
5.3.4. Estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol formaldehído y melamina formaldehído.....	69
5.3.5. Estudio de la influencia de la textura de los dos sistemas gelificantes en la degradación con persulfato y monopersulfato de potasio.	70
5.3.6. Estudio de la influencia del pH del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina formaldehído y con fenol formaldehído.	71
5.3.7. Procedimiento para la caracterización por reometría dinámica.....	72
5.3.8. Caracterización de los geles y de sus productos de degradación.....	73
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	74
6.1. Resultados de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.	74
6.1.1. Geles degradados con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).	74
6.1.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio.	76

6.2. Resultados del estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol – formaldehído.....	79
6.2.1. Degradaciones con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).....	79
6.2.2. Degradaciones con monopersulfato de potasio ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$). ..	90
6.3. Influencia de los iones presentes luego de la descomposición de los agentes degradantes en los geles.	94
6.4. Morfología de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.....	96
6.5. Estudio de la influencia del pH de los agentes degradantes en la degradación de las formulaciones sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.	99
6.5.1. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante.....	99
6.5.2. Monopersulfato de potasio ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) al 1% p/v como agente degradante.	105
6.6. Resultados de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina formaldehído.	106
6.7. Resultados del estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina - formaldehído.....	108
6.7.1 Geles degradados con persulfato de potasio.	108
6.7.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio.	111
6.8. Morfología de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina - formaldehído.....	113
6.9. Influencia del pH del agente degradante en la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído.....	116
6.9.1. Geles degradados con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).	116
6.9.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$).....	117

7. CONCLUSIONES.	119
8. RECOMENDACIONES.	121
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	122
8. APÉNDICE.	129
Anexo 1. Constante k_1 de la ecuación de velocidad de descomposición del persulfato de potasio en función de la temperatura.	129
Anexo 2. Constante k_2 de la ecuación de velocidad de descomposición del persulfato de potasio en función de la temperatura .	130
Anexo 3. Cálculo del tiempo de vida media del persulfato de potasio. pH inicial = 8,2 y T= 95°C.	131
Anexo 4. Cálculo del tiempo en el cual la concentración de una solución de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) 1%p/v = 0,037M desciende a una concentración de 0,0001M por causa de descomposición térmica a 95°C, pH inicial =8,2.	133
Anexo 5. Comparación del espectro IR obtenido con los presentes en la biblioteca del equipo para el residuo sólido de la degradación de los geles de poliacrilamida – resina fenólica con persulfato de potasio.	134
Anexo 6. Espectro teórico de RMN ¹ H de la resina fenólica tipo resol.	135
Anexo 7. Espectro teórico de RMN ¹³ C de la resina fenólica tipo resol.	136
Anexo 8. Balance de masas para el azufre atómico antes y después de 140 horas de descomposición térmica.	137
Anexo 9. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) del aerogel de PAAm - fenol - formaldehído.	138
Anexo 10. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) del aerogel de PAAm - melamina - formaldehído.	139
Anexo 11. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) de la PAAm (10% de hidrólisis) empleada en la síntesis de los geles.	140
Anexo 12. RMN ¹ H de la solución Fenol – formaldehído empleada como entrecruzador en los geles de PAAm – fenol – formaldehído.	141

Anexo 13. RMN ¹³ C de la solución Fenol – formaldehído empleada como entrecruzador en los geles de PAAm – fenol – formaldehído.....	143
Anexo 14. Datos obtenidos a partir de la medición de un gel en el reómetro para la determinación de un punto de la curva de degradación del gel de PAAm - melamina - formaldehído no sellante degradado con K ₂ S ₂ O ₈ a un tiempo de degradación de 1 hora.	144

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Distintos arreglos que pueden presentar los polímeros en solución acuosa, los cuales conducen a aumentos en la viscosidad de la solución.	5
Figura 2. Mecanismo de polimerización de la acrilamida vía radicales libres iniciada por la descomposición fotoquímica del iniciador.	7
Figura 3. Estructura ideal de una micela de jabón (a) sin y (b) con monómero solubilizado.....	8
Figura 4. Comportamiento de los fluidos newtonianos y no newtonianos.	12
Figura 5. Fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos.	13
Figura 6. Comportamiento de los fluidos sometidos a una deformación sinusoidal.	14
Figura 7. Representación de la relación entre el módulo complejo, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.	16
Figura 8. Comportamiento de la viscoelasticidad.	18
Figura 9. Representación de (a) polímero lineal y (b) entrecruzado.....	25
Figura 10. Estructuras de entrecruzadores típicos de melamina – formaldehído en medio alcohólico (metanol).	27
Figura 11. Reacción de polimerización y entrecruzamiento entre la melamina y el formaldehído.	28
Figura 12. Ilustración esquemática de la formación de las estructura tipo resol y novolac.	29
Figura 13. Distribución del Logaritmo del radio de los poros.....	30
Figura 14. Efecto de aumentar la cantidad total de monómero en el tamaño de poros en el gel.....	31
Figura 15. Diagrama esquemático de una operación de recuperación de crudo mediante la inyección de soluciones acuosas.	32
Figura 16. Comparación entre la inyección de polímero y el uso de sistemas gelificantes.	36
Figura 17. Reacción de degradación térmica del PVC.....	39

Figura 18. Esquema de degradación de poliacrilamida cerca de los 300°C.....	41
Figura 19. Esquema de la degradación de la poliacrilamida en la región por encima de los 300°C.....	42
Figura 20. Reacciones propuestas involucradas en la fotooxidación de la poliacrilamida.	43
Figura 21. Reacciones propuestas involucradas en la fotodegradación de poliacrilamida.	43
Figura 22. Amidasa induciendo la degradación biológica de la poliacrilamida.	44
Figura 23. Mecanismo propuesto vía radical libre para el entrecruzamiento de la poliacrilamida durante la degradación mecánica.....	45
Figura 24. Hidrólisis ácida de la poliacrilamida.....	46
Figura 25. Hidrólisis de poliacrilamida en condiciones alcalinas.	46
Figura 26. Generación de radicales libres por la descomposición del persulfato en soluciones acuosas a pH neutro y básico.	47
Figura 27. Reacciones de descomposición del persulfato en medios ligeramente y fuertemente ácidos.....	48
Figura 28. Efecto de la concentración del persulfato de potasio en el peso molecular de la PAAm.	50
Figura 29. Mecanismo propuesto para la degradación de PAAm por la acción de radicales libres.	51
Figura 30. Estructura del peroxomonosulfato de potasio, componente activo del monopersulfato de potasio.	52
Figura 31. Sistemas Gelificantes.....	62
Figura 32. Esquema a seguir para la preparación de los sistemas gelificantes.	64
Figura 33. Esquema a seguir para el ensayo preliminar en el sistema poliacrilamida – melamina – formaldehído, tanto Sellantes como No Sellantes.	66
Figura 34. Esquema a seguir para el ensayo preliminar en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído, tanto Sellantes como No Sellantes.	68

Figura 35. Variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes del gel entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) 1% p/v como agente degradante. Temperatura = 95°C.....	80
Figura 36. Espectro infrarrojo del residuo sólido obtenido de la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído, empleando persulfato de potasio como agente degradante.	84
Figura 37. Espectro RMN ¹³ C del producto sólido de degradación de los geles entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído.....	86
Figura 38. Espectro RMN ¹ H de la resina fenólica (Fenol – Formaldehído, 72 horas de reacción, pH=7).....	87
Figura 39. Desplazamientos químicos de algunos protones de la resina fenólica.	89
Figura 40. Variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes del gel entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio 1% p/v como agente degradante. Temperatura = 95°C.....	90
Figura 41. Mecanismo de degradación del peroxomonosulfato de potasio ($KHSO_5$), componente activo del monopersulfato de potasio.	91
Figura 42. Comparación entre los agentes degradantes durante la degradación de geles de PAAm – fenol – formaldehído sellantes. T = 95°C.	93
Figura 43. Mecanismos mediante los cuales el monopersulfato de potasio puede reaccionar con un compuesto.	93
Figura 44. Estructura de la poliacrilamida con cierto grado de hidrólisis.....	95
Figura 45. Mecanismo de reacción para la formación de oligogelantes de poliacrilamida entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído.....	97
Figura 46. Micrografías de las formulaciones Sellantes y No Sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.	98

Figura 47. Curvas de degradación de los geles sellantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante y $T=95^\circ C$	100
Figura 48. Espectro IR del residuo sólido producto de la degradación de los geles de PAAm - Fenol – Formaldehído a $pH = 5$	102
Figura 49. Mecanismo de degradación por ruptura del entrecruzador presente en el gel.	104
Figura 50. Curvas de degradación de los geles sellantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y $T=95^\circ C$	105
Figura 51. Reacción de descomposición del peroxomonosulfato de potasio a $pH \geq 9,88$	106
Figura 52. Curvas de degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina - formaldehído. Persulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y $T=60^\circ C$	109
Figura 53. Curvas de degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melanina - formaldehído. Monopersulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y $T=60^\circ C$	111
Figura 54. Curvas de degradación de los geles de PAAm – melamina – formaldehído No sellantes, comparando los agentes degradantes. $T = 60^\circ C$	112
Figura 55. Mecanismo de reacción para la formación de oligogelantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído a pH neutro.....	114
Figura 56. Micrografías de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído.	115
Figura 57. Curvas de degradación para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído. Persulfato de potasio 1% p/v a distintos pH inicial y $T = 60^\circ C$	116

Figura 58. Curvas de degradación para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído. Monopersulfato de potasio 1% p/v a distintos pH inicial y $T = 60^{\circ}\text{C}$118

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Especificaciones de la poliacrilamida a emplear.	57
Tabla 2. Especificaciones químicas del agua de preparación.	57
Tabla 3. Propiedades del persulfato de potasio.	58
Tabla 4. Especificaciones del monopersulfato de potasio.	59
Tabla 5. Concentraciones de poliacrilamida y de agentes entrecruzantes a emplear en la preparación de los geles.	63
Tabla 6. Concentraciones de las soluciones de persulfato de potasio a emplear en los ensayos preliminares, tanto en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído a 60°C como en el sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído a 95°C (sellantes y no sellantes).	65
Tabla 7. Concentraciones de las soluciones de monopersulfato de potasio a emplear en los ensayos preliminares, tanto en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído a 60°C como en el sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído a 95°C (sellantes y no sellantes).	67
Tabla 8. Especificaciones de pH en las soluciones de persulfato y de monopersulfato de potasio a emplear para la degradación de los geles.	72
Tabla 9. Ensayos de botella preliminares para los geles de PAAm entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. $K_2S_2O_8$ como agente degradante. $T=95^{\circ}C$	75
Tabla 10. Observaciones tomadas durante la realización de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) como agente degradante, $T=95^{\circ}C$	77
Tabla 11. Datos cinéticos relacionados a la descomposición del persulfato de potasio a 95°C.	81
Tabla 12. Resultados de las pruebas de solubilidad realizadas al residuo sólido obtenido a partir de la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído, empleando persulfato de potasio como agente degradante.	83

Tabla 13. Concentración de iones sulfato luego de someter una solución acuosa de persulfato de potasio 1% p/v a degradación térmica. T= 95°C por 140 horas.....	89
Tabla 14. Concentración de iones sulfato luego de someter una solución de monopersulfato de potasio al 1% p/v a degradación térmica. T = 95°C por 140 horas.	94
Tabla 15. Pendientes de las curvas de degradación a diferentes pH iniciales de agente degradante, dentro de las primeras 7 horas de degradación. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante.	101
Tabla 16. Energías de enlace estándar involucradas en las posibles rupturas de ciertos enlaces en el gel de PAAm entrecruzado con una mezcla fenol – formaldehído.	103
Tabla 17. Ensayos de botella preliminares para los geles de PAAm entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído. $K_2S_2O_8$ como agente degradante. T=95°C. ...	107
Tabla 18. Pendientes de las rectas entre las 0 y las 17 horas de degradación, para las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído.....	110
Tabla 19. Datos cinéticos relacionados a la descomposición del persulfato de potasio a 60°C.	110

1. INTRODUCCIÓN.

Un yacimiento de crudo está formado por una matriz de roca porosa o arenosa, donde se encuentra una mezcla de crudo, agua y gas. Cuando se realiza una perforación, las presiones naturales del pozo proporcionan la fuerza suficiente para extraer desde un 20 al 30% del crudo contenido en la formación ^[1]. Sin embargo comienzan a aparecer diferentes problemas, los cuales ocasionan el decaimiento de la productividad en los pozos. Dentro de los problemas con mayor incidencia en la disminución de productividad se encuentra el aumento en la producción de agua debido a diversos factores tales como: Fugas detrás del revestidor y conificación.

Existen diferentes métodos que permiten corregir la producción excesiva de agua en pozos petrolíferos, dentro de los cuales se encuentran el uso de polímeros entrecruzados, que forman una red tridimensional (gel), la cual puede modificar selectivamente la producción de agua sin afectar la de crudo. Sin embargo, hay casos donde el diagnóstico previo realizado al pozo, ha presentado problemas en cuanto a la identificación adecuada del problema real asociado a la causa de la irrupción de agua, lo que ha ocasionado la aplicación incorrecta de los geles, produciendo el taponamiento completo de fluidos dentro de la matriz rocosa o arenosa, impidiendo la extracción de crudo ^[2].

Los sistemas gelificantes empleados en la industria, están compuestos en su mayoría, de polímeros y copolímeros de acrilamida entrecruzados con reactivos inorgánicos y orgánicos, dependiendo de las condiciones de temperatura y salinidad. Dentro de estos reticulantes se encuentran entrecruzadores del tipo melamina formadehído, los cuales presentan la ventaja de ser estables en un amplio rango de condiciones de pH, desde condiciones ácidas hasta condiciones fuertemente alcalinas. Adicionalmente, los compuestos nitrogenados tienen relativamente menor densidad de carga que muchos cationes metálicos y por lo tanto tienden a distorsionar al polímero en menor grado, a fin

de que se obtenga una estructura del gel más estable. Estos también tienden a ser menos costosos y tóxicos que muchos compuestos metálicos y por lo tanto se pueden utilizar más fácilmente en las formaciones de conexión con acuíferos a menor costo [3]. Estos entrecruzadores se emplean en el rango de 50° - 70°C.

También se emplean entrecruzadores del tipo fenol – formaldehído cuando las temperaturas están en el orden de 140°C. El entrecruzamiento ocurre en un amplio rango de pH. Una gran cantidad de geles descritos en la literatura [4] están formados por polímeros o copolímeros de acrilamida usando una combinación de fenol – formaldehído como entrecruzador, se ha reportado que estos experimentan un lento proceso de gelificación (desde unos pocos días hasta semanas), a temperaturas entre 90 y 100°C. Esta demora en el proceso de gelificación, junto con la razonable expectativa de que el entrecruzador fenol – formaldehído no interactúa fuertemente con la formación rocosa, sugieren que este gel representa un buen candidato para su aplicación a altas temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, la aplicación de sistemas gelificantes en pozos petroleros puede conducir al taponamiento de los mismos, esto podría ser corregido empleando oxidantes inorgánicos para degradar dichos geles, lo que permite la restauración de producción de crudo [5].

El persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) es un agente oxidante, el cual se descompone térmicamente en soluciones acuosas, produciendo especies radicales [5]. Estos radicales libres inducen la degradación de la poliacrilamida y conducen a un rápido decrecimiento de su peso molecular [6].

De forma análoga, el monopersulfato de potasio, es un agente oxidante el cual está presente como un componente de una sal triple con la fórmula $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$. La capacidad potencial de oxidación de éste, deriva de la química del perácido presente

en la sal (KHSO_5), la cual representa la primera sal de neutralización del ácido peroximonosulfúrico, también conocido como ácido de Caro ^[7].

En el siguiente trabajo, se estudia la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la descomposición de geles de poliacrilamida, observándose cómo afectan las distintas variables en la degradación de los geles y en los oxidantes antes mencionados. Entre las variables a estudiar, se encuentran la porosidad de los geles, las concentraciones del persulfato y del monopersulfato de potasio y el pH de los agentes degradantes. Adicionalmente, es de interés la caracterización de los productos de la reacción de degradación entre los sistemas de geles a estudiar y el persulfato y el monopersulfato de potasio.

2. MARCO TEÓRICO.

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 ^[8].

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). 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 1). Repulsiones del tipo coulómbicas e impedimentos estéricos son capaces de provocar expansiones de la cadena polimérica, incrementando así la viscosidad de las soluciones.

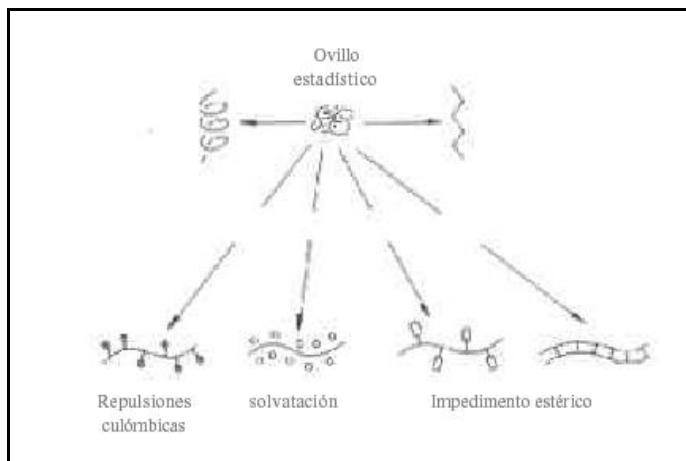


Figura 1. Distintos arreglos que pueden presentar los polímeros en solución acuosa, los cuales conducen a aumentos en la viscosidad de la solución.

En general, al incrementar la concentración del polímero en solución, la viscosidad aumenta ^[2].

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 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 acomplexadas.

Un gran número de grupos funcionales pueden causar la solubilidad en agua, claro, el grado de solubilidad dependerá del número, posición, frecuencia y propiedades de estos grupos funcionales ^[9].

2.2. Poliacrilamidas.

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 ^[10]. La formación del polímero y de los geles de poliacrilamida puede proceder vía polimerización por radicales libres, como se muestra en la figura 2; en 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 y las reacciones de gelificación de la misma, por lo tanto, uno de los pasos más importantes en la preparación de poliacrilamida y de sus geles es la evacuación o desgasificación de la solución a gelificar. Esta se realiza poniendo el frasco de la solución a polimerizar y/o a gelificar en una cámara de vacío o burbujeando nitrógeno en la solución a gelificar ^[11].

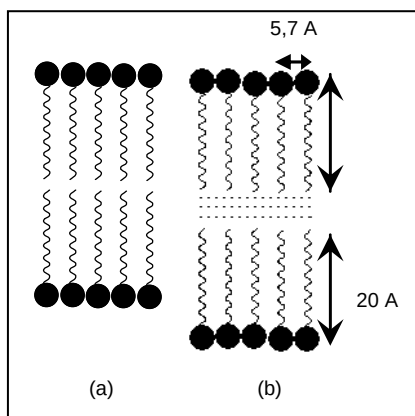


Figura 3. Estructura ideal de una micela de jabón (a) sin y (b) con monómero solubilizado.

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 ^[12].

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 ^[13].

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. Caracterización de polímeros.

La propiedad física de la poliacrilamida de mayor interés es la viscosidad de sus soluciones acuosas. La viscosidad intrínseca es usada para determinar el peso molecular viscosimétrico. Algunas poliacrilamidas de bajo peso molecular son suministradas comercialmente como soluciones acuosas viscosas, usualmente a una concentración de menos del 30% p/p, lo cual facilita su disolución al momento de ser usadas. Las poliacrilamidas son solubles en agua en todas las proporciones, sin embargo, concentraciones por encima del 70% p/p son tan altas como para considerar que el agua es soluble en el polímero. El peso molecular no parece afectar la solubilidad en agua del polímero, pero las poliacrilamidas de alto peso molecular tienden a formar geles a concentraciones por encima del 10%, debido a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

La viscosidad de las soluciones de poliacrilamida se incrementa casi logarítmicamente con la concentración. Un incremento de la temperatura produce una disminución de la viscosidad, pero ésta no es muy dramática ^[9].

Para entender las propiedades de los polímeros, es importante conocer sus estructuras. Entre los factores de los cuales depende el comportamiento de los polímeros en solución, se encuentran los tipos de grupos funcionales presentes en el polímero, la proporción de dichos grupos, la manera en la que estos se encuentran distribuidos a lo largo de la cadena polimérica y el peso molecular del polímero. Generalmente se caracteriza la estructura química de las unidades repetitivas, la fracción molar de monómeros, distribución de secuencias y el peso molecular. Para la obtención de información sobre el tamaño, la forma y el comportamiento de las moléculas en solución se realizan estudios de las propiedades reológicas ^[2].

2.3.1. Reología y Reometría dinámica.

La reología es la parte de la física que se encarga del estudio de la relación entre el esfuerzo y la deformación de la materia. 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 ^[14]:

- 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.

Existen dos tipos diferentes de comportamientos reológicos ^[15]:

Fluidos Newtonianos y los Fluidos No Newtonianos: En la figura 4(a) se observa que en los fluidos newtonianos existe una relación directa entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. La pendiente de la curva de esfuerzo cortante en función del gradiente de velocidad es una medida de la viscosidad aparente del fluido, por lo tanto, la viscosidad de los fluidos newtonianos permanece constante al variar el gradiente de velocidad. Por otro lado, en la misma figura puede observarse que los fluidos no newtonianos (dilatantes, pseudoplásticos y bingham) no presentan una relación directa entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad, por lo que la viscosidad aparente varía en función de éste último. En la figura 4(b) se muestra el comportamiento de la viscosidad aparente en función del gradiente de velocidad para cada fluido.

Flujo Dilatante: La viscosidad aparente aumenta a medida que aumenta el gradiente de velocidad al cual es sometido el fluido.

Flujo Pseudoplástico: La viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta el gradiente de velocidad sobre el fluido.

Flujo de Bingham ó Plástico: Requieren la aplicación de un esfuerzo de corte umbral antes de que se inicie el movimiento del fluido. Una vez que el flujo se inicia, la pendiente de la curva es lineal, lo que indica una viscosidad aparente constante.

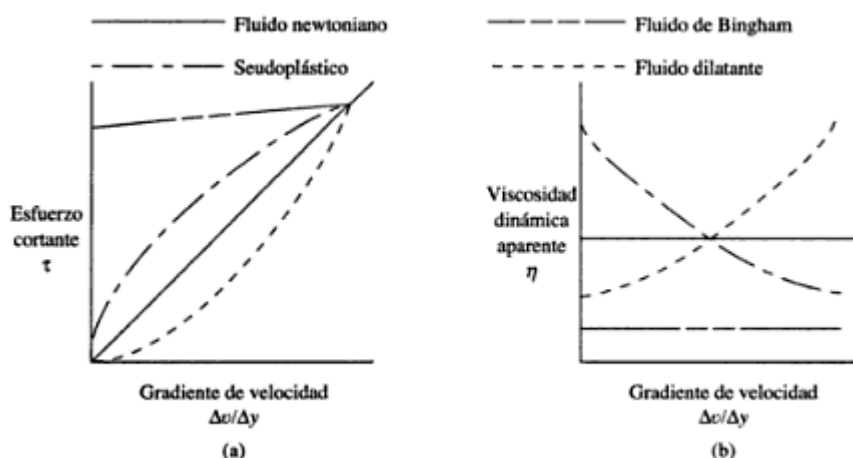


Figura 4. Comportamiento de los fluidos newtonianos y no newtonianos.

El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos, los cuales pueden relacionarse en algún grado con diferentes mecanismos moleculares. Estos fenómenos y sus principales mecanismos asociados son los siguientes ^[12]:

- **Flujo viscoso**, es la deformación en masa irreversible del material polimérico asociado al deslizamiento irreversible de las cadenas moleculares, unas sobre otras.
- **Viscoelasticidad**, en la que la deformación de la muestra de polímero es reversible, sin embargo ésta depende del tiempo y está relacionada con la distorsión de las cadenas poliméricas a partir de sus conformaciones de equilibrio.
- **Elasticidad de Hooke**, en el que solo se deforman las longitudes de enlaces y sus ángulos por efecto de la acción del esfuerzo. Cuando cesa el esfuerzo la recuperación es instantánea y reversible. El movimiento de trozos de cadena está altamente restringido.

La figura 5 muestra un fluido sometido a una deformación entre dos platos que se encuentran paralelos. El plato inferior se encuentra inmóvil y análogamente el plato superior se mueve a una cierta velocidad como consecuencia de una fuerza F que está siendo aplicada al mismo. El movimiento del plato establece un gradiente de velocidad en el fluido.

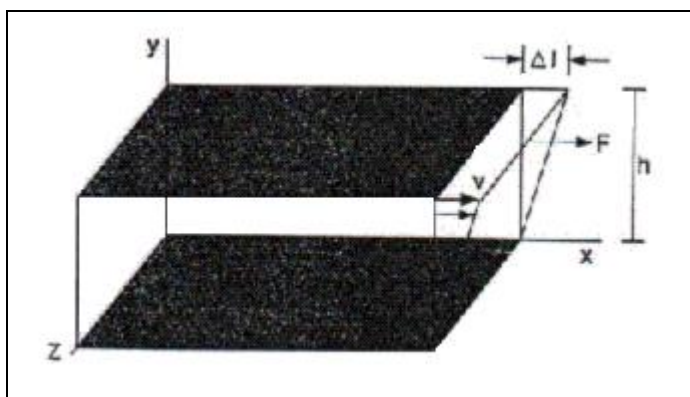


Figura 5. Fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos.

Generalmente, la metodología empleada para la realización de estudios del comportamiento viscoelástico de los polímeros y sistemas entrecruzados es la **reometría dinámica**. La elasticidad de un material se refiere a la habilidad de éste para almacenar energía y recuperar su configuración original luego de que la fuerza responsable de la deformación sea removida. Por otro lado, la viscosidad de un material se refiere a la habilidad que éste posee para disipar o perder la energía de deformación a través de su fluencia. 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 ^[16]. En la reometría dinámica, las propiedades viscoelásticas de un

polímero pueden ser medidas mediante un experimento dinámico, 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 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° ^[17]. En la figura 6, se muestra el comportamiento de los fluidos que son sometidos a una deformación sinusoidal ^[16].

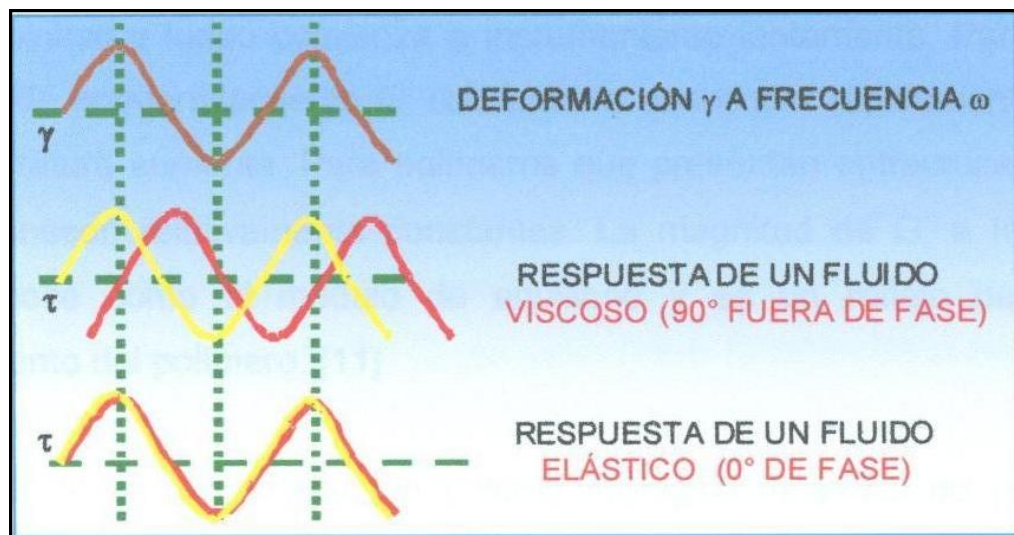


Figura 6. Comportamiento de los fluidos sometidos a una deformación sinusoidal.

Los parámetros básicos que miden el comportamiento de viscoelasticidad de los polímeros son ^[17]:

- **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 desfase.
 - G'' es el módulo de corte viscoso o de pérdida.
 - G' es el módulo de corte elástico o de almacenamiento.

En la figura 7, se muestra la relación entre estos parámetros que permiten medir la viscoelasticidad ^[17].

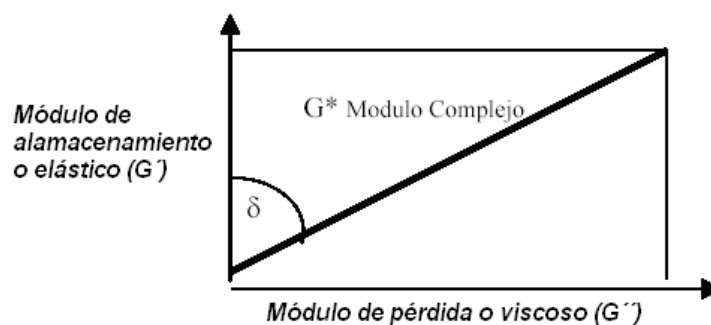


Figura 7. Representación de la relación entre el módulo complejo, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

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 ^[16].

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 ^[17]. En la figura 8 se

muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento o elástico (G'), en función de la deformación y se indican el rango de viscoelasticidad lineal y no lineal.

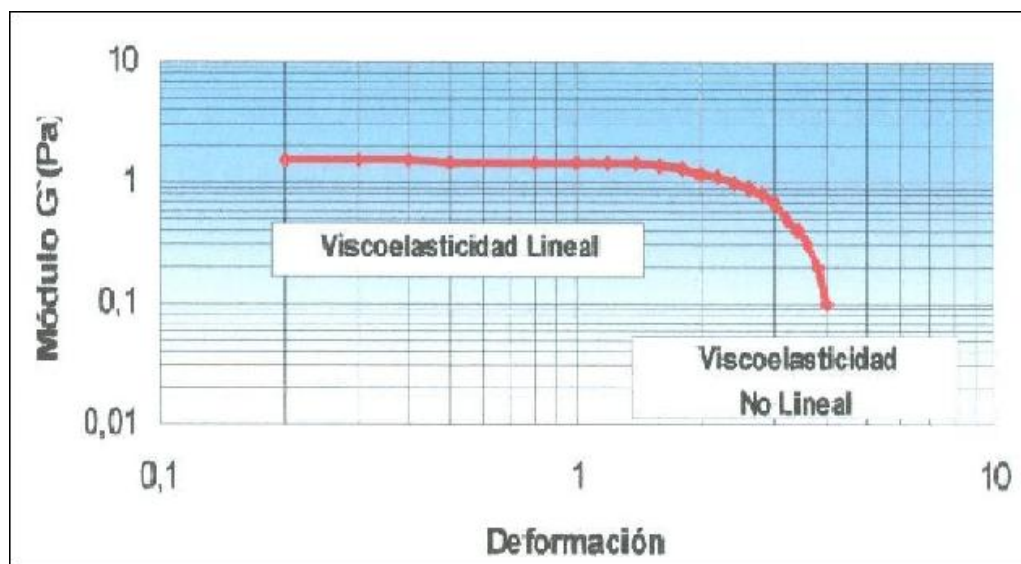


Figura 8. Comportamiento de la viscoelasticidad.

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 ^[16]:

$$G' = q\nu kT + G_{en} \quad (5)$$

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.

2.3.2. Otras técnicas de caracterización.

Para el estudio de la estructura química de los polímeros generalmente se usan técnicas como RMN, infrarrojo y análisis elemental. Estas técnicas también suelen emplearse para la determinación de la microestructura de polímeros y composición de co y terpolímeros. A continuación se explican brevemente algunas de estas técnicas:

2.3.2.1. Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros de emisión o absorción aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre estados cuánticos que corresponden a dos energías internas diferentes. La diferencia de energía ΔE entre los estados, está relacionado con las frecuencias de la radiación emitida o absorbida por la radiación $\Delta E = h\nu$. Las frecuencias en el infrarrojo en intervalos de longitudes de onda de 1 - 50 μm están asociados a la vibración molecular y a los espectros de vibración – rotación. En los polímeros, el espectro de absorción infrarroja es con frecuencia asombrosamente simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad, se debe en primer lugar por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayoría de las veces la misma frecuencia y en segundo lugar, por la rigurosidad de las reglas de absorción ^[12].

2.3.2.2 Reflectancia total atenuada.

La espectroscopia de reflectancia total atenuada es una técnica que se basa en el fenómeno de reflexión interna y permite la obtención de espectros de infrarrojo de muestras tales como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos, los cuales presentan dificultad en cuanto al tratamiento para la obtención de espectros IR de absorción (convencionales). El principio de esta técnica se fundamenta en el hecho de que cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso, se produce una reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja, aumenta a medida que aumenta el ángulo de incidencia, hasta llegar a un ángulo crítico en el que la reflexión es completa. Antes de reflejarse, el haz se comporta como si penetrase ligeramente en el medio menos denso, la distancia recorrida por el haz dentro del medio menos denso, varía desde una fracción de longitud de onda hasta varias longitudes de onda y depende de los índices de refracción de los dos materiales, de los ángulos de incidencia, de la longitud de onda incidente y del ángulo formado en la interfase. Esta radiación que penetra, se llama radiación evanescente y si esta es absorbida por el medio menos denso, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Este fenómeno se conoce como reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros obtenidos mediante esta técnica son similares a los de absorbancia ordinarios, se observan los mismos picos pero sus intensidades relativas son distintas ^[18]. Este método de caracterización proporciona una importante herramienta para la caracterización cualitativa de sistemas gelificantes, en cuanto al estudio de grupos funcionales.

2.3.2.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

Esta técnica se basa en que en condiciones apropiadas, al aplicar un campo magnético, una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia y la región de absorción es propia de las características de la muestra. El

fenómeno de absorción ocurre en función de ciertos núcleos presentes en las moléculas. Esta técnica junto con el apoyo de otras informaciones espectroscópicas y espectrométricas, permite la identificación de compuestos orgánicos.

Todos los núcleos se caracterizan por poseer ciertas propiedades magnéticas. En algunos núcleos, esta carga “spin” está sobre el eje nuclear y la circulación de la carga genera un dipolo magnético a lo largo del eje. El momento angular de carga de spin puede ser descrito en términos de un número cuántico de spin I , este número cuántico tiene valores de 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ y así sucesivamente. Esta magnitud intrínseca del dipolo generado, es expresada en términos del momento magnético nuclear μ .

En términos de la mecánica cuántica, el número spin determina el número de orientaciones que un núcleo puede asumir bajo la aplicación de un campo magnético uniforme externo. El protón posee un número de spin de $\frac{1}{2}$, por tanto éste sólo presenta dos niveles energéticos representados por las orientaciones $-\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$. Un ligero exceso de la población de protones se encuentra en el nivel más bajo de energía, en concordancia con la distribución de Boltzmann. Una vez establecidos los dos niveles de energía para el protón, es posible aplicar energía en forma de radiofrecuencia dentro de un campo magnético uniforme, para efectuar transiciones entre estos estados de energía. Una frecuencia de 100 MHz y un campo de 2,35 Tesla o cualquier combinación que mantenga estas proporciones, son necesarias para la observación del fenómeno descrito anteriormente. En estas proporciones el sistema entra en resonancia, la energía es absorbida por el protón, ocurren transiciones energéticas a los niveles más altos de energía y se obtiene un espectro. De aquí proviene el nombre de espectrometría de resonancia magnética nuclear.

La resonancia magnética nuclear de carbono 13, presenta algunas diferencias frente al de protones. Estas diferencias radican principalmente en que el núcleo de ^{12}C no es

magnéticamente activo (su número de spin es 0), pero el núcleo del ^{13}C , al igual que el núcleo de ^1H , tiene un número cuántico de spin (I) de $\frac{1}{2}$. Sin embargo, la abundancia natural del ^{13}C es solo del 1,1% frente al ^{12}C y la sensibilidad de este es del 1,6% frente a la del ^1H ; debido a esto, se necesita mayor cantidad de muestra para la obtención de los espectros y en principio un mayor tiempo de análisis, no obstante este problema fue resuelto con la aparición de los equipos de transformada de Fourier ^[19].

La aplicación más importante de la espectroscopia de RMN a los polímeros es el estudio de las configuraciones de cadena y microestructura. En casos como éste la Resonancia Magnética Nuclear representa la técnica más poderosa de las que se dispone, a excepción de la utilización de la difracción de rayos X en casos en los que el polímero posee una cristalinidad desarrollada ^[12].

2.3.2.4. Técnica de secado por liofilización.

La liofilización es un proceso donde el agua u otro solvente es removido de una solución congelada por sublimación, obteniéndose una estructura porosa que puede ser rehidratada posteriormente. Este proceso de secado es usado como alternativa sobre otros procesos de secado tradicionales, ya que el proceso opera a bajas temperaturas, siendo de gran utilidad para el secado de muestras que son sensibles al calor ^[20].

El proceso de secado está constituido por tres etapas: El congelamiento de la muestra, un secado primario y un secado secundario.

Congelamiento: Ya que la liofilización involucra un cambio de fase del solvente desde el estado sólido al estado gaseoso, el material a liofilizar debe ser congelado. El método empleado para el congelamiento y la temperatura final del producto congelado, afectan en la obtención de un material satisfactoriamente seco. Se busca que el producto ya

congelado posea una estructura sólida sin intersticios en los que haya líquido concentrado, para propiciar que todo el secado ocurra por sublimación.

Secado primario: El proceso de secado como tal puede ocurrir o no a bajas presiones, pero en tales condiciones es mucho más eficiente el proceso difusivo. Luego de haber congelado el material a liofilizar, debe tenerse un cuidadoso control de la temperatura y de la presión, con el objetivo de que todo el solvente pueda ser removido por sublimación. La velocidad de sublimación del solvente en el material congelado depende de las diferencias entre la presión de vapor del solvente en el producto y la presión de vapor en el colector del equipo. Las moléculas migran desde zonas de altas presiones hacia las de bajas presiones. Ya que la presión de vapor está relacionado con la temperatura, es necesario que la temperatura de la muestra sea mayor a la del envase colector del equipo. En el caso de agua como solvente, mientras procede la sublimación de los cristales de hielo, la interface hielo gas retrocede en el material. La finalización del secado primario tiene lugar cuando todos los cristales de hielo han sido removidos del material y el volumen ocupado por el material seco es equivalente al del material congelado.

Secado secundario: En esta etapa la velocidad de sublimación decrece progresivamente hasta aproximarse a cero, debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación. Este secado es llevado a cabo a temperaturas mayores a la ambiental, sin embargo, debe tomarse en cuenta la sensibilidad del material al aumento de la temperatura.

Los productos liofilizados pueden ser guardados por largos períodos de tiempo ya que en buena medida retienen las propiedades físicas, químicas y biológicas de sus estados originales. Los productos liofilizados pueden ser reconstituidos a su forma y estructura original por la adición de líquidos ^[21] y ^[22].

2.3.2.5. Microscopía Electrónica.

La microscopía electrónica (ME) en sus diferentes modos: Barrido (MEB), transmisión convencional (MET), de alta resolución y difracción de electrones, representan una de las técnicas de mayor utilidad en diferentes áreas de investigación, sin embargo en el área de polímeros esta técnica requiere que la muestra presente estabilidad frente al haz de electrones de alta energía y presenta altas exigencias con relación a las características de la muestra a ser observada. Se han desarrollado una gran cantidad de métodos para la preparación de polímeros y geles para ser estudiados mediante microscopía electrónica de transmisión o de barrido. Esta técnica permite estudiar la morfología de polímeros cristalinos, observación directa de muestras delgadas pequeñas, observar diagramas de difracción electrónica en la superficie de la muestra, entre otros ^[23].

2.4. Geles.

Un gel es un sistema basado en fluidos, a los cuales se les ha impartido alguna propiedad estructural tipo sólido. Estas propiedades estructurales suelen ser de naturaleza elástica. El gel es un estado intermedio entre líquido y sólido y consiste en una red polimérica tridimensional (Figura 9) con fluido atrapado en su interior ^[23].

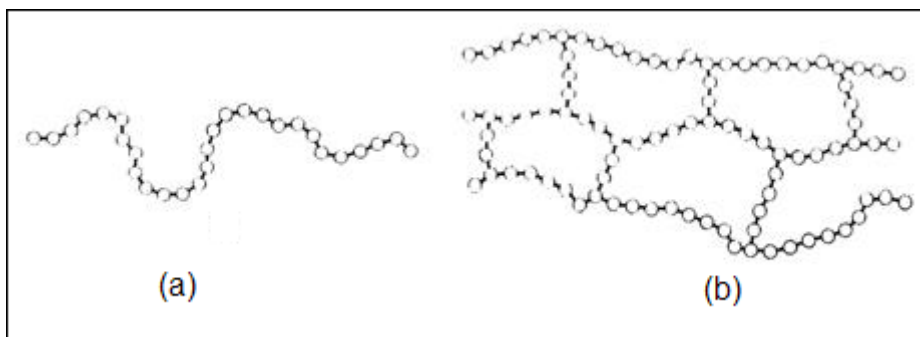


Figura 9. Representación de (a) polímero lineal y (b) entrecruzado.

Se puede considerar en una primera aproximación que un gel producto de una reacción entre poliacrilamida y un entrecruzador orgánico es un enrejado tridimensional de fibras lineales unidas por moléculas de entrecruzador ^[24]. 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 ^[25]. Los polímeros entrecruzados son usados de manera convencional para el control de la movilidad y la permeabilidad en operaciones de recuperación de crudo.

De forma general la red formada depende de la cinética de las distintas reacciones de entrecruzamiento y del número de grupos funcionales en el polímero y en el entrecruzador. Polímeros y entrecruzadores con baja funcionalidad suelen ser menos eficientes al formar la red del gel que aquellos con alta funcionalidad ^[26].

2.4.1. Entrecruzador melamina – formaldehído.

Entrecruzadores del tipo melamina – formaldehído, el cual puede ser usado en un rango de temperatura que va desde los 50 a los 70°C, suelen presentar gran estabilidad frente a una gran variedad de condiciones experimentales y suelen ser empleados como agentes entrecruzantes de una gran cantidad de especies poliméricas, en distintas condiciones de acidez y basicidad. Este tipo de agentes entrecruzadores ha ido sustituyendo a entrecruzadores metálicos, ya que los primeros suelen presentar una mayor toxicidad y suelen ser más costosos. Adicionalmente, los entrecruzadores nitrogenados frente a los del tipo metálico ofrecen la ventaja de distorsionar mucho menos la estructura del gel a obtener, ya que este tipo de entrecruzadores presenta una densidad de carga mucho menor que la de los cationes metálicos.

El polímero usado para la reacción de entrecruzamiento contiene sitios para coordinarse con el agente entrecruzador. Estos sitios de entrecruzamiento, generalmente comprenden grupos funcionales en el polímero, tales como grupos carboxilatos, grupos hidroxilo y amidas. Estos grupos poseen átomos donadores de electrones que son capaces de formar enlaces covalentes con el agente entrecruzador ^[3].

Hay básicamente dos clases de resinas melamina – formaldehído: Una parcialmente alquilada y otra totalmente alquilada, las estructuras típicas se muestran en la figura 9.

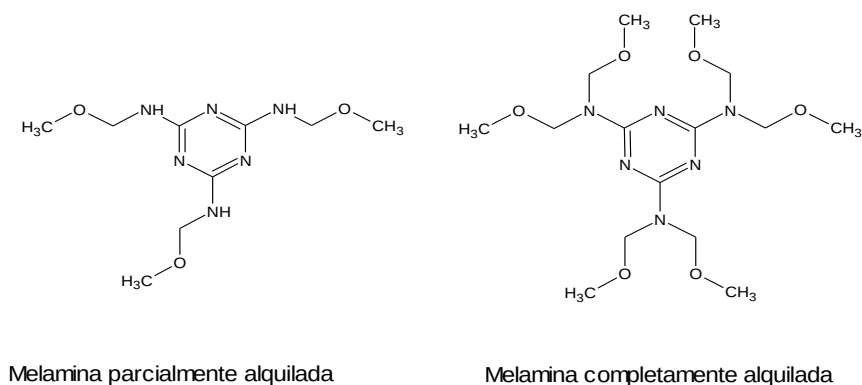


Figura 10. Estructuras de entrecruzadores típicos de melamina – formaldehído en medio alcohólico (metanol).

Estas estructuras difieren principalmente en su nivel de funcionalidad en los grupos aminos y metioles. La cantidad de estos últimos es importante, ya que éste es el involucrado en la reacción de condensación que conlleva a la reacción de entrecruzamiento ^[26]. La melamina con el formaldehído por sí solos son capaces de reaccionar entre sí en ciertas condiciones de pH, esta reacción de polimerización y entrecruzamiento es producto de un ataque del par de electrones de los átomos de nitrógeno al grupo carbonilo seguido de una condensación. La reacción se muestra en la Figura 11 ^[27].

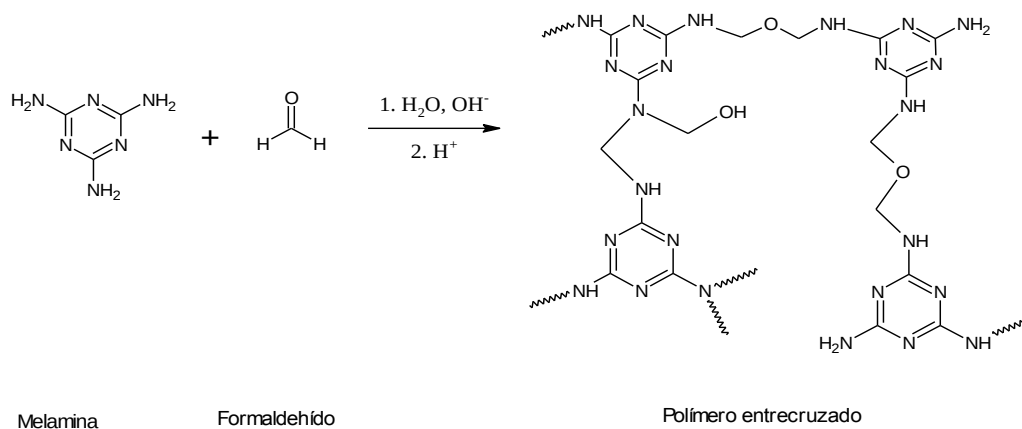


Figura 11. Reacción de polimerización y entrecruzamiento entre la melamina y el formaldehído.

2.4.2. Entrecruzador Fenol – Formaldehído.

Entre la gran cantidad de sistemas gelificantes descritos en la literatura, los que se forman con polímeros y copolímeros de acrilamida usando una combinación de fenol formaldehído como entrecruzadores, presentan relativamente un lento proceso de gelificación (desde unos días a semanas o más) a 90 – 100°C ^[4]. De manera similar, este tipo de resina fenólica es capaz de entrecruzarse entre sí en determinadas condiciones de reacción. El desarrollo de la estructura de la fase vítrea es fuertemente dependiente de los enlaces formados durante la fase de cura y de la microestructura de la resina fenol – formaldehído curada. El fenol formaldehído puede polimerizar 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. Un exceso de formaldehído da por resultado una estructura tipo resol y análogamente, un exceso de fenol da por resultado una estructura tipo novolac. La proporción fenol formaldehído determina la naturaleza de los enlaces a formar, si el enlace entrecruzador será del tipo éter (- O -) o del tipo metileno (- CH₂ -) ^[26]. La figura

12 muestra un esquema de la reacción de polimerización por condensación para el fenol – formaldehído [28].

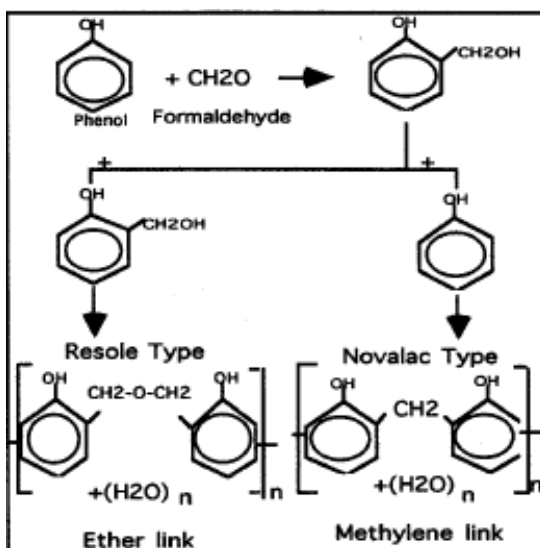


Figura 12. Ilustración esquemática de la formación de las estructura tipo resol y novolac.

El parámetro que presenta mayor interés de entre varios factores, es el tamaño de poros de la red, ya que del mismo depende el efecto de tamizado que sufren las moléculas de muestras o reactivos al atravesar el gel. El tamaño de poros es inversamente proporcional al grado de reticulación; por tanto, un gel que está muy reticulado presenta tamaños de poros pequeños. Como es de esperar, cuando se lleva a cabo la reacción de entrecruzamiento para la formación del gel, los poros no presentan todos los mismos tamaños, sino que presentan tamaños variables, presentando una determinada dispersión alrededor de un valor medio (Figura 13). Se han propuesto muchos modelos de la dispersión del tamaño de poros alrededor de un valor medio; el que mejor se adapta a la realidad es el que supone una distribución logarítmica normal; es decir, el logaritmo del radio del poro sigue una distribución normal. El tamaño de poros depende de la concentración total del monómero ($\%C_{\text{Tm}}$) y de la cantidad relativa de cruces ($\%C$) (ecuaciones 6 y 7), donde específicamente el

término entrecruzador se refiere a la cantidad de grupos responsables del entrecruzamiento, pero además depende de factores tales como la temperatura de polimerización, la concentración de los catalizadores e inhibidores de la polimerización y también del pH y la fuerza iónica del medio ^[24].

$$\%C_{Tm} = \frac{(\text{Acrilamida} + \text{Entrecruzador})}{100 \text{ mL disolución}} \quad (6)$$

$$\%C = \frac{\text{Entrecruzador} \times 100}{\text{Acrilamida}} \quad (7)$$

- Donde: - $\%C_{Tm}$ es la concentración total del monómero.
 - $\%C$ es la cantidad relativa de cruces.

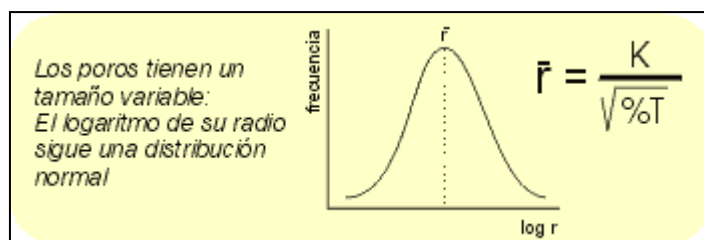


Figura 13. Distribución del Logaritmo del radio de los poros.

Como se muestra en la Figura 14, el tamaño del poro depende en primer lugar, de la concentración total del monómero ($\%C_{Tm}$) y adicionalmente, de la cantidad relativa de cruces ($\%C$) ^[24].

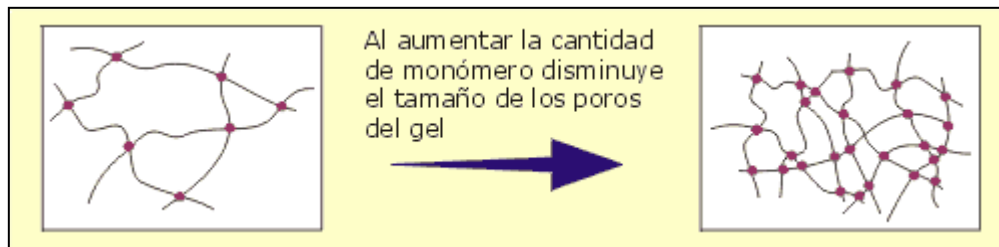


Figura 14. Efecto de aumentar la cantidad total de monómero en el tamaño de poros en el gel.

2.5. Uso de los polímeros en áreas de exploración y producción petrolera.

A medida que los yacimientos petrolíferos maduran; es decir, a medida que son explotados, ocurre un aumento de la probabilidad de producir porcentajes significativos de agua. Muchos yacimientos producen agua por la acción de un acuífero natural, cuyas aguas irrumpen en dicho yacimiento en cualquier momento de su vida productiva. En otros casos, el agua presente es producida por la aplicación de métodos de recuperación, que incluyen la inyección de agua por los flancos del reservorio o por arreglos geométricos de pozos inyectores y productores. En ambos casos, la presencia de una gran cantidad de agua en el yacimiento representa un problema, ya que esta afecta la capacidad de producción, tratamiento y manejo de las corrientes de crudo, creando así problemas económicos (mayores costos asociados a los procesos antes mencionados). Adicionalmente, con la producción de agua se presentan una serie de problemas colaterales, algunos de ellos son ^[23]:

- Mayor consumo energético, ya que aumenta el peso de la columna de crudo a levantar del yacimiento.
- Se presenta corrosión en las tuberías de producción y líneas de transporte.

- Precipitación de carbonatos (escamas), las cuales son capaces de producir la obstrucción de equipos de producción en el subsuelo y en las tuberías, tanto de producción como de transporte.
- Se dan las condiciones para la formación de emulsiones.
- Se requieren aplicar tratamientos de purificación a las aguas de formación antes de desecharlas al ambiente, ya que estas presentan un alto nivel de contaminantes.

2.5.1 Inyección de soluciones poliméricas acuosas para la reducción del agua de producción.

La inyección de soluciones poliméricas acuosas como un método de recuperación secundaria o terciaria de crudos, es una técnica usada para la recuperación del crudo por una perforación central como se muestra en la Figura 15.

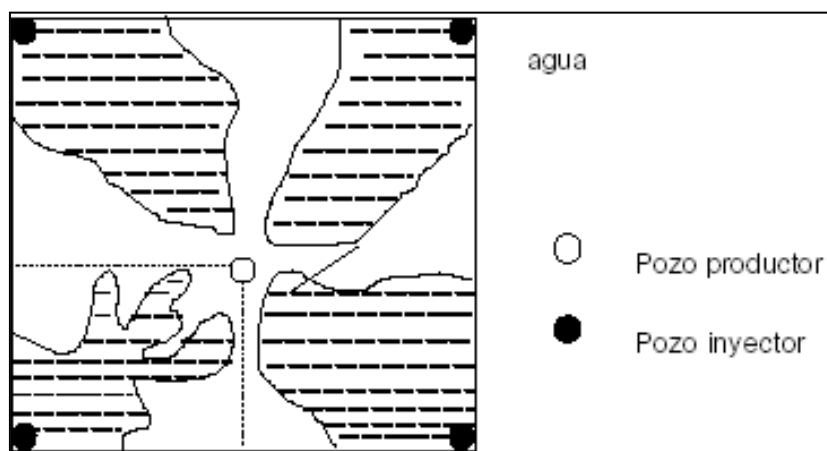


Figura 15. Diagrama esquemático de una operación de recuperación de crudo mediante la inyección de soluciones acuosas.

Cuando se lleva a cabo una perforación, las presiones naturales del pozo permiten extraer desde un 20% a un 30% del crudo contenido en la formación. Esta técnica se basa en el arrastre con soluciones acuosas de viscosidad elevada, proporcionando una extracción de hasta el 70% del crudo en la formación. Las soluciones poliméricas acuosas causan y/o reducen la movilidad de la fase acuosa, incrementando su viscosidad y reduciendo la permeabilidad de la roca porosa al agua ^[2].

Entre los problemas asociados a esta técnica de recuperación está la presencia de cationes bivalentes (como el Ca^{2+}), los cuales tienden a causar la floculación del polímero empleado, exhibiendo una pérdida considerable de la viscosidad. Entre otras dificultades también se encuentran la adsorción, la inestabilidad, los efectos térmicos entre otros.

Para la aplicación de la recuperación mejorada de petróleo, el sistema a usar debe cumplir con ciertos requerimientos importantes, entre estos tenemos que la estructura del polímero disuelto debe ser estable en las condiciones a las cuales va a ser sometido. Adicionalmente debe procurarse la mayor estabilidad mecánica, química y biológica. Otro factor importante es la necesidad de disminuir la tensión interfacial entre el “slug” del polímero y el crudo. Para resolver esto, se han aplicando dos procesos: Primero, un “slug” de microemulsión es usado para la movilización del crudo en los microporos (desplazamiento microscópico) y segundo, el proceso anterior es seguido por un “slug” de polímero para el desplazamiento macroscópico del crudo ^[29].

Los polímeros solubles en agua del tipo poliacrilamidas y sus derivados, tienen una gran aplicación en procesos de recuperación mejorada de crudo y además, como modificadores del perfil de inyección o producción de agua. En el primer caso se necesita que el polímero incremente la viscosidad del agua y en el segundo caso, se utiliza en sistemas gelificantes para taponar zonas de alta permeabilidad o como

polímeros altamente absorbibles, capaces de modificar la mojabilidad de la formación al agua ^[30].

2.5.2. Aplicación de geles para el control de la producción excesiva de agua en pozos petroleros.

Los sistemas gelificantes constituyen también otra alternativa del uso de polímeros. La aplicación de estos, representa una solución para pozos con excesiva producción de agua. Una vez en el yacimiento, el gel ocupa los espacios porales afectando así la permeabilidad, que va desde la disminución de la permeabilidad relativa de los fluidos hasta el bloqueo total. Los geles que son capaces de reducir en mayor grado la permeabilidad del agua respecto a la permeabilidad del crudo, se les denomina “Gel con efecto DPR” (Reducción desproporcional de la permeabilidad).

Los geles a usar en el control del agua en las fases de explotación deben cumplir con ciertas características, el sistema a usar debe ser coherente; es decir, en el sistema de dos componentes formado por una sustancia sólida en una fase líquida, ambos deben extenderse continuamente y completamente a través del sistema. Cada fase entre sí e interconectados. Adicionalmente, el gel a utilizar debe presentar un comportamiento similar al de los sólidos bajo la aplicación de fuerzas mecánicas.

En Venezuela, PDVSA - INTEVEP, S.A, ha desarrollado una tecnología llamada MULTIGEL®, usado para el control de la excesiva cantidad de agua en los procesos de producción de petróleo, aplicable tanto a pozos inyectoros como productores. La tecnología MULTIGEL® puede ser configurado como gel sellante, el cual es de consistencia fuerte y otro de consistencia suave conocido como Gel no sellante o con efecto DPR. Los sistemas sellantes divergen todo el flujo de la zona donde se coloca el volumen del gel, mientras que en el caso de los sistemas no sellantes, estos ejercen un efecto no proporcional a las permeabilidades efectivas, siendo sellado el flujo

mayormente al agua que al petróleo en una misma arena. Este tipo de sistema gelificante se usa en formaciones que presentan heterogeneidades o canalizaciones, en zonas que aún poseen reservas petrolíferas importantes, por lo tanto, requieren una reducción de la producción de agua sin afectar significativamente la producción de petróleo en la misma arena o zona del yacimiento asociada al pozo.

Ambos sistemas están compuesto por un polímero soluble en agua, junto con un agente entrecruzador. Cuando este sistema se encuentra en el yacimiento a las condiciones de presión y temperatura correspondientes, ocurre el proceso de gelificación, formando una red tridimensional que atrapa agua en su interior. Adicionalmente, una vez formado el gel este reduce la permeabilidad del medio poroso, bloqueando el paso de los fluidos contenidos en ella.

Antes de la utilización del gel en un yacimiento, debe realizarse inicialmente una evaluación del mismo. El adecuado diagnóstico representa un alto porcentaje del éxito del tratamiento. Generalmente aquellos pozos que presentan cortes de agua del 70%, ubicados en sectores del yacimiento con reservas de crudo significativas y que además, presenten temperaturas menores a los 160° C, son candidatos potenciales para su tratamiento con geles poliméricos.

Los sistemas de geles también son usados para bloquear zonas preferenciales características de yacimientos heterogéneos y naturalmente fracturados. Esta última aplicación provoca la divergencia del flujo de la inyección de agua de los canales altamente permeables a los de baja permeabilidad, permitiendo así un mayor recobro y una prolongación de la vida productiva de los pozos del yacimiento.

Es importante establecer algunos conceptos relacionados con el mecanismo de cómo actúan los sistemas gelificantes para maximizar el recobro en yacimientos sometidos a procesos de recuperación secundaria (inyección de agua o gas). El empleo de sistemas

gelificantes se basa en el mejoramiento de la eficiencia de barrido (producción o inyección) a nivel de pozos en el yacimiento; sean pozos productores o inyectoras y su aplicación se traduce en el mejoramiento de perfiles de producción o inyección mediante estos tratamientos, con la finalidad de reducir permeabilidades efectivas o como agentes de bloqueo.

Los geles pueden penetrar distancias significativas en el medio poroso, sin embargo, el grado de invasión está delimitado por la reacción de gelificación (incremento en la viscosidad). Por lo tanto, el grado de invasión está determinado por los tiempos de gelificación diseñados para cada caso. Por lo general, estas distancias no suelen sobrepasar los 9,1 metros en el yacimiento.

Como se mencionó anteriormente, la utilización de sistemas gelificantes tiene como objetivo bloquear o reducir la capacidad de flujo de los canales de alta permeabilidad evitando dañar las regiones productoras de petróleo con menor permeabilidad (Figura 16).

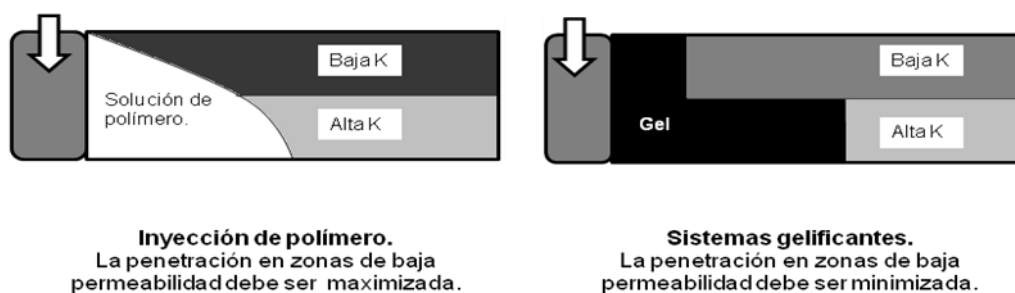


Figura 16. Comparación entre la inyección de polímero y el uso de sistemas gelificantes.

La aplicación de sistemas gelificantes puede llevarse a cabo en etapas muy tempranas de la vida productiva del pozo, en este caso el uso está asociado a problemas de productividad y en etapas más avanzadas o maduras, cuando los procesos de

recuperación secundaria (inyección de agua o gas) están canalizados por zonas que presentan alta permeabilidad y no logran realizar barridos eficientes en las zonas de baja permeabilidad, por lo que se requiere bloquear el acceso a dichas zonas de mayor permeabilidad divergiendo y forzando el flujo de la inyección a buscar zonas que no hayan sido contactadas, ni barridas eficientemente por la inyección de agua o gas. En este tipo de situaciones el uso de los sistemas gelificantes es minimizar la penetración de los sistemas gelificantes o los agentes reductores de permeabilidad efectiva en las zonas donde se encuentra el petróleo con menor permeabilidad ^[23].

2.6. Degradación de polímeros.

Desde un punto de vista clásico, el término degradación significa destrucción de la estructura. En una de sus acepciones relacionadas con los polímeros, se considera la degradación como un proceso que lleva al deterioro de las propiedades y que puede seguirse por reducción en el peso molecular. Hay dos tipos generales de procesos de degradación de polímeros, los cuales corresponden a dos tipos de polimerización. La reacción por etapas y la reacción en cadena.

La degradación al azar es análoga a la polimerización por etapas: En este caso, la ruptura se produce en puntos al azar a lo largo de la cadena. Este tipo de degradación exhibe las siguientes características:

- Los productos mayoritarios son típicamente fragmentos de monómeros, dímeros, trímeros y así sucesivamente hasta llegar a un peso molecular por encima de unos centenares.
- La velocidad de degradación es inicialmente rápida y se acerca a un máximo.

La despolimerización en cadena implica la liberación sucesiva de unidades de monómero a partir de un extremo de la cadena en una reacción de despropagación o que es esencialmente la inversa de la polimerización en cadena. También puede ocurrir la liberación en eslabones débiles. Un eslabón débil puede ser visto como un defecto en la cadena, tal como un fragmento de iniciador, peróxido u otras impurezas de polimerización. La despolimerización en cadena presenta tres características importantes^{[12] y [31]}:

- El producto mayoritario (sea este volátil o no) es el monómero.
- El decrecimiento en volumen del polímero, por la disminución del peso molecular es inicialmente no observable.
- La velocidad de conversión decrece gradualmente.

Ambas clases de degradación pueden ocurrir separadamente o en combinación, pueden ser iniciados térmicamente, por luz ultravioleta, oxígeno, ozono u otro agente externo y pueden ocurrir completamente al azar, o con preferencia en los extremos de cadena o en otros enlaces débiles.

En algunos casos, es posible diferenciar los dos procesos por un seguimiento del peso molecular del residuo como función del alcance de la reacción. El peso molecular cae rápidamente al irse produciendo la degradación, pero puede permanecer constante en la despolimerización de la cadena, pues moléculas enteras son reducidas a monómero que en algunos casos pueden escapar de la muestra residual como gas. La caracterización de los productos de degradación también permite establecer la diferencia entre los dos procesos: El producto final de la degradación al azar es probable que sea una mezcla dispersa de fragmentos de peso molecular hasta varios

centenares, mientras que la despolimerización en cadena suministra grandes cantidades de monómero ^[12].

Otro tipo de degradación es la que ocurre por grupos sustituyentes. En este tipo de degradación, los sustituyentes atados a la cadena principal del polímero son modificados o eliminados. El ejemplo más característico de este tipo de degradación, es el caso del policloruro de vinilo, el cual por encima de los 200°C pierde HCl, formándose un polieno fuertemente coloreado. (Fig. 17) ^[31].

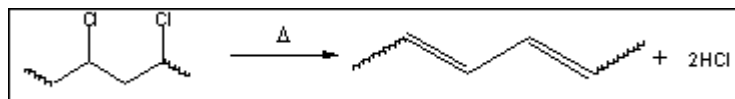


Figura 17. Reacción de degradación térmica del PVC.

Algunos indicios que muestran que un polímero está siendo degradado son la observación de que está ocurriendo endurecimiento, fragilidad, ablandamiento, formación de grietas y / o decoloración.

2.6.1. Poliacrilamida. Modos de degradación.

La poliacrilamida es degradable por una variedad de métodos que incluyen la degradación térmica, la fotodegradación, la degradación biológica, la degradación mecánica y la degradación química, siendo esta última de interés para la realización de este trabajo de investigación.

2.6.1.1. Degradación térmica: La estabilidad térmica se refiere a la habilidad que posee un material de mantener sus propiedades mecánicas iniciales, tales como su peso, dureza y/o elasticidad a varias temperaturas. Por otro lado, la degradación térmica puede ser definida en función del deterioro de las propiedades del polímero. Las

reacciones de degradación toman importancia durante dos fases de la vida del polímero sintético: Primero, durante la síntesis, ya que tanto reacciones térmicas como oxidativas pueden ocurrir y segundo, durante la vida de servicio del polímero, al ser expuesto por tiempo prolongado a radiación o a oxidación ^[31]. La degradación térmica de la poliacrilamida es influenciada por un número de factores que incluyen el peso molecular, la copolimerización, el modo de síntesis, el contenido de oxígeno y la presencia de impurezas. Sin embargo, se ha sugerido que existen ciertas regiones de temperaturas comunes donde la degradación ocurre de manera independiente de estos factores. Estas regiones son tres: La primera, por debajo de los 200°C, la segunda entre 200 y 300°C aproximadamente, y la tercera por encima de los 300°C.

En la primera región, por debajo de los 200°C, la pérdida de peso (de alrededor del 11%) en el polímero es debida a la liberación de compuestos volátiles, principalmente agua. Esto ha sido determinado mediante la realización de estudios termogravimétricos de muestras de poliacrilamida sin y con la realización de lavados previos con subsecuente secado al vacío.

En la segunda región, a temperaturas por encima de los 200°C, la poliacrilamida comienza a sufrir cambios químicos irreversibles, producto de la degradación térmica. En esta región la degradación se inicia mediante reacciones intra e intermoleculares de imidización por los grupos -NH_2 . En este proceso se liberan cantidades de H_2O , NH_3 y en menor cantidad CO_2 . Un resumen de las reacciones involucradas en esta región de temperaturas, sobre todo cerca de los 300°C, se muestra en la figura 18.

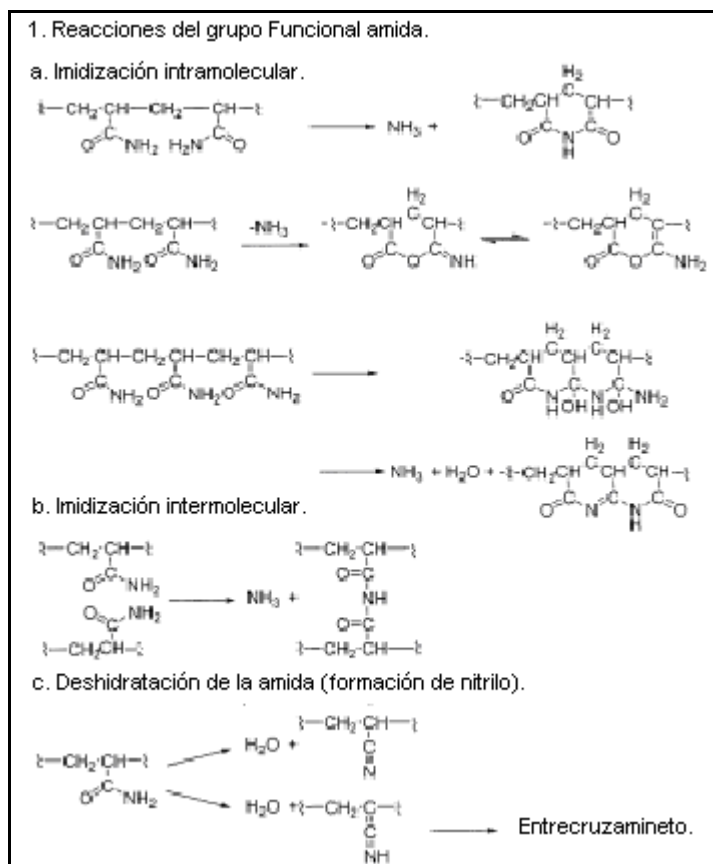


Figura 18. Esquema de degradación de poliacrilamida cerca de los 300°C.

En la tercera región, la degradación térmica se caracteriza por la descomposición de los grupos imidas formadas en la región anterior. En las reacciones involucradas se forman grupos nitrilos y compuestos volátiles como CO₂ y H₂O. Adicionalmente ocurren rupturas en la cadena formando varios grupos glutarimidas y largas cadenas hidrocarbonadas. Un esquema de las reacciones involucradas en esta región se muestra en la figura 19.

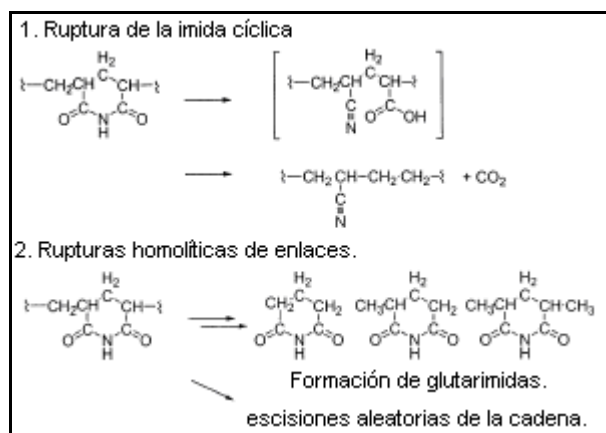


Figura 19. Esquema de la degradación de la poliacrilamida en la región por encima de los 300°C.

2.6.1.2. Fotodegradación de poliacrilamida: Es un proceso complejo que ocurre mediante una ruptura en la cadena principal polimérica, vía radical libre. También ocurren reacciones de entrecruzamiento, introducción de grupos funcionales, incluyendo insaturaciones y la formación de productos de bajo peso molecular. La luz del sol es una fuente de radiación para la fotodegradación. Luego de la absorción de luz por parte de la atmósfera, la luz remanente todavía posee radiación de longitudes de onda del UV y del visible con energía suficiente para causar las escisiones en la cadena polimérica. En presencia de oxígeno ocurre fotooxidación, donde adicionalmente a las escisiones producidas por la radiación UV – visible, la presencia de oxígeno conlleva a reacciones en las que se producen radicales hidróxido ($\cdot\text{OH}$), sin embargo, solo una pequeña parte de estos radicales están involucrados en las escisiones de las cadenas poliméricas. Un resumen de las reacciones de fotooxidación se muestra en la figura 20.

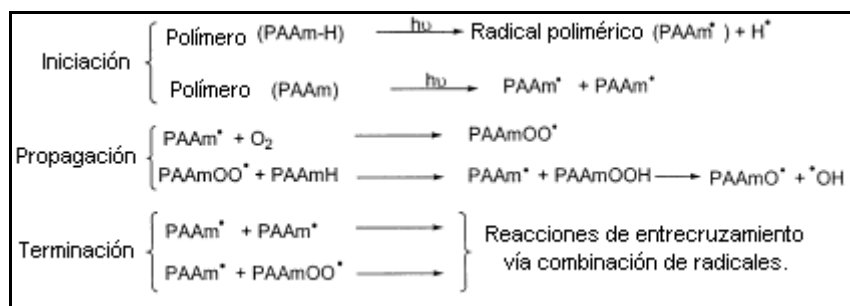


Figura 20. Reacciones propuestas involucradas en la fotooxidación de la poliacrilamida.

En experimentos en ausencia de oxígeno, la fotodegradación conlleva a la formación de diversos intermediarios tipo radicales libres con relativa abundancia y estabilidad, dependiendo de la temperatura a la cual se lleve el experimento. También se obtienen productos entrecruzados, debido a la formación de carbenos formados al transcurso de la reacción. De igual manera se muestra un resumen de las reacciones involucradas en la fotodegradación de la poliacrilamida (Figura 21).

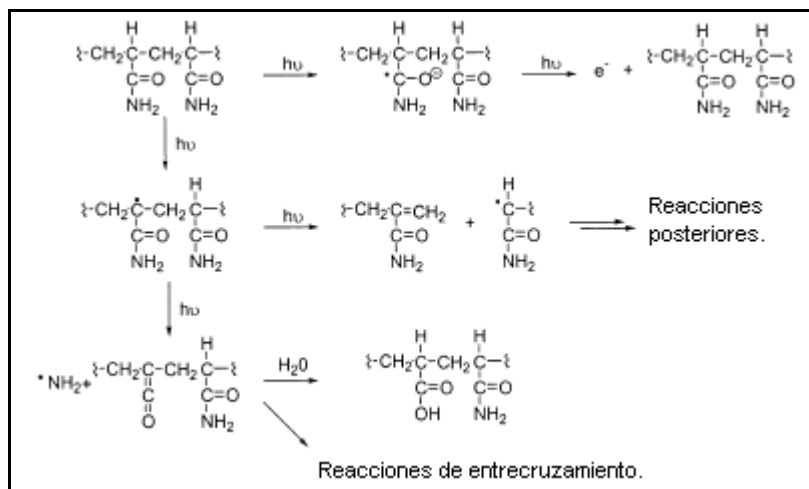


Figura 21. Reacciones propuestas involucradas en la fotodegradación de poliacrilamida.

2.6.1.3. Biodegradación de poliacrilamida: Involucra la interacción del polímero con microorganismos, produciendo cambios en la estructura del polímero. El grupo $-\text{NH}_2$ de la amida es susceptible a la degradación por microorganismos, formando ácido acrílico, NH_3 y subsecuentemente, acrilatos de amonio. Por lo tanto, la poliacrilamida es considerada una fuente de nitrógeno.

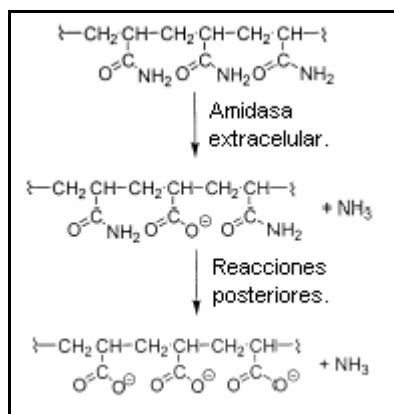


Figura 22. Amidasa induciendo la degradación biológica de la poliacrilamida.

2.6.1.4. Degradación mecánica de poliacrilamida: Envuelve cambios irreversibles del material polimérico, incluyendo una marcada reducción de la viscosidad. Este tipo de degradación conduce a escisiones de enlaces en la cadena polimérica y consecuentemente, generación de radicales libres. Se han propuesto distintas teorías con respecto a la naturaleza química de los cambios observados en las propiedades físicas y del destino de los radicales libres generados. Una de estas teorías propone que los cambios físicos son consecuencia de la formación de especies poliméricas de menor peso molecular luego de la degradación. Otra teoría propone que la distribución del peso molecular de la poliacrilamida degradada, permanece relativamente estable y que las reacciones de entrecruzamiento son las responsables de los cambios observados en las propiedades físicas. En la figura 23 se muestra un mecanismo de degradación mecánica de la poliacrilamida.

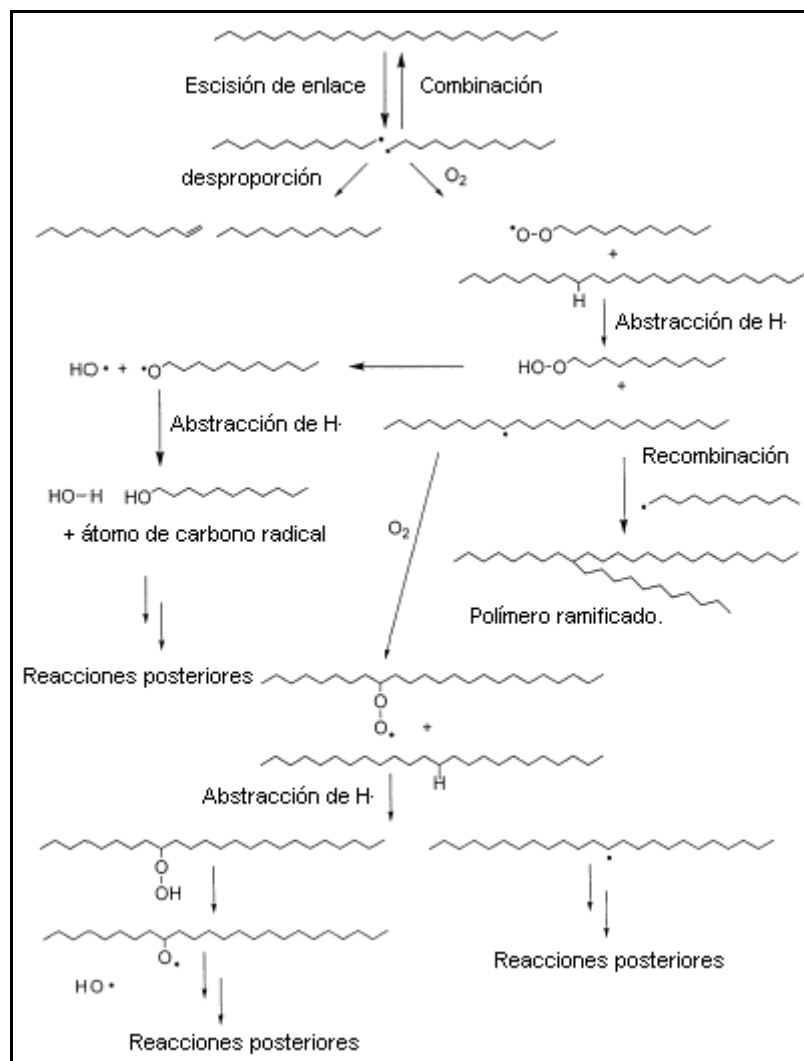


Figura 23. Mecanismo propuesto vía radical libre para el entrecruzamiento de la poliacrilamida durante la degradación mecánica.

2.6.1.5. Degradación química de poliacrilamida: Comprende un gran número de posibles reacciones, tomando en cuenta la enorme cantidad de condiciones de reacción a la que el polímero puede ser expuesto. Entre las degradaciones químicas más sencillas y comunes que puede sufrir la poliacrilamida están las reacciones de hidrólisis, tanto ácidas como básicas. En la figura 24 y 25, se muestra respectivamente las degradaciones de poliacrilamida tanto en medio ácido como básico.

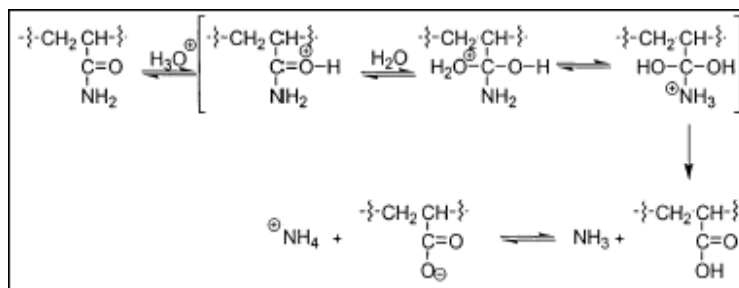


Figura 24. Hidrólisis ácida de la poliacrilamida.

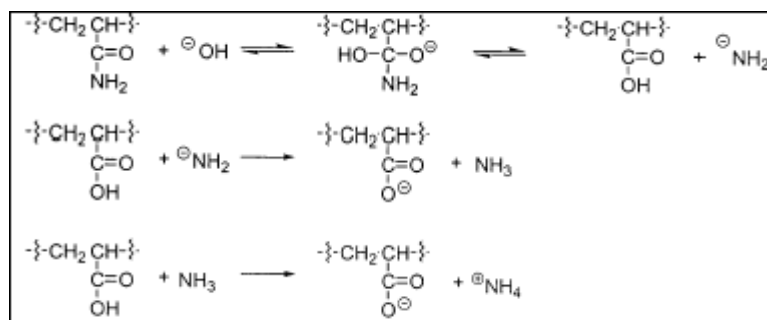


Figura 25. Hidrólisis de poliacrilamida en condiciones alcalinas.

Otro tipo de degradación química de PAAm, la cual es de interés, es la que se lleva a cabo por reacciones entre el polímero y radicales libres. Este tipo de degradación ha sido bastante estudiado. La descomposición de ciertos compuestos causa la formación de radicales libres, los cuales son capaces de provocar un gran número de reacciones. Este tipo de características es usado frecuentemente en las reacciones de polimerización, pero también presentan consecuencias en la estabilidad de la especie polimérica. El peso molecular de la poliacrilamida es reducido por mecanismos vía radicales libres en presencia de peróxidos. Múltiples factores influyen en este tipo de reacciones, la temperatura, la concentración, el peso molecular del polímero y las características del peróxido ^[1]. Estas degradaciones involucran rupturas en la cadena polimérica y por consiguiente, un cambio significativo de las propiedades reológicas del polímero y de sus soluciones. Muchos peróxidos son usados como iniciadores en la

etapa de polimerización y parte de ellos quedan como impurezas en las soluciones poliméricas, por lo tanto, hay muestras que se degradan significativamente en un período de tiempo de horas ^[32].

El persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) es un oxidante fuerte y en soluciones acuosas tiende a descomponerse térmicamente generando especies radicales ^[33], las cuales son capaces de degradar a la poliacrilamida y a sus geles. Un esquema de las ecuaciones que ejemplifican el mecanismo de descomposición del persulfato en soluciones acuosas en condiciones de pH neutro y básico, se muestra a continuación ^{[5] y [34]}:

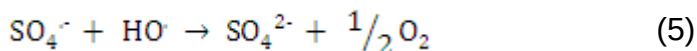
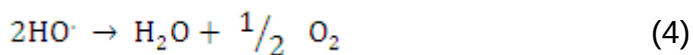
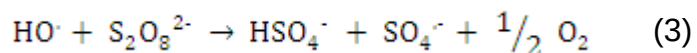
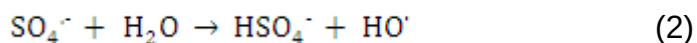
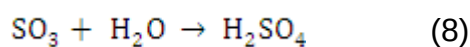
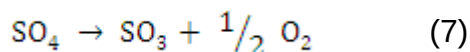
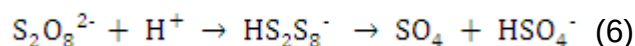


Figura 26. Generación de radicales libres por la descomposición del persulfato en soluciones acuosas a pH neutro y básico.

En soluciones ácidas, el persulfato se descompone de acuerdo a las siguientes reacciones:

En presencia de protones:



En medio fuertemente ácido:

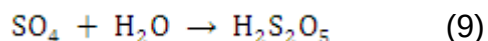


Figura 27. Reacciones de descomposición del persulfato en medios ligeramente y fuertemente ácidos.

Estas ecuaciones constituyen un mecanismo propuesto por Bartlett ^[33] para la descomposición del persulfato en soluciones acuosas. Bartlett propone que un mecanismo en cadena consistente con la cinética puede ser escrito, pero no se han encontrado evidencias de que reacciones en cadenas se encuentran involucradas en estas reacciones de descomposición.

El nivel de degradación de poliacrilamida es mucho mayor en muestras que contienen persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) que en aquellas que contienen peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En la literatura ^[1] se menciona que no necesariamente aquellos sistemas que producen una gran cantidad de radicales libres son los que causan mayor degradación, muy probablemente porque la posibilidad de terminación radical – radical se incrementa. En el caso de radicales hidroxilo, la presencia de oxígeno puede causar escisiones en la cadena de la poliacrilamida y una consecuente reducción de su peso molecular. Análogamente, el persulfato de potasio en pequeñas cantidades ya es capaz de causar cambios medibles en la distribución del peso molecular.

Los radicales generados por la descomposición térmica del persulfato de potasio desencadenan una gran variedad de reacciones, entre éstas se encuentran reacciones

de escisión en la cadena polimérica, degradaciones oxidativas del polímero en presencia de oxígeno, desactivación de macroradicales por reacción con el ión radical sulfato, entre otras ^[35].

Al inicio de la reacción entre los agentes degradantes y la PAAm, ocurre una caída significativa del peso molecular, en casos de soluciones acuosas también se observa una disminución marcada de la viscosidad. Posteriormente, el peso molecular y la viscosidad siguen mostrando una tendencia a disminuir, pero menos pronunciada. Finalmente, al cabo de unas 8 horas, el cambio en el peso molecular de la PAAm es bastante ligero hasta volverse casi constante. Adicionalmente, durante el transcurso de la reacción los radicales libres pueden reaccionar entre sí, reduciendo su propia concentración en la solución acuosa y causando la terminación de la degradación.

En la figura 28 se muestra como cambia el peso molecular de la PAAm en función del tiempo al ser degradada con persulfato de potasio, también se puede observar que la tendencia de disminución del peso molecular en función del tiempo es similar a cualquier concentración inicial del persulfato de potasio.

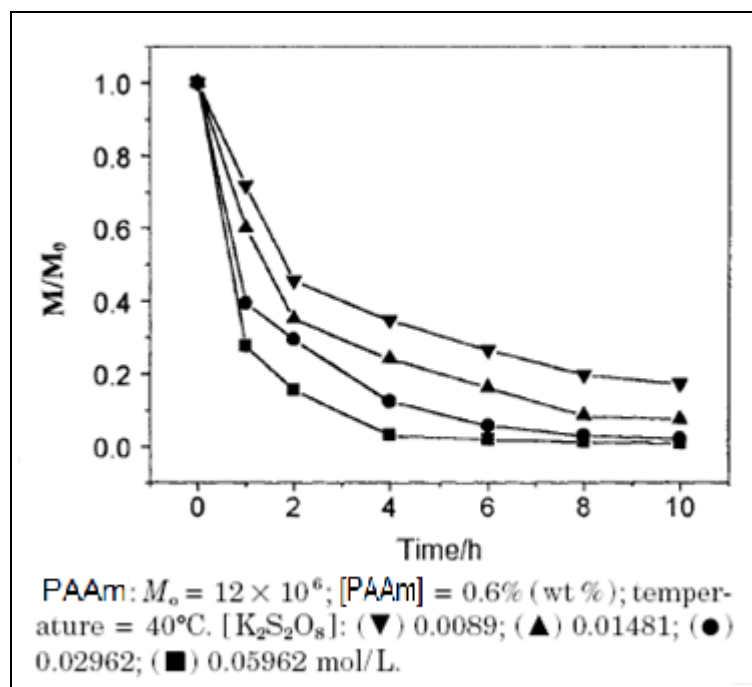


Figura 28. Efecto de la concentración del persulfato de potasio en el peso molecular de la PAAm.

En la figura anterior, se observa que la tendencia para todas las concentraciones de persulfato de potasio es similar, en las primeras 2 horas, el peso molecular de la PAAm cae drásticamente y luego, cambia gradualmente hasta volverse casi constante. Adicionalmente, en el mismo período de reacción, la mayor velocidad de reacción y el mayor nivel de degradación, mediante la observación de la disminución del peso molecular de la PAAm, se observa cuando las concentraciones de persulfato de potasio son mayores.

Un mecanismo general propuesto para la degradación de PAAm, por la acción de radicales libres se muestra en la figura 29 ^[6].

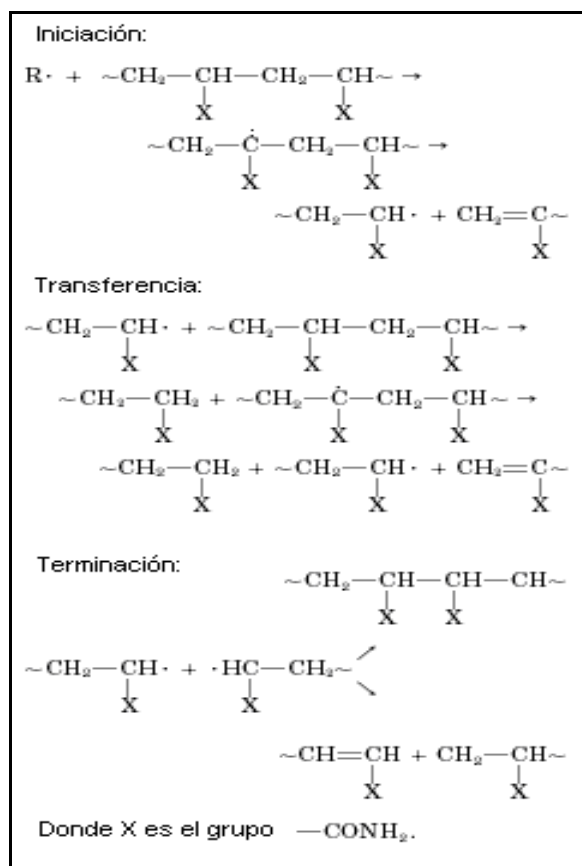
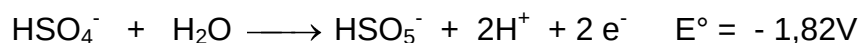


Figura 29. Mecanismo propuesto para la degradación de PAAm por la acción de radicales libres.

Otro compuesto capaz de generar especies radicales en solución es el monopersulfato de potasio, éste es un compuesto conocido como Oxone, el cual es una sal triple compuesta por $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ y es un tipo de oxidante ácido. Es estable y tiene muchas aplicaciones. El monopersulfato de potasio puede ser usado como generador de radicales libres en muchas reacciones de polímeros ^[36].

El componente activo del monopersulfato de potasio es el peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5), cuya estructura se muestra en la Figura 30 ^[37]. Este es la sal del ácido de Caro (H_2SO_5). Las soluciones acuosas del agente puro son relativamente estables. Metales como el hierro (Fe), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el cobre (Cu) y el manganeso (Mn) entre otros metales de transición, son capaces de catalizar la descomposición del monopersulfato en solución. La descomposición de Oxone genera oxígeno gaseoso y si la descomposición está asociada a altas temperaturas, este puede generar ácido sulfúrico (H_2SO_4), dióxido de azufre (SO_2) o trióxido de azufre (SO_3). El potencial estándar de oxidación del Oxone se muestra a continuación:



Este potencial es lo suficientemente alto para que ocurran oxidaciones a temperatura ambiente ^[38].

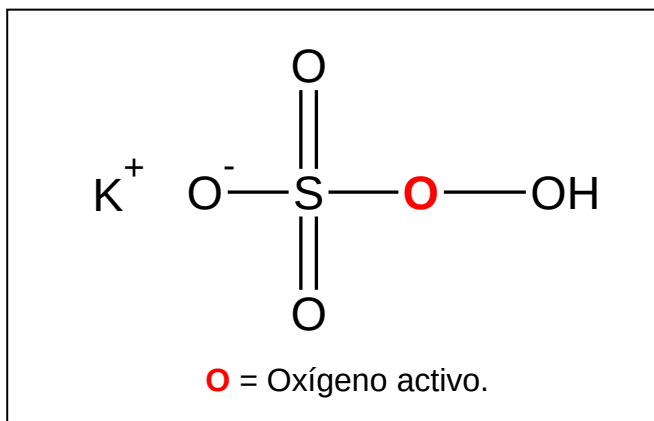


Figura 30. Estructura del peroxomonosulfato de potasio, componente activo del monopersulfato de potasio.

3. ANTECEDENTES.

Marcus Caufield, Quia Greg y Solomon David 2002 ^[1] realizaron estudios sobre los diversos métodos de degradación de poliacrilamida. Entre los métodos que estudiaron se encuentra la degradación química del polímero inducida por radicales libres. Entre sus resultados se encuentra que el peso molecular de la poliacrilamida es reducido mediante un mecanismo de radicales libres en presencia de peróxidos, de hecho proponen un posible mecanismo. Adicionalmente, muestran curvas en las cuales se puede observar la variación del peso molecular en función del tiempo, la tendencia de estas degradaciones y se ve cómo afectan distintos parámetros como temperatura, concentración de persulfato y peso molecular del polímero en la degradación. Dentro de los estudios que realizaron, también observaron la hidrólisis de geles de poliacrilamida y observaron que dicha reacción procede con un mecanismo muy similar al de las PAAm lineales.

Marcus Caufield y colaboradores 2003 ^[39] estudiaron la degradación térmica y la fotodegradación de polímeros de poliacrilamida y metacrilamida gelificados con Bis acrilamida. Aunque la fotodegradación del gel no forma parte del estudio a realizar, se observa en la literatura que entre las reacciones de degradación por incidencia de radiación que ocurren en el gel se encuentran la formación de especies macroradicales. El estudio realizado por estos autores tuvo como objetivo principal determinar si al degradar los geles de poliacrilamida se observaba entre los productos de reacción la presencia de monómero, ya que estos geles de PAAm entrecruzados con Bis acrilamida son usados en una gran cantidad de aplicaciones médicas y el monómero presenta un alto nivel de toxicidad. En el trabajo realizado por Caufield y colaboradores, se usó poliacrilamida grado electroforesis (98% de pureza) y se llegó a la conclusión que todos los geles expuestos a radiación UV mostraron un bajo nivel de monómero presente. No obstante, se presume que estos provenían de residuos de

entrecruzador en los cuales solo uno de los dobles enlaces fue incorporado dentro de la red polimérica.

En el año 2006 Rauseo y colaboradores ^[40] realizaron el tratamiento de degradación del gel con solución oxidante de monopersulfato de potasio en el pozo Guafita-32 ubicado en el estado Apure, Venezuela. Este pozo fue previamente tratado con una formulación sellante de la tecnología Multigel® para corregir problemas de alto corte agua, sin embargo, el tratamiento invadió las zonas de alta saturación de crudo lo que trajo como consecuencia la obturación total del pozo, se realizaron ensayos de laboratorio con diferentes tipos de oxidantes que incluyeron hipoclorito de sodio, persulfato de potasio y monopersulfato de potasio, para degradar la formulación de gel inyectada en el tratamiento y de acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió inyectar monopersulfato de potasio al pozo para degradar el gel sellante que invadió las zonas de crudo, los resultados indicaron degradación del gel en 24 horas y restablecimiento de la producción original de crudo previó al taponamiento con gel. Como recomendación importante luego del análisis de resultados del tratamiento al pozo, se sugirió un estudio químico a nivel de laboratorio de la interacción del gel empleado, con el oxidante monopersulfato de potasio.

4. OBJETIVOS.

Objetivo General:

- ♦ Estudio de la influencia del persulfato de potasio y monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida.

Objetivos específicos:

- ♦ Preparación de sistemas gelificantes. (sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído, sistema poliacrilamida melamina - formaldehído) (95°C y 60°C respectivamente).
- ♦ Optimización de la concentración de persulfato de potasio y monopersulfato de potasio a emplear para la degradación de geles de poliacrilamida fenol formaldehído (95°C) y de poliacrilamida melamina formaldehído (60°C).
- ♦ Evaluar la influencia del persulfato de potasio y del monopersulfato de potasio en el decrecimiento del módulo elástico (G') en función del tiempo de degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol formaldehído y melamina formaldehído.
- ♦ Estudio de la influencia de la morfología de geles de poliacrilamida fenol – formaldehído y poliacrilamida melamina - formaldehído en la degradación con persulfato de potasio y monopersulfato de potasio.
- ♦ Evaluar la influencia del pH del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida.

- ♦ Caracterizar los posibles productos de la degradación de geles de poliacrilamida-fenol formaldehído y poliacrilamida melamina formaldehído con persulfato de potasio y monopersulfato de potasio.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1. Materiales.

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

Tabla 1. Especificaciones de la poliacrilamida a emplear.

Polímero	Peso Molecular Mw fabricante (g/mol)	% de hidrólisis (mol % aniónico)	Marca Comercial
Poliacrilamida	500.000	10	Cianomid

- Agua de preparación, la cual presenta las siguiente composición química:

Tabla 2. Especificaciones químicas del agua de preparación.

Elementos	ppm
Ca^{2+}	141,00
Mg^{2+}	10,00
Na^{+}	31,60
CO_3^{2-}	10,00
HCO_3^{-}	329,00

- Agua desionizada.
- HCl 1N (Aldrich).
- NaOH 2,7N.
- Melamina al 99% de pureza, suministrada por la empresa Intequim.

- Formaldehído acuoso al 37% p/v, suministrado por la empresa Intequim.
- Resina Fenol – formaldehído, suministrado por la empresa Intequim.

Los geles se preparan en frascos termoresistentes, marca pirex, los cuales soportan altas temperaturas de hasta 140°C.

Para la preparación de las soluciones de persulfato y monopersulfato de potasio, se emplean los siguientes reactivos:

- Persulfato de potasio al 99% de pureza (Aldrich), cuyas especificaciones se muestran a continuación:

Tabla 3. Propiedades del persulfato de potasio.

Estado Físico, Aspecto	Cristales blancos.
Densidad	2,5 g/mL.
Solubilidad en H₂O a 20°C	5,2 g/100mL
Se descompone por debajo del punto de fusión:	T < 100°C.

- Monopersulfato de potasio, marca Oxone, suministrado por la empresa Du Pont.
Las especificaciones se muestran a continuación:

Tabla 4. Especificaciones del monopersulfato de potasio.

Composición	Sal triple de formula $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
Componente activo	KHSO_5
% de Oxígeno activo	4,7
% del componente activo	Min. 42,8
Peso molecular (sal triple) g/mol	614,7
Densidad (g/cm³)	1,15 – 1,30
Solubilidad a 20°C (g/L)	256
pH a 25°C	Solución 1%: 2,3
	Solución 3%: 2.0
Calor de descomposición (KJ/Kg)	251

- Agua de preparación, cuyas especificaciones son mostradas en la Tabla 2.
- En el tratamiento de los geles para la realización del estudio de la morfología y determinación aproximada del diámetro de poros se usa nitrógeno líquido (N₂) para el congelamiento de las muestras.

5.2. Equipos.

- Estufa marca Cole Parmer Instrument Company a 60°C, para llevar a cabo las reacciones de gelificación y degradación del sistema poliacrilamida – melamina – formaldehído.
- Estufa marca Yamato modelo Constant Temperature Oven DKN 600 a 95°C, para efectuar las reacciones de gelificación y degradación de los sistemas poliacrilamida – fenol – formaldehído.
- Para la obtención de las medidas reológicas se emplea un Reómetro dinámico modelo Physica Rheolab MCR 301, marca Antón Par, con geometría de placa – placa. Las placas a emplear serán del tipo PP25, con un diámetro de 25mm. El equipo está provisto de un peltier que permite realizar un control de la temperatura, está provisto de un compresor analógico – digital, un baño de agua a 25°C y una computadora. Se realizan medidas del módulo de almacenamiento y módulo de pérdida dentro del rango de viscoelasticidad lineal.
- Los ajustes y mediciones de pH se realizan con un pHmetro digital marca 691 pH Meter Metrohm.
- El secado de las muestras para el estudio de morfología y porosidad de los geles se realizan en un liofilizador marca Labcomco, modelo Freezone4.5.
- Las micrografías de los geles fueron obtenidas mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-6490.

- Los espectros IR se obtienen con un espectrofotómetro marca Nicolet Magna IR serie II y se emplearán celdas de KBr como porta muestras.
- Los análisis de ATR se realizan en un espectrofotómetro marca Nicolet Magna IR serie II y se emplearán celdas de seleniuro de zinc.
- Los análisis de RMN de ^{13}C y ^1H se realizan en un espectrofotómetro Broker de 400MHz, el cual está equipado con una consola Avance 400, operando a frecuencias de 100,01MHz. Las muestras se analizarán 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 se disolverán en DMSO $-d_6$ con 99,98% de átomos de deuterio.

5.3. Metodología Experimental.

5.3.1. Preparación de las mezclas gelificantes.

Se preparan dos tipos de sistemas gelificantes: El primero, una serie de geles formados mediante la reacción de poliacrilamida con entrecruzador melamina – formaldehído y segundo, un grupo de geles formados por la reacción de poliacrilamida con entrecruzador de fenol – formaldehído. En cada sistema gelificante se incluyen un grupo de geles denominados sellantes y otro grupo denominado no sellantes (Ver esquema en la Figura 31), los cuales difieren entre sí en el grado de entrecruzamiento, siendo este mayor en las formulaciones sellantes.

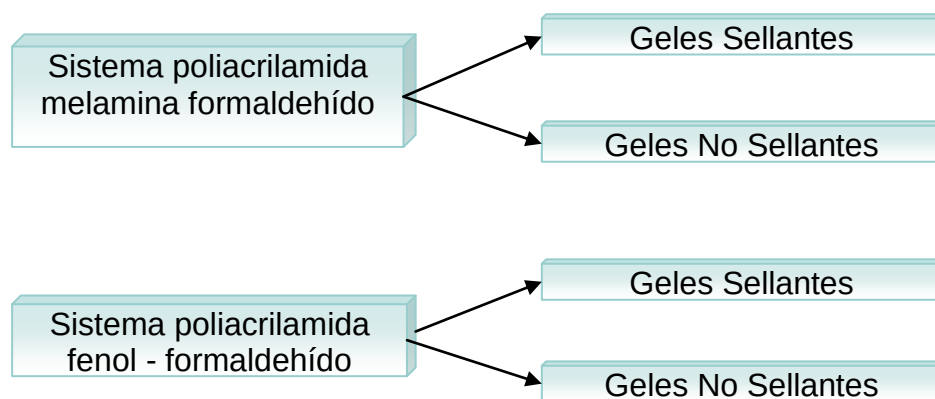


Figura 31. Sistemas Gelificantes.

Las mezclas gelificantes se preparan en vasos de precipitados, pesando inicialmente en ellos las cantidades requeridas del polímero y de los agentes entrecruzantes para preparar 500mL de solución. Se agrega agua de preparación (aproximadamente 400mL) y posteriormente a las soluciones se les aplica agitación magnética hasta observar disolución total. Seguidamente se enraza a un volumen de 500mL,

asegurándose de ajustar el pH de las soluciones hasta pH neutro, mediante el empleo de NaOH 2,7N y HCl 1N. Las concentraciones de poliacrilamida y de los agentes entrecruzantes para la realización de las pruebas preliminares posteriores se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Concentraciones de poliacrilamida y de agentes entrecruzantes a emplear en la preparación de los geles.

Especie Química	Concentración (g/100mL)			
	Sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído.		Sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído.	
	T = (60°C)		T = (95°C)	
	Sellantes	No Sellantes	Sellantes	No Sellantes
Poliacrilamida	13,2	12,64	10,06	10,06
Melamina	0,4	0,5	-	-
Formaldehído	7,55	5,41	-	-
Resina fenol - formaldehído	-	-	20,13	10,06

Las soluciones (porciones de 50mL) se trasvasan a envases de vidrio de paredes gruesas termoresistentes a altas temperaturas (110°C – 140°C) marca Pirex. Posteriormente, las soluciones se llevan al interior de una bolsa de vacío, donde son sometidos a ciclos de vacío – N₂ por triplicado, finalmente se cierran dichos frascos con sus respectivas tapas. Los frascos con soluciones poliméricas con entrecruzador melamina – formaldehído, tanto sellantes como no sellantes, son introducidos en la estufa a una temperatura de 60°C. De igual manera, las soluciones poliméricas con entrecruzador fenol – formaldehído (Sellantes y no sellantes) se introducen en la estufa a 95°C. El tiempo de estadía de los geles en la estufa dependerá de cuánto tiempo

tarden en gelificar, por lo que debe monitorearse periódicamente los geles tomando nota del tiempo inicial y del tiempo en el que se observe la máxima consistencia de los mismos, estas observaciones son netamente visuales. En la figura 32 se muestra gráficamente el esquema general a seguir en la preparación de los sistemas gelificantes.

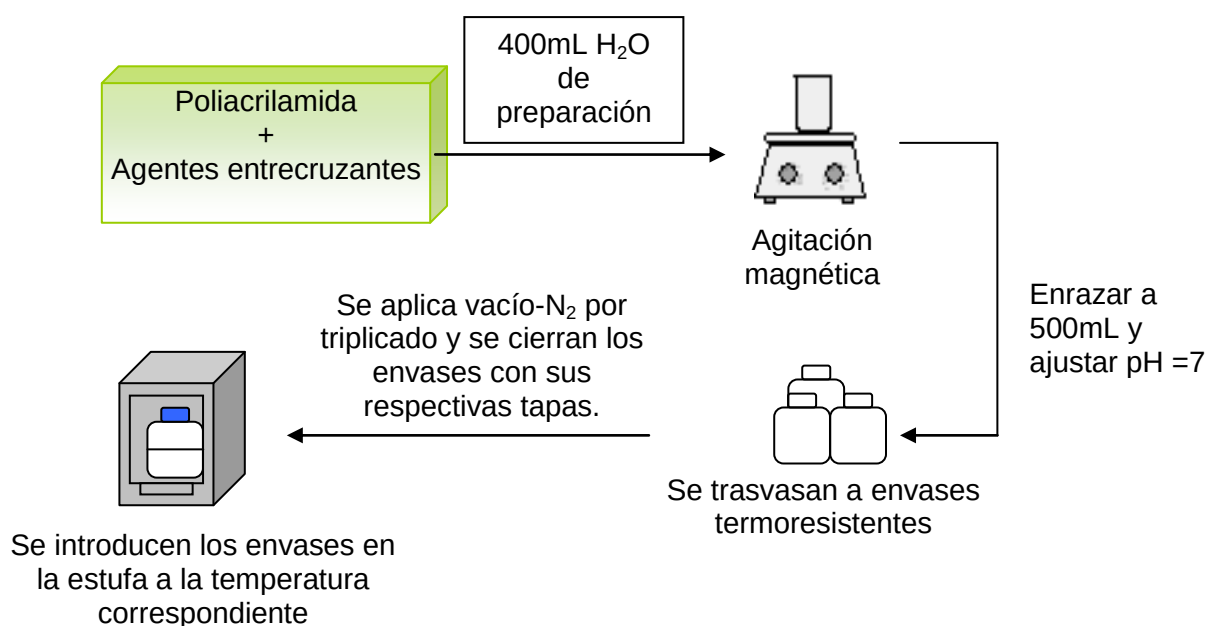


Figura 32. Esquema a seguir para la preparación de los sistemas gelificantes.

5.3.2. Pruebas de botellas preliminares con persulfato de potasio.

Preliminarmente se realiza un estudio cualitativo de la degradación de geles de poliacrilamida - melamina - formaldehído y de geles de poliacrilamida - fenol - formaldehído, tanto sellantes como no sellantes, usando como agentes degradantes soluciones acuosas de persulfato de potasio, con el objetivo de determinar la concentración óptima del mismo a ser empleada en futuras degradaciones. Se elige

como concentración óptima aquella en la cual se observe mayor degradación significativa y en las cuales los geles aún mantengan propiedades físicas y químicas que permitan su manipulación al momento de realizar las futuras mediciones. Las concentraciones de las soluciones de persulfato de potasio a emplear en estos ensayos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Concentraciones de las soluciones de persulfato de potasio a emplear en los ensayos preliminares, tanto en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído a 60°C como en el sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído a 95°C (sellantes y no sellantes).

		T = 60°C	T = 95°C
		Sistema PAAm - melamina - formaldehído.	Sistema PAAm - fenol - formaldehído.
		Tanto en Sellantes como en No Sellantes	Tanto en Sellantes como en No Sellantes
Concentración K₂S₂O₈ (g/100mL)		0,5	0,5
		1,0	1,0
		2,0	2,0
		3,0	3,0

Una vez preparadas las soluciones de persulfato de potasio, se procede a añadir separadamente 50mL de estas soluciones en cada uno de los tipos de sistemas gelificantes. Un esquema de la metodología a emplear para el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído, se muestra en la figura 33.

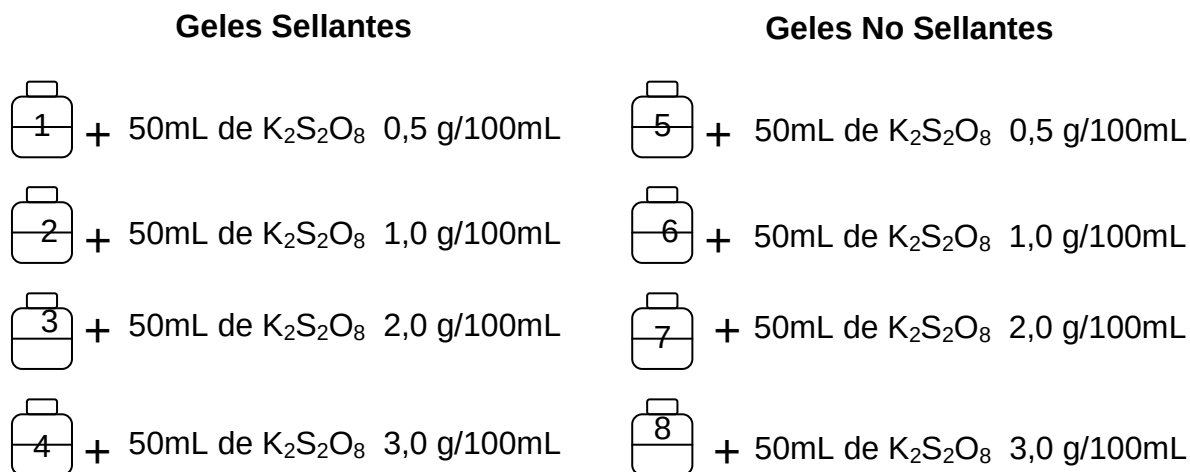


Figura 33. Esquema a seguir para el ensayo preliminar en el sistema poliacrilamida – melamina – formaldehído, tanto Sellantes como No Sellantes.

Luego estos envases son sometidos a ciclos de vacío – nitrógeno por triplicado, se cierran con sus respectivas tapas y finalmente se llevan a la estufa a 60°C.

Exactamente la misma metodología mostrada en las figuras 33 se aplican al sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído, se les aplica ciclos de vacío - nitrógeno por triplicado, se sellan con sus tapas y finalmente se llevan a la estufa a una temperatura de 95°C.

Los geles se monitorean periódicamente, realizando observaciones cualitativas de los cambios que presenten los geles y las soluciones acuosas que están en contacto con los mismos.

5.3.3. Pruebas de botellas preliminares con monopersulfato de potasio.

Similarmente se preparan soluciones de monopersulfato de potasio, para ser empleadas en ensayos preliminares de degradación de sistemas poliacrilamida - melamina - formaldehído (a 60°C) y sistemas poliacrilamida - fenol - formaldehído (a 95°C), tanto sellantes como no sellantes. Las concentraciones a emplear de monopersulfato de potasio, se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Concentraciones de las soluciones de monopersulfato de potasio a emplear en los ensayos preliminares, tanto en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído a 60°C como en el sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído a 95°C (sellantes y no sellantes).

	T = 60°C	T = 95°C
	Sistema PAAm - melamina - formaldehído.	Sistema PAAm - fenol - formaldehído.
	Tanto en Sellantes como en No Sellantes	Tanto en Sellantes como en No Sellantes
Concentración	0,5	0,5
monopersulfato	1,0	1,0
de potasio	2,0	2,0
(g/100mL)	3,0	3,0

Una vez preparadas las soluciones de monopersulfato de potasio, se procede a agregar 50mL de monopersulfato de potasio (relación 1:1 Gel : monopersulfato, en volumen) en una serie de geles del sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído. Un esquema de este procedimiento se muestra en la figura 34.

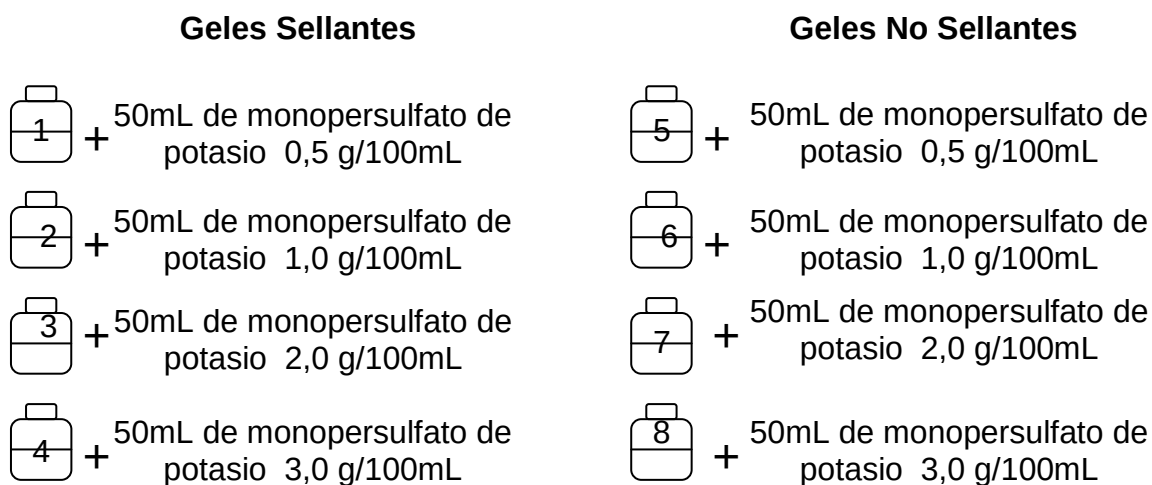


Figura 34. Esquema a seguir para el ensayo preliminar en el sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído, tanto Sellantes como No Sellantes.

La misma metodología mostrada en la figura 34 es aplicada al sistema poliacrilamida - fenol – formaldehído.

Todos los sistemas gelificantes son sometidos a ciclos de vacío - Nitrógeno por triplicado y se tapan. Finalmente, los geles poliacrilamida - melamina - formaldehído (Sellantes y No Sellantes) son introducidos en la estufa a 60°C y los geles Sellantes y No Sellantes del sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído, son introducidos en la estufa a 95°C.

Todos los geles se monitorean periódicamente, realizando observaciones cualitativas de los mismos en función del tiempo.

5.3.4. Estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con fenol formaldehído y melamina formaldehído.

Una vez determinada las concentraciones óptimas de persulfato y de monopersulfato de potasio a usar para la degradación de los geles, éstas se usan en la realización de un ensayo cuantitativo de degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina formaldehído y con fenol formaldehído, tanto sellantes como no sellantes. El ensayo consiste en agregar por separado porciones de 50mL del persulfato de potasio en una serie de geles sellantes y geles no sellantes del sistema poliacrilamida - melamina - formaldehído, realizar el ciclo vacío - nitrógeno por triplicado, tapar, introducir en la estufa a 60°C y posteriormente sacar periódicamente a diferentes tiempos uno de los geles de cada tipo, dejar que se aclimate a la temperatura del laboratorio (25°C) y posteriormente realizar la caracterización reométrica para determinar la variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo. La misma experiencia se realiza de nuevo, pero esta vez empleando monopersulfato de potasio como agente degradante.

Similarmente, se realiza el mismo experimento para el sistema poliacrilamida - fenol - formaldehído, tanto con los geles sellantes como con los no sellantes, empleando tanto el persulfato como el monopersulfato de potasio como agente degradante.

5.3.5. Estudio de la influencia de la textura de los dos sistemas gelificantes en la degradación con persulfato y monopersulfato de potasio.

Las formulaciones sellantes y no sellantes de los sistemas gelificantes preparados con las especificaciones dadas en la tabla 5, se someten a un estudio de morfología y porosidad. Para ello primero es necesario secar los geles para formar un aerogel, el cual se obtiene mediante la técnica de secado por liofilización.

Para llevar a cabo este procedimiento, las muestras de geles son sometidas a congelamiento por 72 horas en un congelador a -10°C . Luego, las muestras ya congeladas son introducidas en un recipiente de vidrio adecuado y son acoplados al liofilizador, cuyas condiciones de operación hayan sido previamente fijadas en una presión de trabajo de 0,520 mBar, la cual corresponde a una temperatura de -51°C . Una vez colocadas las muestras en el liofilizador se abre la válvula que comunica el contenedor de la muestra con el equipo y se monitoria el alcance y la estabilidad de las condiciones de trabajo previamente fijadas. Las muestras son sometidas a secado en el liofilizador por un período de 24 horas, a partir de las cuales deben ser conservadas en un desecador en condiciones de vacío, con la finalidad de evitar que las mismas adsorban agua. Esto hasta el momento de realizar el tratamiento de dichas muestras previo a la realización de los análisis por MEB.

Las muestras secas (aerogeles) son fracturadas para posteriormente ser estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Para llevar a cabo la fractura, el aerogel es sumergido en nitrógeno líquido hasta que la temperatura de la muestra se equilibre. Luego se efectúa un golpe suave a la muestra con una hojilla de acero inoxidable sin filo, observando la zona en la cual ocurre la fractura, ya que la misma es la que va a ser observada en el microscopio electrónico de barrido.

La muestra ya fracturada es recubierta con oro en la zona de la fractura y es estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, haciendo énfasis en observar la morfología del gel.

5.3.6. Estudio de la influencia del pH del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina formaldehído y con fenol formaldehído.

Se preparan varios geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina formaldehído y con fenol formaldehído (formulaciones sellantes), de acuerdo a la metodología aplicada en la sección 5.3.1.

Las soluciones de persulfato y monopersulfato de potasio que se emplean para llevar a cabo las degradaciones, se preparan tomando en cuenta que el pH de éstas soluciones debe ser ajustado, ya que la descomposición de estos agentes degradantes depende del pH del medio. Los valores de pH para la realización del estudio, se muestran en la tabla 8.

Posterior a la preparación de los geles y de las soluciones de los agentes degradantes a los cuales se les ha ajustado el pH, los geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina – formaldehído y los entrecruzados con fenol – formaldehído se someten a degradación a 60°C y a 95°C respectivamente, empleando las soluciones de persulfato y monopersulfato de potasio a las cuales se les ajustó el pH. El seguimiento de la degradación se realiza mediante mediciones por reometría dinámica.

Tabla 8. Especificaciones de pH en las soluciones de persulfato y de monopersulfato de potasio a emplear para la degradación de los geles.

Formulaciones Sellantes tanto de los geles de PAAm entrecruzada con melamina – formaldehído como los entrecruzados con fenol – formaldehído.	
pH de Soluciones de persulfato de potasio.	5
	7
	8
pH de Soluciones de monopersulfato de potasio.	2
	5
	7

5.3.7. Procedimiento para la caracterización por reometría dinámica.

La temperatura a la cual se realizan las mediciones es 25°C. La metodología a emplear se muestra a continuación:

Las muestras a analizar se sacan de la estufa, se espera hasta la climatización de las mismas hasta alcanzar la temperatura del laboratorio (25°C, aproximadamente). Luego se procede a realizar la evaluación del gel mediante el empleo de reología dinámica. En el reómetro primero debe ajustarse la temperatura de evaluación a 25°C, seguidamente se ajusta el cero entre placa y placa y finalmente se coloca el gel a evaluar para ajustar la distancia entre la placa superior (PP25) y el fondo del porta muestras a 1mm.

Se determina 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 donde el gel no presente deformación. Una vez que se determina el rango de viscoelasticidad lineal, se escoge el rango de deformación a trabajar, el cual debe estar comprendido entre el 1 y el 25% del rango de viscoelasticidad lineal, dentro del cual se realizan todos los ensayos de módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo.

5.3.8. Caracterización de los geles y de sus productos de degradación.

La caracterización de los geles y de sus productos de descomposición se realizan empleando técnicas como: Espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR), microscopía electrónica de barrido para la obtención de la morfología del gel, RMN de ^{13}C y de ^1H y pruebas de solubilidad.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

6.1. Resultados de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.

Los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído (sellantes y no sellantes) fueron sometidos a degradación realizando un barrido en las concentraciones de los agentes degradantes. Durante las degradaciones se tomaron nota de las observaciones cualitativas, con la finalidad de seleccionar la concentración óptima de cada agente degradante a evaluar en las posteriores degradaciones. En las siguientes secciones se muestran dichas observaciones para ambos agentes degradantes, persulfato y monopersulfato de potasio.

6.1.1. Geles degradados con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

En la tabla 9 se muestran los resultados de las pruebas de botella preliminares cualitativas para la degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído, variando la concentración del agente degradante. En dicha tabla se observa que para la formulación sellante del gel, la degradación en las primeras 4 horas es más pronunciada para los geles con concentraciones de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) de 0,5 a 1% p/v, observándose la formación de una cantidad representativa de residuo sólido. A las 24 horas de degradación, los geles que se encontraban en contacto con las soluciones acuosas de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) con concentraciones respectivas de 0,5, 1, 2 y 3% p/v, presentan una consistencia similar, sin embargo, entre las 48 y las 72 horas, los geles con 2 y 3% p/v de $K_2S_2O_8$ presentaron una

disminución en el porcentaje de hinchamiento, observándose una reducción en el volumen del gel.

Tabla 9. Ensayos de botella preliminares para los geles de PAAM entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. $K_2S_2O_8$ como agente degradante. $T=95^\circ C$.

Tiempo (h)	Concentración de $K_2S_2O_8$. (%p/v)	Observaciones	
		Formulación Sellante	Formulación No Sellante
0	-	No hay cambios perceptibles a temperatura ambiente.	
1	0,5	C, D	C
	1	C, D	C
	2	C, D	C
	3	C, D	C
2	0,5	D	D
	1	A	A
	2	A	A
	3	A	A
3	0,5	A	C, E
	1	D	C, E
	2	D	C, E
	3	A	C, E
4	0,5	C, D, E	C, D, E
	1	C, D, E	C, D, E
	2	C, D, E	C, D, E
	3	C, D, E	C, D, E
24	0,5	C, D, F	C, D, F
	1	C, D, F	C, D, E
	2	C, D, F	C, D, E
	3	C, D, F	C, D, E
48-52	0,5	A	C, D, E
	1	A	A
	2	G	A, G
	3	G	A, G
72-78	0,5	C, D, G	C, D, G
	1	C, D, G	C, D, G
	2	C, D, H	C, D, H
	3	C, D, H	C, D, H

Código de letras empleado:

- A:** Ningún cambio perceptible con respecto al tiempo anterior.
- B:** Suspensión coloidal en la fase acuosa del sistema de degradación.
- C:** Fase acuosa de color marrón opaco.
- D:** Residuo sólido en la fase acuosa del sistema de degradación.
- E:** Ningún cambio perceptible en cuanto a la consistencia del gel.
- F:** Consistencia del gel un poco más suave.
- G:** Disminución leve del porcentaje de hinchamiento en el gel.
- H:** Disminución pronunciada del porcentaje de hinchamiento en el gel.

Tomando en cuenta las observaciones realizadas durante el período de degradación, se tomó la decisión de emplear persulfato de potasio 1% p/v para las posteriores degradaciones, ya que dentro de las primeras 48 horas no hay diferencias visuales significativas en los geles. Adicionalmente, para concentraciones del 2 y 3% p/v de persulfato de potasio, ocurre una significativa disminución del porcentaje de hinchamiento de los geles a partir de las 48 horas, dificultando el manejo de los mismos para las posteriores medidas reológicas.

La elección de una baja concentración de agente degradante conlleva adicionalmente a una reducción en los costos al momento de aplicar la degradación en una mayor escala.

6.1.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio.

La tabla 10 muestra las observaciones realizadas durante la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído, empleando como agente degradante monopersulfato de potasio ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$).

Tabla 10. Observaciones tomadas durante la realización de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) como agente degradante, $T=95^\circ\text{C}$.

Tiempo (h)	Concentración de monopersulfato de potasio. (%p/v)	Observaciones	
		Formulación Sellante	Formulación No Sellante
0	0,5	B	B
	1	B	B
	2	Sin cambio	Sin cambio
	3	Sin cambio	Sin cambio
1	0,5	B	B
	1	B	B
	2	B	B
	3	B	B
3	0,5	F	G
	1	F	G
	2	F	A
	3	F	A
4-5	0,5	B	B, G
	1	B	B, G
	2	D	D, G
	3	D	D, G
24-30	0,5	B	G
	1	D	G
	2	A	A
	3	A	A
48-56	0,5	D	A
	1	A	A
	2	A	H
	3	F, H	H
72-84	0,5	H	H
	1	H	H
	2	I	I
	3	I	I

Código de letras empleado:

- A:** Ningún cambio perceptible con respecto al tiempo anterior.
- B:** Fase acuosa de color amarillo translucido.
- C:** Suspensión coloidal en la fase acuosa del sistema de degradación.
- D:** Fase acuosa de color marrón opaco.
- E:** Residuo sólido en la fase acuosa del sistema de degradación.
- F:** Ningún cambio perceptible en cuanto a la consistencia del gel.
- G:** Consistencia del gel un poco más suave.
- H:** Disminución leve del porcentaje de hinchamiento en el gel.
- I:** Disminución pronunciada del porcentaje de hinchamiento en el gel.

En las observaciones realizadas se puede notar que no hay diferencias determinantes entre los geles degradados a las distintas concentraciones de agente degradante empleadas, por lo cual se decidió emplear monopersulfato de potasio 1% p/v para las posteriores degradaciones. Adicionalmente esta elección se fundamenta en que de forma similar al caso del empleo de persulfato de potasio como agente degradante, las soluciones al 2% y 3% p/v de monopersulfato de potasio, causan una marcada disminución del porcentaje de hinchamiento en los geles alrededor de las 48 horas de reacción, lo cual dificulta el manejo de dichos geles al momento de realizar las mediciones reológicas.

6.2. Resultados del estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol – formaldehído.

6.2.1. Degradaciones con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

El seguimiento del proceso de degradación se realizó mediante reometría dinámica, midiendo la variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo, dentro del rango de viscoelasticidad lineal (1 a 16% de deformación y una frecuencia constante de 1Hz). En la figura 35 se muestra la curva de degradación en función del tiempo para las formulaciones sellantes y no sellantes del gel entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído. Inicialmente se observa que en efecto el gel sellante, el cual tiene mayor cantidad de entrecruzador que la formulación no sellante, posee un módulo de almacenamiento inicial (G') mayor, producto de un mayor grado de entrecruzamiento en la red polimérica. Adicionalmente, se observa un decrecimiento progresivo del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo para ambas formulaciones. Esta disminución del módulo de almacenamiento indica que el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) causa degradación en la estructura química del gel. Por otro lado, el módulo de almacenamiento está directamente relacionado con la densidad de entrecruzamiento, este parámetro mide el número de puntos de entrecruzamiento efectivos por unidad de volumen, lo que implica que podrían estar ocurriendo rupturas en las cadenas polimérica por efecto de los radicales libres generados a partir de la descomposición térmica del persulfato de potasio.

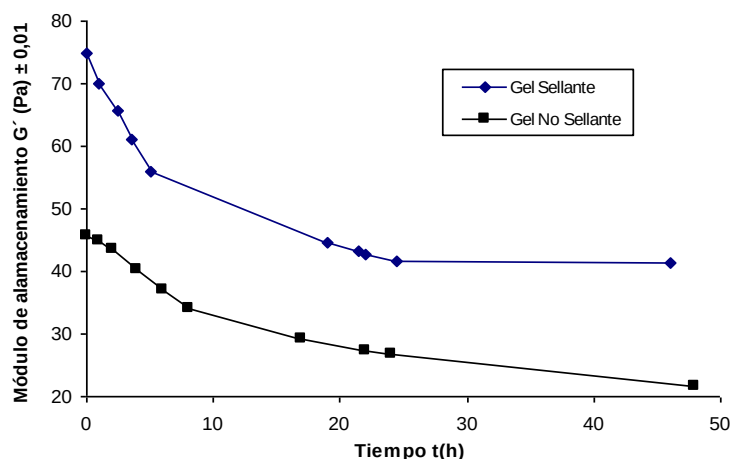


Figura 35. Variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes del gel entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) 1% p/v como agente degradante. Temperatura = 95°C.

La degradación es más significativa en las primeras 8 horas de reacción, sin embargo se observa un ligero descenso del módulo de almacenamiento hasta aproximadamente las 18 – 20 horas, lo que indica que un paso importante en la degradación es la descomposición del persulfato de potasio, el cual se descompone durante las primeras horas de reacción. Bajo las condiciones de reacción empleadas ($T = 95^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 8,2$), el $K_2S_2O_8$ se descompone formando radicales libres, los cuales reaccionan con el gel, posiblemente formando como producto el residuo sólido perceptible visualmente en la fase acuosa.

De acuerdo a la literatura ^{[5], [34]}, el persulfato de potasio sigue distintos mecanismos de descomposición según las condiciones de acidez o basicidad del medio. A una concentración del 1% p/v en persulfato de potasio, la solución presenta un $\text{pH} = 8,20$, por lo cual la descomposición térmica del persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) ocurre de acuerdo al mecanismo de descomposición mostrado en la figura 26, observándose que

durante la descomposición del ión persulfato se generan radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y radicales hidróxido ($\cdot\text{OH}$), los cuales pueden ser los principales responsables de provocar la disminución del módulo de almacenamiento (G') de los geles en las primeras horas de reacción.

Algunos datos cinéticos referentes a la descomposición del persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Datos cinéticos relacionados a la descomposición del persulfato de potasio a 95°C.

Temperatura (°C)	K_1 (min^{-1})	K_2 ($\text{l.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$)	pH	k_{obs} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
95	5,2 E -2	71,1 E -2	8,2	5,2 E -2	13,3

En la tabla 11 se observa que el tiempo de vida media para la descomposición del persulfato de potasio en agua a 95°C es de 13,3 minutos. Una aproximación del tiempo en el cual se descompone el persulfato de potasio empleado en la degradación, se obtiene mediante el cálculo del tiempo en el cual el persulfato de potasio 1%p/v (0,037M) se descompone hasta llegar a una concentración de 0,0001M. El valor calculado es de 1,89 horas (el cálculo se muestra en el anexo 4). Este tiempo explica el descenso del módulo de almacenamiento durante las primeras 2 a 4 horas de degradación, ya que en estos períodos de tiempo, el persulfato de potasio se descompone, formando especies radicales.

Como se mencionó anteriormente, dentro de las primeras 8 horas de reacción se obtiene un residuo sólido en la fase acuosa del sistema de degradación, producto de la reacción entre los radicales generados y los geles. Este residuo no se observa en los

blancos (geles a los que se le agregó agua y posteriormente se introdujeron en la estufa) ni en sistemas de reacción en los que el agua sobrenadante de los blancos se hizo reaccionar con persulfato de potasio al 1% p/v), por lo cual puede descartarse la posibilidad de que el residuo sea reactivo en exceso ocluido en el gel que pudiese haber reaccionado con el persulfato de potasio.

Con el objetivo de caracterizar el residuo obtenido por diversas técnicas de análisis, inicialmente se realizaron pruebas de solubilidad cualitativas en una variedad de solventes orgánicos. Los resultados de las pruebas de solubilidad realizadas a dicho residuo se muestran en la tabla 12.

De estos resultados se puede observar que el residuo no se disuelve en una variedad de solventes orgánicos empleados para los ensayos. Adicionalmente, se puede deducir que el residuo presenta en su estructura química algunos grupos polares, ya que presenta solubilidad en solventes de polaridad intermedia (DMSO y CH_3OH).

Adicionalmente se realizaron pruebas ácido base al residuo, empleando ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH) y bicarbonato de Sodio (NaHCO_3) al 5% p/v. Estas pruebas cualitativas arrojaron que el residuo, aunque no se disuelve totalmente en ninguno de los reactivos, reacciona con NaOH, observándose que el residuo toma una coloración negra y la fase acuosa se torna amarilla. Posteriormente, al agregar HCl, el residuo retorna a su coloración inicial y la fase acuosa se torna incolora. Estos resultados, junto con el hecho de que el residuo no reacciona con NaHCO_3 ni con HCl, confirman la presencia de grupos funcionales del tipo ácidos débiles.

Tabla 12. Resultados de las pruebas de solubilidad realizadas al residuo sólido obtenido a partir de la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído, empleando persulfato de potasio como agente degradante.

Solvente	Solubilidad
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Insoluble
Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	Insoluble
Hexano (C ₆ H ₁₄)	Insoluble
Dietiléter (C ₂ H ₅) ₂ O	Insoluble
Dimetil sulfóxido (C ₂ H ₆ SO)	Parcialmente Soluble
Acetato de etilo (C ₄ H ₈ O ₂)	Insoluble
Metanol (CH ₃ OH)	Parcialmente Soluble

En la figura 36 se muestra el espectro de infrarrojo del residuo sólido producto de la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído.

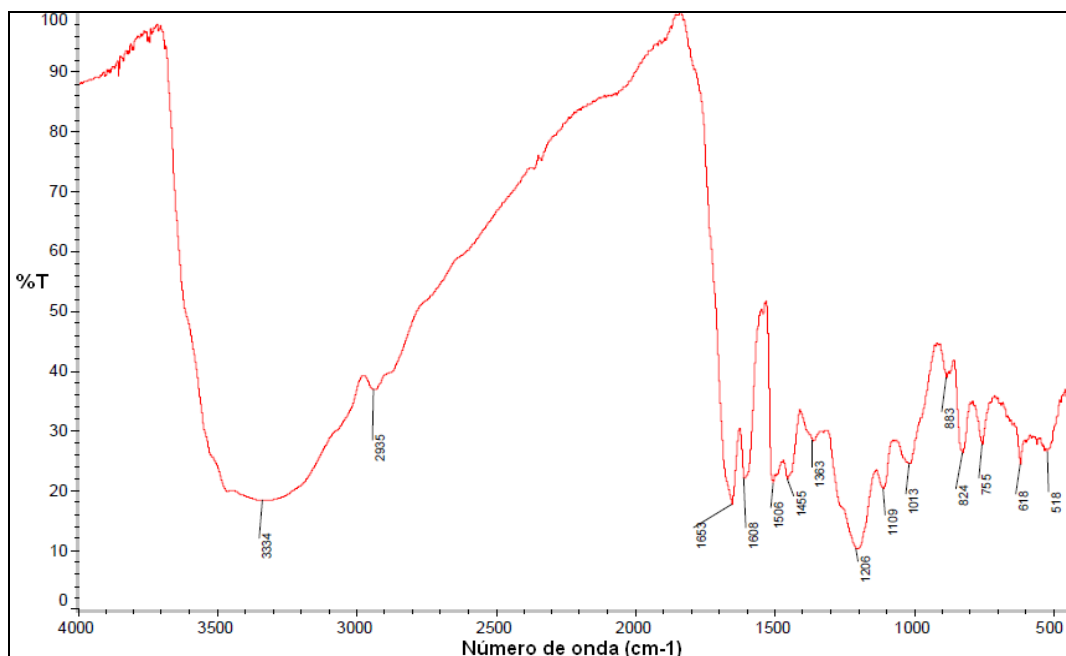


Figura 36. Espectro infrarrojo del residuo sólido obtenido de la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído, empleando persulfato de potasio como agente degradante.

En el espectro IR mostrado se puede observar la banda característica de los grupos hidróxido de los alcoholes y fenoles, resultado del estiramiento de los enlaces O-H, notándose una banda ancha alrededor de $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. La banda fuerte en 1206 cm^{-1} es producida por el estiramiento vibracional de enlaces C - O; por otro lado, la banda en 1109 cm^{-1} corresponde con el estiramiento asimétrico de los enlaces C-O-C en éteres alifáticos. Adicionalmente, el movimiento vibracional de flexión en el plano del enlace C - O de alcoholes primarios ($\text{Ar-CH}_2\text{OH}$) acoplado a vibraciones C - H, produce los dos picos observados alrededor de 1450 y 1350 cm^{-1} .

Conjuntamente a la obtención del espectro infrarrojo, se realizó una comparación del espectro obtenido con los presentes en la biblioteca del software del equipo de IR, los resultados arrojados por la biblioteca pueden observarse en el anexo 5, obteniéndose una buena comparación con el espectro IR correspondiente a la resina fenólica. La

resina fenólica posee grupos -OH bajo la forma de dos grupos funcionales: La forma fenólica y grupos alcoholes primarios ($\text{Ar - CH}_2\text{OH}$) que no reaccionaron en el proceso de formación del gel. Adicionalmente, posee anillos aromáticos cuyos picos de absorción correspondientes a la disustitución (posiciones 1,2 y 1,4) y trisustitución (posiciones 1, 2, 4) producen los picos de absorción observados en 1680 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , adicional a la presencia de un par de picos de absorción entre 800 y 1000 cm^{-1} .

Siendo el residuo obtenido una resina termoestable, se explica la muy limitada solubilidad del mismo en una variedad de solventes, tanto polares como no polares, ya que dicho residuo está presente como un retículo térmicamente estable de enlaces reticulares covalentes.

Tomando en cuenta la limitada solubilidad del residuo, la caracterización por RMN^1H y RMN^{13}C es limitada. Sin embargo, se logró disolver parcialmente el residuo en $\text{DMSO-}d_6$, lográndose someter la muestra a un campo magnético por un período de tiempo prolongado y obtener el espectro de RMN^{13}C , el cual se muestra en la figura 37.

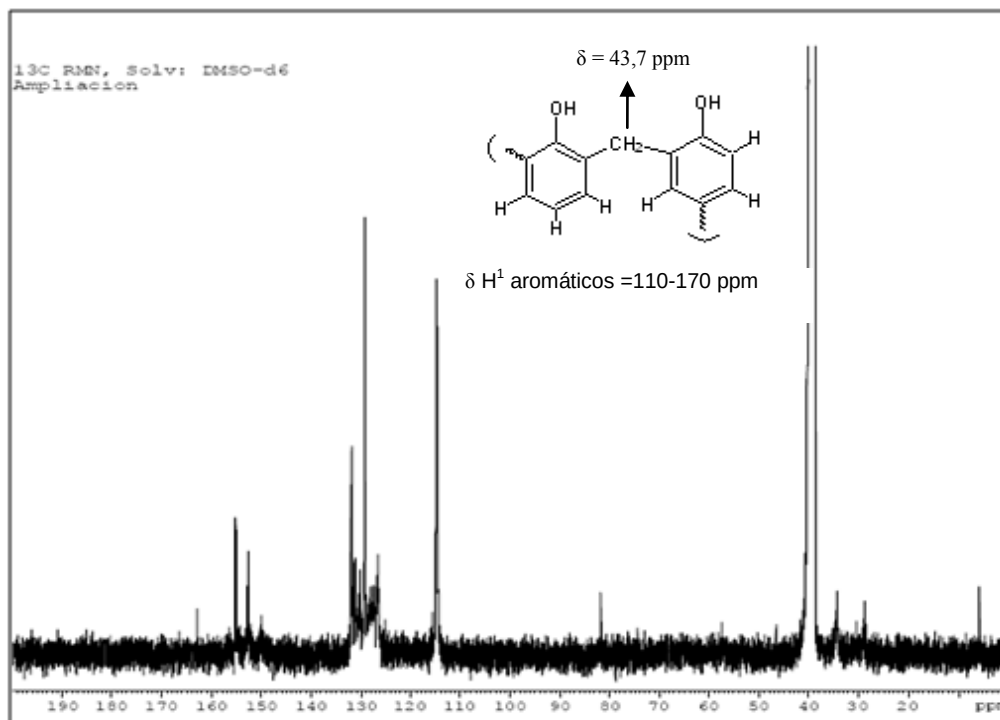


Figura 37. Espectro RMN¹³C del producto sólido de degradación de los geles entrecruzados con una mezcla fenol - formaldehído.

La región comprendida entre 0 y 60 ppm corresponde a átomos de carbono alifáticos. La señal fuerte en 40 ppm corresponde a un carbono alifático metilénico rodeado por dos moléculas fenólicas (δ calculado = 43,7 ppm). Por otro lado, las señales presentes en la región entre 110 y 165 ppm corresponden a carbonos aromáticos, observándose una gran cantidad de señales, evidenciando la presencia de más de un núcleo aromático igualmente sustituido. Los núcleos aromáticos en el residuo solo pueden provenir de la fracción de entrecruzador en el gel (polímero fenol - formaldehído). En el espectro no se observan señales de grupo carbonilo provenientes de oxidaciones fuertes o de los grupos amidas provenientes de la PAAm, por lo que es muy probable que el residuo sea solo entrecruzador.

Debido a la dificultad de obtener espectros de RMN del residuo sólido, el cual está altamente polimerizado, se procedió a tomar un espectro de la resina (Producto de reacción de la mezcla fenol:formaldehído por 72 horas a pH=7), con el objetivo de determinar si la resina formada es del tipo resol o novolac.

En la figura 38 se muestra el espectro de RMN¹H de la resina fenólica:

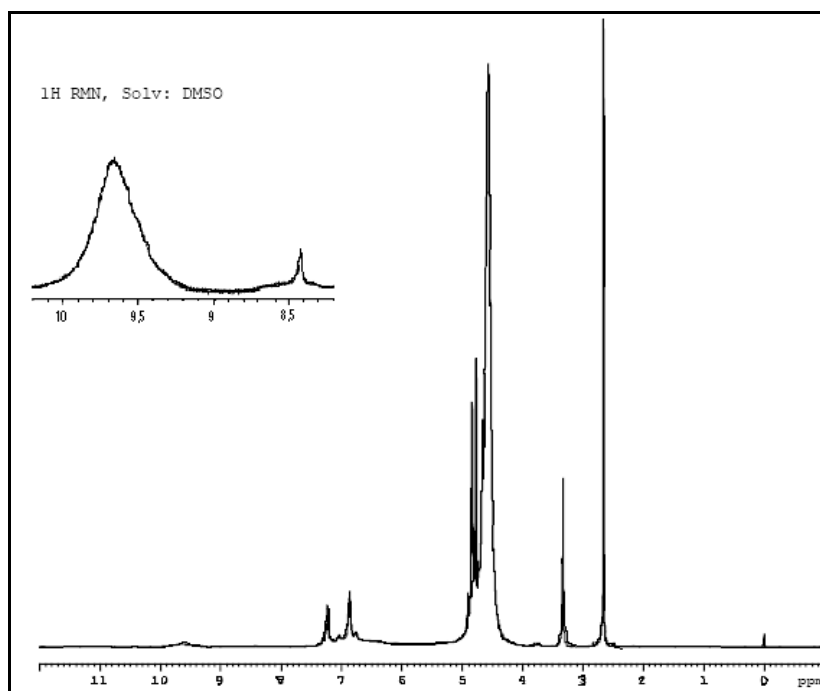


Figura 38. Espectro RMN¹H de la resina fenólica (Fenol – Formaldehído, 72 horas de reacción, pH=7).

Las señales correspondientes a los protones aromáticos están presentes a un desplazamiento químico de 7 ppm, estas señales son de baja intensidad debido a que en la resina, los anillos aromáticos están sustituidos en las posiciones orto y para (no hay presencia de protones en estas posiciones), dejando solo los protones presentes en posición meta. La señal presente en 4,6 ppm corresponde a protones metilénicos

rodeados en posición alfa (α) por un grupo alcohol primario (-OH) y un grupo fenilo ($-C_6H_5$). Esta señal aparece como un singlete debido a que el protón del grupo -OH es intercambiable con el deuterio del solvente, por lo cual no ocurre acoplamiento. A 5,39 ppm aparece la señal del protón del grupo alcohol primario (-OH).

La señal en 4,9 ppm corresponde a protones metilénicos, los cuales tienen en posición alfa (α) al grupo éter (-OR) y al grupo fenilo ($-C_6H_5$). Por otro lado, en 2,6 ppm aparece una señal (singlete) que corresponde con protones metilénicos rodeados en posición alfa (α) por centros aromáticos (los núcleos fenólicos). La presencia de estas dos últimas señales permiten afirmar que bajo las condiciones de reacción ($T=95^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=7$) el entrecruzador presenta una estructura tanto resólica como novolac.

Por último, la señal en 9,6 ppm corresponde al protón del grupo -OH fenólico junto con el formaldehído en exceso y en 3,35 ppm aparecen los protones del solvente (DMSO).

Tomando en cuenta que la reacción de policondensación del entrecruzador fenol – formaldehído se llevo a cabo en las mismas condiciones experimentales que las empleadas en el proceso de gelificación del gel PAAm – fenol – formaldehído, se puede inferir que la estructura del entrecruzador en el gel es una combinación de resol y novolac. En la figura 39 se muestra la estructura del entrecruzador, indicando los desplazamientos químicos de algunos protones.

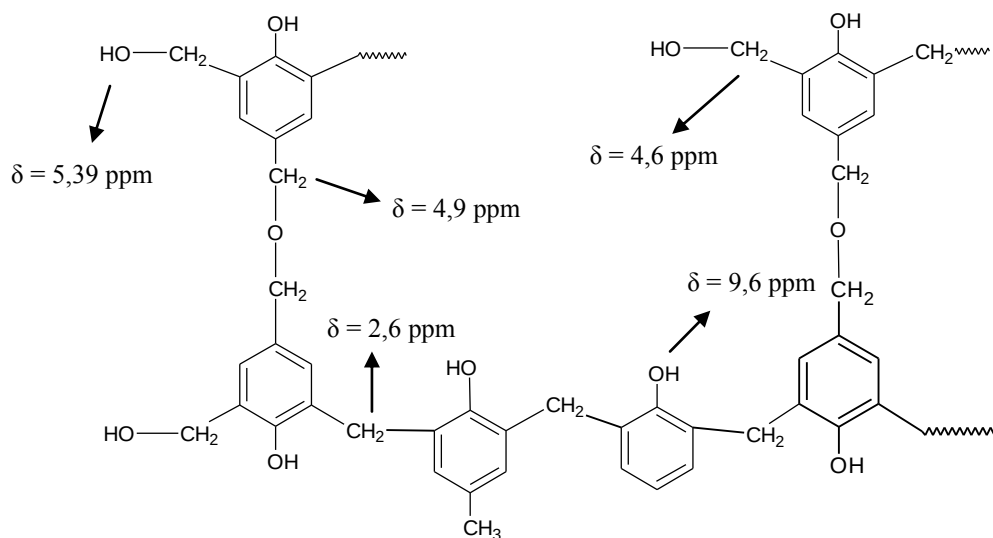


Figura 39. Desplazamientos químicos de algunos protones de la resina fenólica.

Otro aspecto importante en la degradación involucra la caracterización de los productos de descomposición del persulfato de potasio solubles en la fase acuosa. Se realizó un análisis de determinación cuantitativa de aniones sulfato en dicha fase, luego de someter a degradación térmica 50mL de persulfato de potasio 1% p/v. La concentración de iones sulfato se muestra a continuación:

Tabla 13. Concentración de iones sulfato luego de someter una solución acuosa de persulfato de potasio 1% p/v a degradación térmica. $T = 95^\circ\text{C}$ por 140 horas.

Descomposición de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.	
Concentración de iones sulfato (SO_4^{2-})	(8105 ± 164) ppm

La tabla 13 muestra que en efecto, la descomposición del persulfato de potasio a 95°C y en esas condiciones de basicidad, conduce a la formación de aniones sulfato. Por lo que puede asegurarse que está ocurriendo una ruptura del enlace peróxido del anión

persulfato, desencadenando una serie de reacciones que finalmente conllevan a la formación de iones sulfato (SO_4^{2-}), en concordancia con las reacciones presentadas en la figura 26.

6.2.2. Degradaciones con monopersulfato de potasio ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$).

En la figura 40 se muestra la curva de degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes del gel de poliacrilamida entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído, empleando como agente degradante una solución de monopersulfato de potasio al 1% p/v.

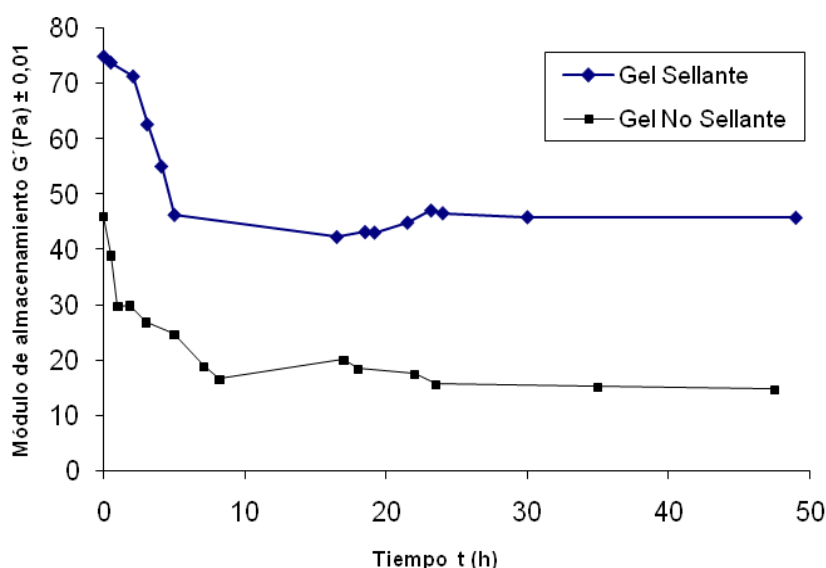


Figura 40. Variación del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes del gel entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio 1% p/v como agente degradante. Temperatura = 95°C.

En dicha figura se observa la disminución del módulo de almacenamiento (G') en función del tiempo de degradación tanto para el gel sellante como para el no sellante. De igual manera que en el caso del persulfato de potasio, la disminución del módulo de almacenamiento es más significativa dentro de las primeras 8 horas de reacción obteniéndose como producto de descomposición una suspensión coloidal.

El peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5), componente activo de la sal triple $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, se descompone mediante complejos mecanismos de reacción, obteniéndose finalmente iones sulfato (SO_4^{2-}) y oxígeno (O_2) como productos de descomposición. En la literatura ^[41] se plantea el mecanismo de descomposición del peroxomonosulfato de potasio, el cual se muestra en la figura 41, donde se puede observar la formación de especies radicales los cuales podrían ser los responsables de provocar la degradación de los geles.

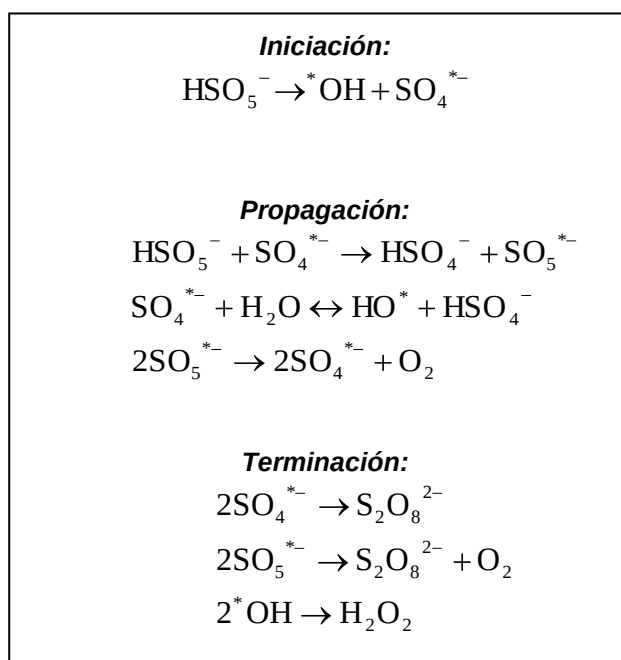


Figura 41. Mecanismo de degradación del peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5), componente activo del monopersulfato de potasio.

A pesar de que el peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5) posee un enlace peróxido, el cual, bajo los efectos de la temperatura debe romperse formando especies radicales sulfato ($\text{SO}_4^\cdot$), la degradación de los geles es visualmente diferente con respecto a la degradación con persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), observándose que en las degradaciones con monopersulfato no se forman residuos sólidos de degradación. Las diferencias cualitativas entre las degradaciones de los geles entrecruzados con la mezcla fenol formaldehído empleando ambos agentes degradantes, podría deberse al hecho de que el persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) posee un potencial estándar de reducción más alto ($E^\circ_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})} = +2,01\text{volts}$)^[42] que el peroxomonosulfato de potasio ($E^\circ_{(\text{HSO}_5^{2-}/\text{HSO}_4^-)} = +1,82\text{volts}$) y que el peróxido de hidrógeno ($E^\circ_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = +1,776\text{volts}$)^[43], compuesto formado en la reacción de descomposición del monopersulfato. Estos potenciales estándar de reducción sugieren que el monopersulfato de potasio es un agente oxidante menos fuerte que el persulfato de potasio, por lo que los radicales formados en su descomposición podrían no ser tan reactivos frente al gel como para producir rupturas drásticas en la estructura química del mismo. Sin embargo, en la figura 42, en la cual se muestran las curvas de degradación de geles sellantes de PAAm – fenol formaldehído, empleando separadamente persulfato y monopersulfato de potasio, se observa que ambos agentes degradantes producen en el gel un valor final de G' aproximadamente igual ($G'_{\text{f K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 41,7 \text{ Kpa}$ y $G'_{\text{f KHSO}_5} = 45,8$), por lo que a pesar de observarse que ambos degradantes actúen bajo mecanismos de degradación distintos, ambos oxidantes conducen a la obtención de un gel con aproximadamente el mismo valor final del módulo de almacenamiento (G'). En la figura 42 también puede observarse que entre las 0 y las 5 horas, la pendiente es más pronunciada en la curva de degradación con monopersulfato de potasio, por lo tanto, a pesar de que los valores finales de G' son aproximadamente iguales, el monopersulfato de potasio provoca mayor degradación (mayores variaciones del módulo de almacenamiento) en menores tiempos de reacción.

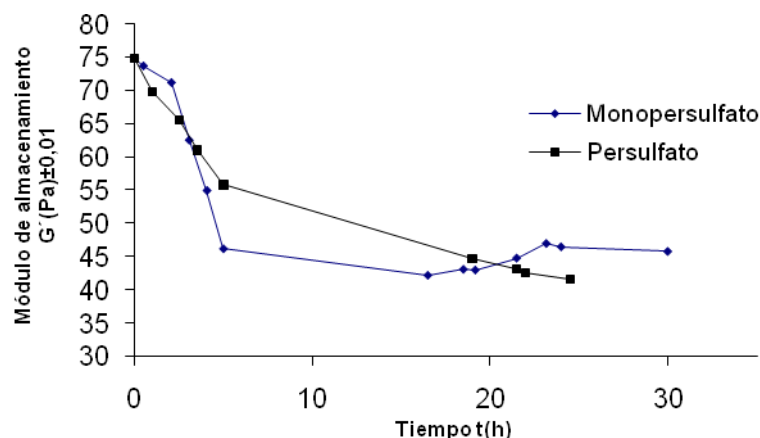


Figura 42. Comparación entre los agentes degradantes durante la degradación de geles de PAAm – fenol – formaldehído sellantes. T = 95°C.

Adicionalmente a la posible ruptura de algunos enlaces, es viable que la reacción entre el gel y el monopersulfato de potasio pueda involucrar reacciones de oxidación de algunos grupos funcionales presentes en los geles, como los grupos alcoholes alifáticos $\text{Ar-CH}_2\text{OH}$ que no hayan entrecruzado, formando grupos aldehído (Ar-COH) e incluso grupos ácido carboxílico (Ar-COOH).

En la figura 43 se muestran dos rutas potenciales propuestas en la literatura ^[44] mediante las cuales el monopersulfato de potasio puede atacar a un compuesto en específico, el ataque radical o alternatively, un ataque directo de la molécula de monopersulfato.

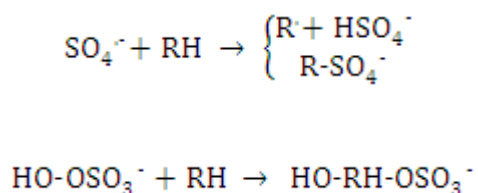


Figura 43. Mecanismos mediante los cuales el monopersulfato de potasio puede reaccionar con un compuesto.

Con el objetivo de caracterizar los productos de descomposición térmica del monopersulfato de potasio, se colocó en una estufa a 95 °C, 50 mL de monopersulfato de potasio al 1% p/v por 140 horas, determinando posteriormente la cantidad de iones sulfato presentes en la solución antes y después de someter la solución a degradación térmica, obteniéndose los resultados presentes en la tabla 14.

Tabla 14. Concentración de iones sulfato luego de someter una solución de monopersulfato de potasio al 1% p/v a degradación térmica. T = 95°C por 140 horas.

	Antes de la degradación	Posterior a la degradación
Concentración de iones sulfato (SO_4^-)	(7610 $\pm$ 130) ppm	(8295 $\pm$ 167) ppm

A partir de estos resultados se puede inferir que aunque no se tenga claro el mecanismo mediante el cual el monopersulfato está degradando los geles de PAAm - fenol - formaldehído, este se está descomponiendo térmicamente, generando entre sus productos de descomposición iones sulfato (SO_4^-).

6.3. Influencia de los iones presentes luego de la descomposición de los agentes degradantes en los geles.

Los iones presentes durante y después de la descomposición térmica de los agentes degradantes, causan una respuesta en los geles empleados en el presente estudio. A tiempo infinito ($t > 1$ mes) los geles degradados tanto con persulfato como con

monopersulfato de potasio sufren sinéresis, observándose una considerable disminución del porcentaje de hinchamiento. Katime^[44] afirma que el hinchamiento de geles polielectrolíticos está afectado en gran medida por la fuerza iónica del medio de hinchamiento. Al aumentar la fuerza iónica, la concentración de iones en el gel se incrementa para satisfacer el equilibrio de Donnan y el hinchamiento se reduce debido al incremento de la interacción del gel con los contraiones, disminuyendo así las fuerzas de hinchamiento osmótico. La figura 44 muestra la estructura de la poliacrilamida empleada en la síntesis de los geles, la misma posee un 10% de grupos carboxilato en la cadena alquílica.

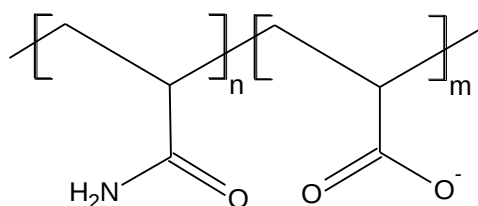


Figura 44. Estructura de la poliacrilamida con cierto grado de hidrólisis.

Este 10% de hidrólisis se mantiene presente en los geles de poliacrilamida entrecruzados con la mezcla fenol formaldehído, por lo que este gel tiene carácter iónico, conservando en su estructura grupos ionizados que responden a las características del medio. En los geles degradados, ocurre una disminución del porcentaje de hinchamiento en períodos largos de tiempo debido a que los grupos carboxilatos del gel están siendo apantallados por los iones potasio (K^+). Al colocar en contacto la solución acuosa de agente degradante con el gel, comienza a ocurrir un proceso osmótico en el cual la condición de equilibrio viene dada por la minimización de la energía libre, es decir, que los potenciales químicos de todos los componentes móviles que coexisten en las fases sea el mismo. Los iones potasio (K^+) que difunden a través del gel, incrementan el grado de apantallamiento electrostático, lo cual conlleva a una reducción de la repulsión electrostática entre los grupos $-COO^-$ presentes en el

gel y por lo tanto se produce una reducción en el volumen del mismo, observándose sinéresis y una notable disminución del porcentaje de hinchamiento ^[45] y ^[46].

El pH del medio también ejerce una respuesta sobre el gel. Al irse descomponiendo el persulfato de potasio, se observa que el pH va disminuyendo hasta alcanzar un valor de 1,82. Como se mencionó anteriormente, el gel bajo estudio posee grupos aniónicos, por lo que al protonarse por efecto del pH ácido del medio acuoso, la presión de hinchamiento disminuye y el gel comienza a colapsar ^[45].

6.4. Morfología de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.

Los geles de poliacrilamida - fenol - formaldehído son el resultado del entrecruzamiento entre los grupos amida y los productos de reacción entre el fenol y el formaldehído. Moradi Ahmad ^[45] propone un mecanismo para la formación del oligogelante, el cual se muestra en la figura 45.

En el mecanismo propuesto, primero ocurre una reacción entre el formaldehído y el agua, en un rápido equilibrio, para formar un diol germinal ^[48]. Luego varias moléculas del diol reaccionan con el fenol mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática para formar metiolfenoles polisustituidos. Estas sustituciones en el anillo se dan principalmente en las posiciones orto y para, debido a la presencia del grupo hidroxilo, el cual tiene la capacidad de estabilizar el catión intermedio en la reacción de sustitución (efecto orto para director). Luego ocurre una reacción de condensación en la cual los metiolfenoles van entrecruzándose entre sí y los mismos a su vez se entrecruzan con las cadenas de poliacrilamida.

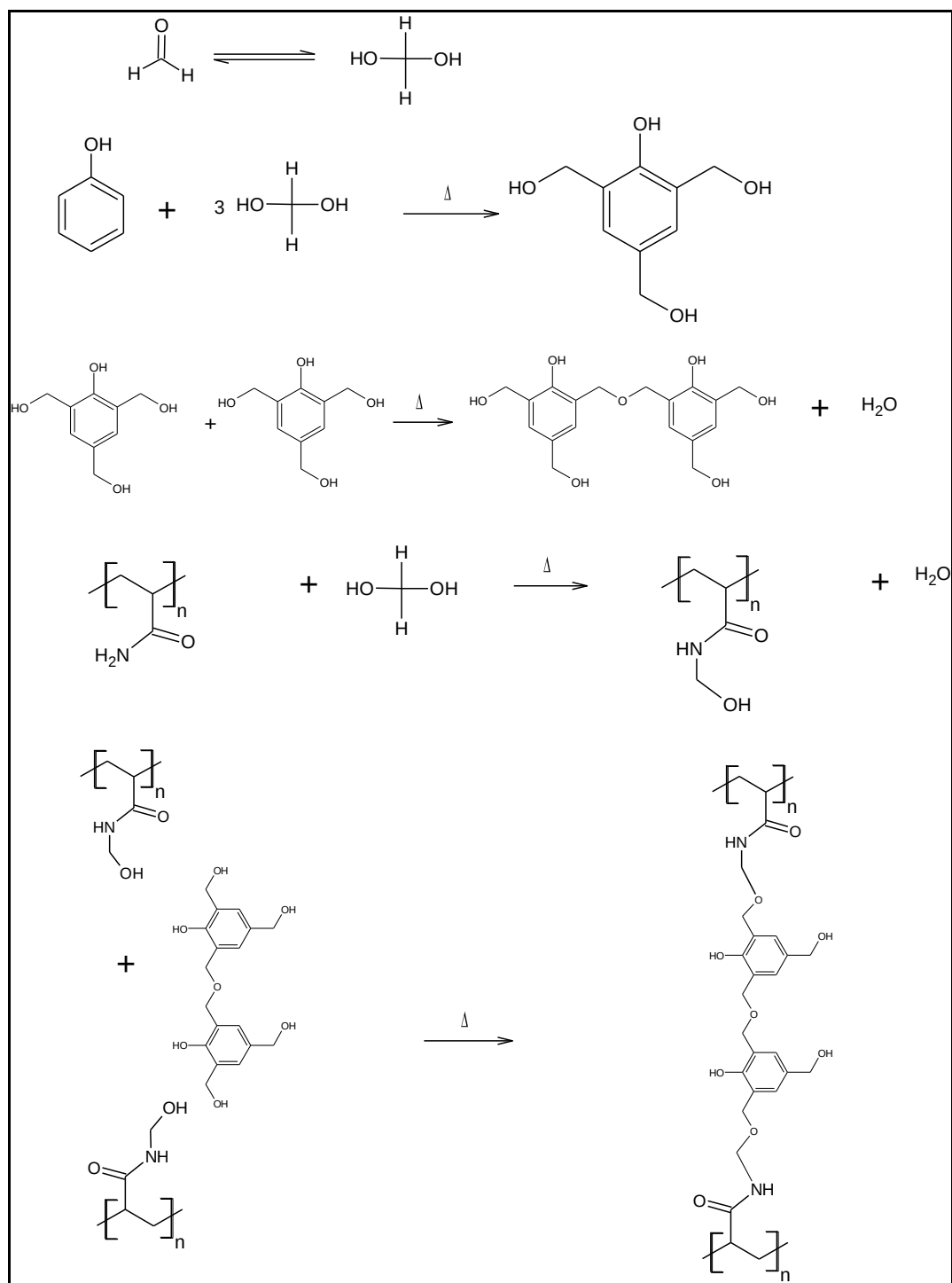


Figura 45. Mecanismo de reacción para la formación de oligogelantes de poliacrilamida entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído.

Muchas variables influyen en la morfología de un gel, la figura 46 muestra una comparación entre las micrográficas de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.

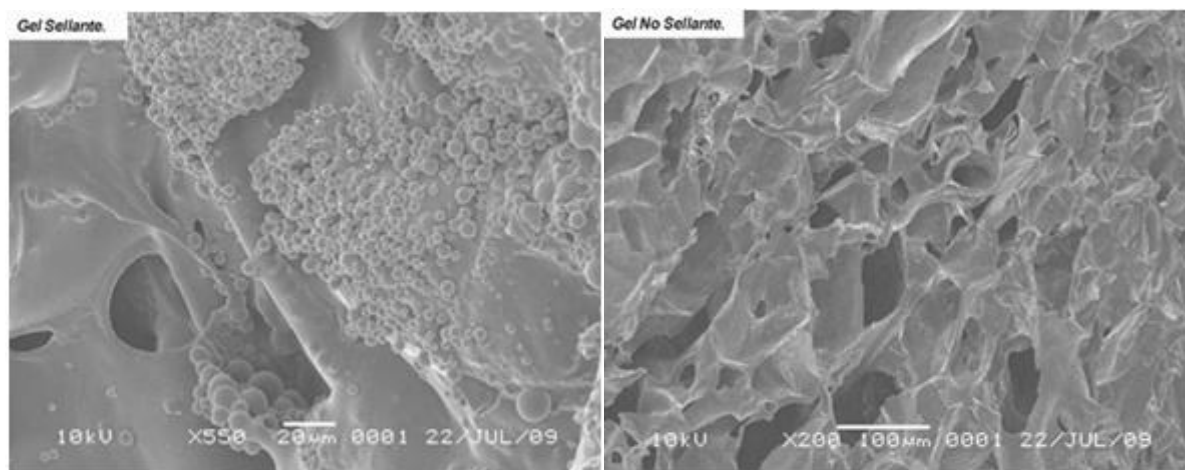


Figura 46. Micrográficas de las formulaciones Sellantes y No Sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.

Estas micrográficas muestran que la formulación sellante del gel de poliacrilamida entrecruzado con la mezcla de fenol formaldehído no presenta una porosidad significativa. Por otro lado, la formulación no sellante, la cual tiene menor cantidad de entrecruzador, presenta una alta porosidad, cuyo tamaño de poros oscila entre los 50 y los 170 μm , por lo cual se puede afirmar que la formulación no sellante del gel de poliacrilamida entrecruzado con una mezcla fenol formaldehído es macroporoso (diámetro de poros mayor a los 0,05 μm). La diversidad en el tamaño de poros muestra que la estructura del gel no es uniforme, sino que presenta una distribución de tamaño de poros. En el gel, las irregularidades morfológicas están presentes por la existencia de amplias zonas de polímero distintas en estructura, propiedades y orientación de cadenas, dando origen a regiones amorfas, producto de imperfecciones submoleculares ^[49]. El hecho de que el entrecruzamiento no se dé en todos los grupos amida, que el polímero empleado en la síntesis del gel tenga un 10 % de hidrólisis y que

los productos de reacción entre el fenol y el formaldehído presenten distintos pesos moleculares, causa que la morfología del gel no sea uniforme.

6.5. Estudio de la influencia del pH de los agentes degradantes en la degradación de las formulaciones sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído.

6.5.1. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante.

En la figura 47 se muestran las curvas de degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído, empleando como agente degradante una solución acuosa de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v. En la figura se observa que mientras el pH inicial del agente degradante es más básico, menor es el valor final del módulo de almacenamiento obtenido, es decir, se obtiene una mayor degradación. Adicionalmente se realizó un cálculo de las pendientes de las curvas de degradación dentro de las primeras horas de reacción, con el objetivo de tener una medida cuantitativa de la velocidad de degradación dentro de las primeras 5 a 7 horas de reacción. Estos resultados se observan en la tabla 15.

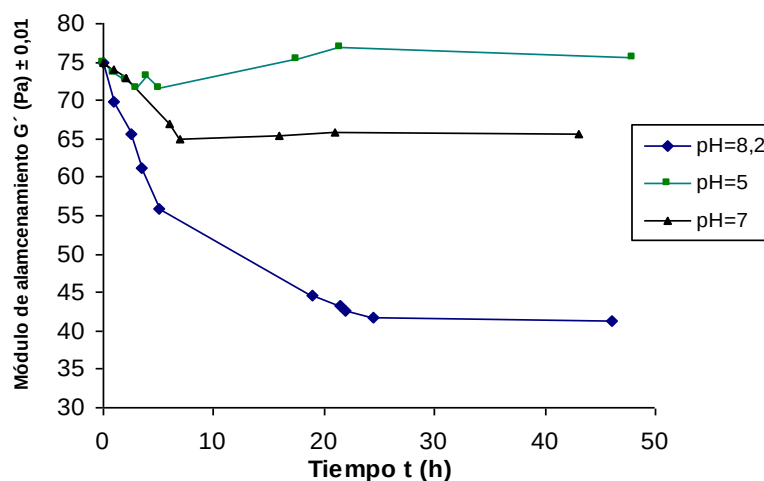


Figura 47. Curvas de degradación de los geles sellantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante y $T=95^\circ\text{C}$.

El hecho de que la degradación sea más rápida mientras mayor sea el pH inicial del agente degradante no corresponde con lo previsto por la cinética de descomposición del persulfato de potasio en solución acuosa, el cual se descompone más rápido en medio ácido que en medio básico. Sin embargo, tomando en cuenta que la poliacrilamida empleada en la síntesis de los geles posee un 10% molar en grupos carboxilatos, los aniones hidróxido que difunden en el gel provocan repulsión electrostática con los grupos aniónicos $-\text{COO}^-$ presentes, provocando un aumento en el tamaño de los poros y mejorando la difusión del agente degradante hacia el interior del gel, por lo que se observa que durante las primeras horas de reacción, la velocidad de degradación es mayor mientras más básico es el medio. La interacción del medio acuoso con el gel también explica el hecho de que a pH inicial=5 no ocurra degradación, pues los protones (H^+) en la solución pueden protonar parcialmente algunos grupos carboxilatos del gel, disminuyendo la repulsión en la red polimérica, causando una contracción del volumen del gel, dificultando la difusión del agente degradante hacia el mismo.

Tabla 15. Pendientes de las curvas de degradación a diferentes pH iniciales de agente degradante, dentro de las primeras 7 horas de degradación. Persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) al 1% p/v como agente degradante.

pH	- Pendiente $-(\Delta G^{\circ})/(\Delta t)$
5	$(1,11 \pm 0,07)$
7	$(1,44 \pm 0,07)$
8,2	$(3,7 \pm 0,2)$

Adicionalmente, se observó que durante las degradaciones con $K_2S_2O_8$ a pH inicial de 8,2 y 7, el pH de la fracción acuosa disminuye progresivamente durante el proceso de degradación hasta un valor de 1,82. Esta disminución de pH es producto de la formación de especies ácidas como el ión sulfato ácido (HSO_4^-), el cual se disocia para formar iones sulfato (SO_4^{2-}) y protones (H^+), este último responsable de acidificar el medio. En la degradación a pH=5, la disminución del pH no es drástica debido a que este fue ajustado con una solución buffer ácido acético – acetato de sodio ($C_2H_4O_2$ / $C_2H_3O^-Na^+$), por lo cual parte de los protones generados durante la descomposición del ión persulfato ($S_2O_8^{2-}$), son consumidos por el compuesto básico de la solución buffer.

En todos los casos anteriores, durante la degradación de los geles con persulfato de potasio a los distintos pH iniciales del medio, se forma un producto sólido de descomposición de color marrón, cualitativamente similar al analizado anteriormente en las degradaciones a pH=8,2. Igualmente este residuo fue analizado por FTIR, obteniéndose el espectro mostrado en la figura 48, en el cual se observan las mismas bandas de absorción que las presentes en el espectro de la figura 36, lo cual indica la presencia de fragmentos del tipo resina fenol formaldehído.

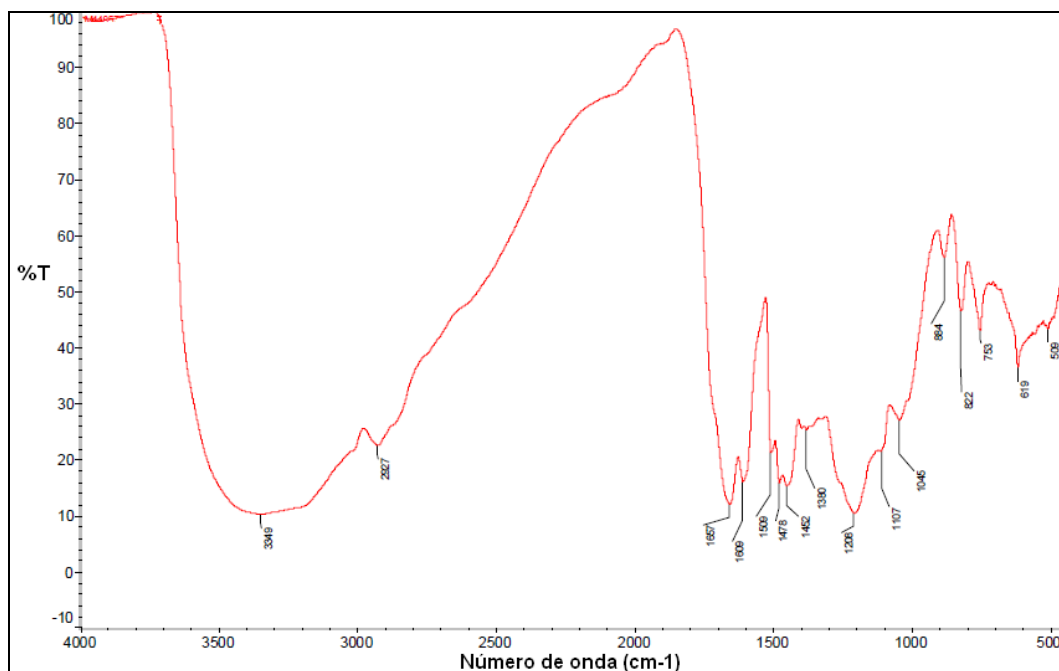


Figura 48. Espectro IR del residuo sólido producto de la degradación de los geles de PAAm - Fenol – Formaldehído a pH = 5.

La presencia de este residuo sólido puede deberse a una reacción entre resina sin reaccionar que se encuentra inicialmente ocluida dentro del gel y el persulfato de potasio. Otra alternativa contempla la ruptura de ciertos enlaces en la cadena principal de PAAm, cuya degradación seguiría un mecanismo de reacción como el que se muestra en la figura 29. Adicionalmente, la posibilidad de que ocurra una ruptura en el entrecruzador, podría provocar la salida de fragmentos cuya estructura química estaría conformada de segmentos de resina y de poliacrilamida. Al observar las energías de enlace mostradas en la tabla 16 ^[50], cabe la posibilidad de que adicional a la ruptura del enlace C-H de la cadena principal de PAAm, también pueda romperse el enlace $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2 - \text{OCH}_2$ del entrecruzador, ya que ambos enlaces necesitan una cantidad de energía similar para provocar sus rupturas.

Tabla 16. Energías de enlace estándar involucradas en las posibles rupturas de ciertos enlaces en el gel de PAAM entrecruzado con una mezcla fenol – formaldehído.

Enlace sencillo	ΔH° (KJ/mol)
C – H	381 - 410
C – O	350 - 389

Tomando en cuenta esta posibilidad, en la figura 49 se muestra un mecanismo de reacción propuesto para la degradación de estos geles, en el cual se contempla la posible ruptura de los puentes tipo éter del entrecruzador. Esta posible ruptura de enlaces en el entrecruzador da una mezcla de compuestos que comprenden la presencia de grupos aldehídicos terminales y resina en la cual habría algunos puentes etilénicos entre las moléculas de fenol. Los carbonos del puente etilénico presentan una señal en 29,4 ppm en el espectro de RMN¹³C el cual puede ser asignado en el espectro mostrado en la figura 37. La ausencia de la señal correspondiente a un grupo carbonilo puede deberse a que el residuo obtenido no es totalmente soluble en los solventes empleados, por lo que solo algunos oligómeros son solubilizados en el DMSO-*d*₆ y estos son los responsables de las señales observadas en el espectro. Por otro lado, en el espectro de infrarrojo obtenido (figura 48), es posible que estén presentes las señales correspondientes a los estiramientos N-H en el grupo amida, pero estos pueden estar solapados por la banda ancha correspondiente al estiramiento vibracional O-H (3550-3200cm⁻¹). La banda en 2907 cm⁻¹ puede deberse a la resonancia de Fermi, característica de los grupos aldehídos, sin embargo esta no puede ser observada claramente debido a la banda ancha alrededor de 3000cm⁻¹. En 1657cm⁻¹ se observa una señal correspondiente a un grupo carbonilo que podría corresponder a un grupo aldehídico, ya que el estiramiento vibracional C=O en estructuras del tipo benzaldehído aparecen a frecuencias más bajas (1710 – 1685cm⁻¹), sin embargo también están

presentes las bandas de estiramiento C=O correspondientes al grupo amida y a los grupos carboxilatos provenientes de algunas rupturas en la cadena de PAAm.

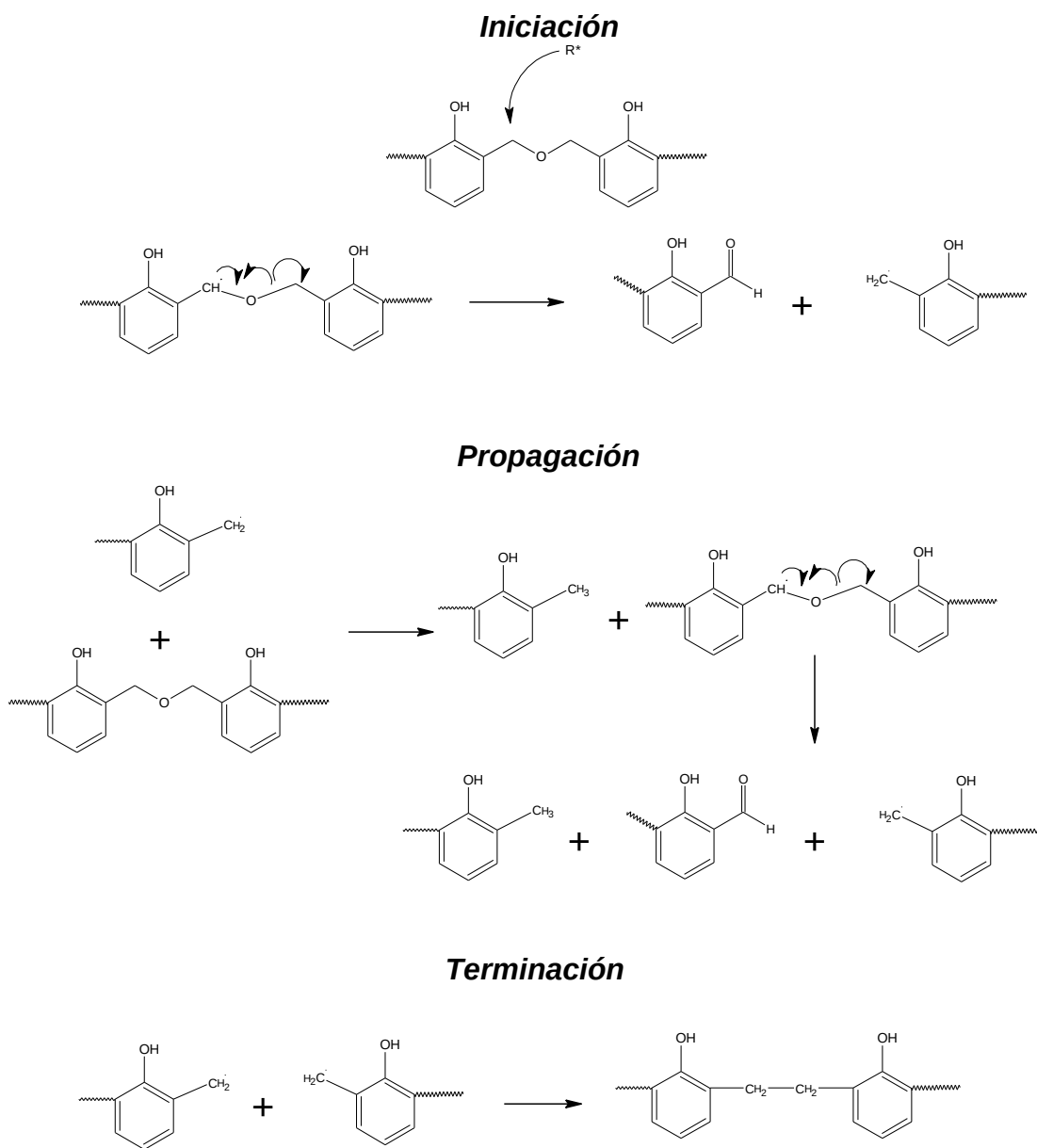


Figura 49. Mecanismo de degradación por ruptura del entrecruzador presente en el gel.

6.5.2. Monopersulfato de potasio ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) al 1% p/v como agente degradante.

En la figura 50 se muestran las curvas de degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído, empleando monopersulfato de potasio como agente degradante. En dicha figura se observa que la velocidad de degradación es mayor cuando se usa el monopersulfato de potasio sin cambio de pH (pH inicial =2,4).

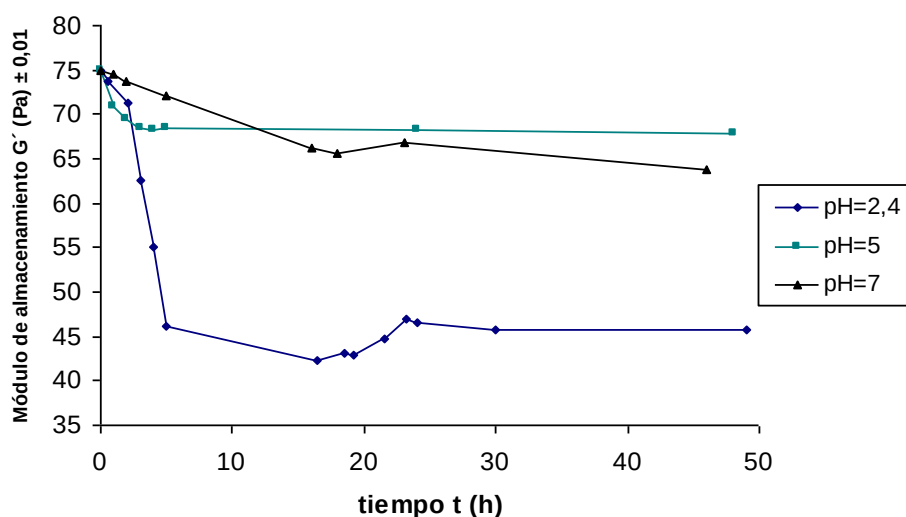


Figura 50. Curvas de degradación de los geles sellantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla fenol formaldehído. Monopersulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y $T=95^{\circ}\text{C}$.

Cuando se emplea monopersulfato de potasio a pH=5 y a pH=7 las degradaciones son menos significativas, alcanzándose un valor final del módulo de almacenamiento (G') aproximadamente igual para ambas degradaciones (67,8 y 63,8 Pa respectivamente). Adicionalmente, al observar las pendientes de las rectas en las primeras horas de degradación, se observa que a pH=5 la degradación es más rápida que a pH=7.

No se realizaron degradaciones a pH básicos debido a que el peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5), componente activo del monopersulfato de potasio, se encuentra bajo la forma SO_5^{2-} a pH cercanos a su pKa ($\text{pKa} = 9,88$), pH en el cual este se descompone más rápidamente, siguiendo la reacción mostrada en la figura 51 ^[43], en la cual el HSO_5^- reacciona con el SO_5^{2-} para liberar O_2 , causando además una disminución del pH debido a la generación de protones.

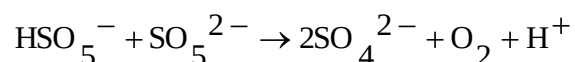


Figura 51. Reacción de descomposición del peroxomonosulfato de potasio a $\text{pH} \geq 9,88$.

Esta descomposición se observó claramente al intentar ajustar el pH de una solución acuosa de monopersulfato de potasio a $\text{pH} > 9$ a temperatura ambiente, observándose claramente la generación de un gas incoloro (O_2), adicional a un progresivo descenso del pH.

6.6. Resultados de las pruebas de botella preliminares para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina formaldehído.

De forma análoga, los estudios realizados a la formulación del gel de PAAm entrecruzado con una mezcla fenol – formaldehído, fueron realizados al sistema gelificante de PAAm entrecruzado con una mezcla melamina - formaldehído. El estudio se inició realizando pruebas de botella preliminares, con el objetivo de determinar cualitativamente la concentraciones óptimas de agente degradante a emplear en las posteriores degradaciones.

La tabla 17 muestra mediante un sistema de código de letras, las observaciones realizadas durante la ejecución de esta experiencia. Partiendo de estas observaciones se optó por emplear persulfato de potasio al 1% p/v para las posteriores degradaciones.

Tabla 17. Ensayos de botella preliminares para los geles de PAAm entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído. $K_2S_2O_8$ como agente degradante. $T=95^\circ C$.

Tiempo (h)	Concentración de $K_2S_2O_8$. (%p/v)	Observaciones	
		Formulación Sellante	Formulación No Sellante
0	-	No hay cambios perceptibles a temperatura	
1	0,5	A	A
	1		
	2		
	3		
2	0,5	B	B
	1	B, C	B
	2	C	B
	3	C	B
3	0,5	A	A
	1		
	2		
	3		
4	0,5	A	B
	1		B
	2		B
	3		A
8	0,5	D	D
	1	D	D
	2	D	A
	3	A	A
24-48	0,5	D, F	F
	1	F	D, F
	2	F	F
	3	F	F
48-72	0,5	D, F	D, F
	1	A	D, F
	2	A	A
	3	A	A

Código de letras empleado:

- A:** Ningún cambio perceptible con respecto al tiempo anterior.
- B:** Difusión de compuestos desde el gel hacia la fase acuosa.
- C:** Presencia de burbujas sobre la superficie del gel.
- D:** Fase acuosa de color ligeramente blanco no traslucido (partículas coloidales).
- E:** Ningún cambio perceptible en cuanto a la consistencia del gel.
- F:** Consistencia del gel un poco más suave con respecto al lo observado en el tiempo anterior.

Resultados similares fueron obtenidos al emplear monopersulfato de potasio como agente degradante, por lo que de forma análoga, se decidió emplear una solución acuosa al 1% p/v para las posteriores degradaciones.

6.7. Resultados del estudio de la influencia del persulfato y del monopersulfato de potasio en la degradación de geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina - formaldehído.

6.7.1 Geles degradados con persulfato de potasio.

En la figura 52 se muestran las curvas de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina con formaldehído. Las tendencias de las curvas de degradación son similares a las obtenidas para el sistema gelificante entrecruzado con fenol formaldehído.

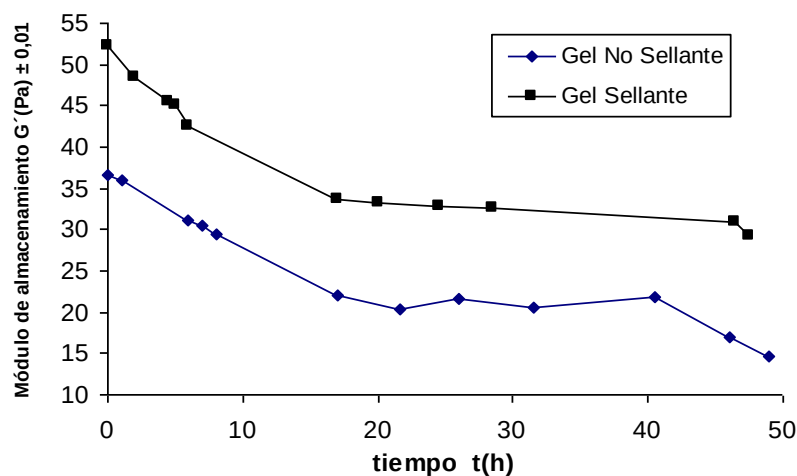


Figura 52. Curvas de degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melamina - formaldehído. Persulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y $T=60^{\circ}\text{C}$.

En la figura 52 se observa que la formulación sellante y la no sellante presentan tendencias de degradación similares a tiempos similares, lo que indica que el grado de entrecruzamiento no juega un papel decisivo en la degradación de la red polimérica de este tipo de gel. En la tabla 19 se muestran las pendientes de la rectas entre las 0 y las 17 horas, observándose que las velocidades de reacción en este período de tiempo son muy similares.

Tabla 18. Pendientes de las rectas entre las 0 y las 17 horas de degradación, para las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído.

Formulación	$-(\Delta G')/\Delta t$ (Pa/h)
Sellante	$(1,0 \pm 0,1)$
No Sellante	$(0,86 \pm 0,02)$

Al realizar diversos cálculos cinéticos, los cuales se muestran en la tabla 19, observamos que el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del persulfato de potasio a 60°C y un pH =8,2, es de 36,10 horas, un tiempo mucho mayor que el obtenido a 95°C ($t_{1/2}$ =13,3 min), lo cual concuerda con lo esperado, ya que un aumento de la temperatura viene acompañado de un aumento de la velocidad de reacción, por lo que a 60°C la reacción de descomposición del persulfato es más lenta, lo cual se ve reflejado en un tiempo de vida media mayor.

Tabla 19. Datos cinéticos relacionados a la descomposición del persulfato de potasio a 60°C.

Temperatura (°C)	K_1 (min ⁻¹)	K_2 (l.mol ⁻¹ min ⁻¹)	pH	k_{obs} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
60	0,032 E -2	1,6 E -2	8,2	0,032 E -2	2166

* :2166 min = 36,10 horas.

Es importante recordar que los datos cinéticos presentados en la tabla no contemplan la presencia del gel, por lo que solo representan una aproximación del tiempo de reacción observado en las degradaciones.

6.7.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio.

En la figura 53 se muestra la curva de degradación para las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina y formaldehído.

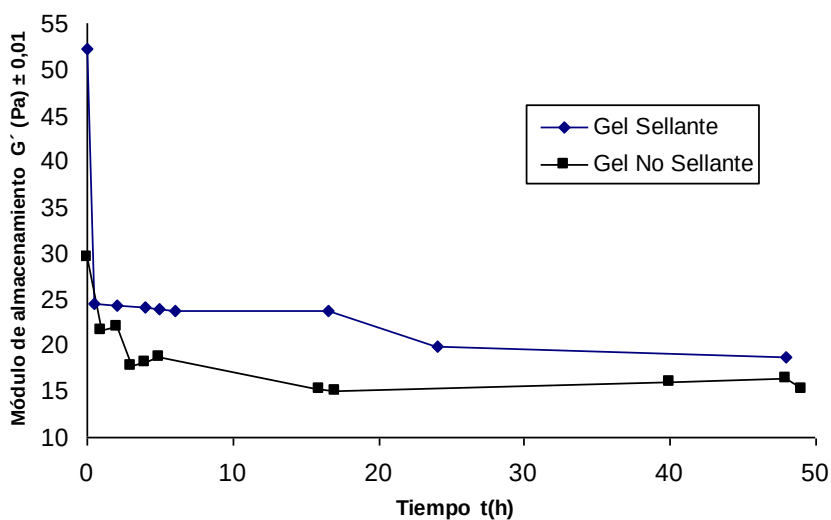


Figura 53. Curvas de degradación de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla melanina - formaldehído. Monopersulfato de potasio al 1% p/v como agente degradante y T=60°C.

En esta figura se observa que el grado de entrecruzamiento debe representar una variable importante en la degradación, ya que para la formulación sellante ocurre un rápido descenso del módulo de almacenamiento (G') dentro de las primeras 5 horas de reacción. Durante las degradaciones realizadas, inicialmente el agente degradante está en contacto solo con la parte superficial del gel, la degradación de zonas por debajo de la superficie, ocurren solo por difusión del agente degradante.

Al comparar los agentes degradantes (persulfato y monopersulfato de potasio) en la degradación de geles de PAAm – melamina – formaldehído no sellantes (Ver figura 54), se observa que el monopersulfato de potasio causa mayor degradación durante menores tiempos de reacción; sin embargo, el valor final del módulo de almacenamiento es aproximadamente el mismo independientemente del agente degradante empleado.

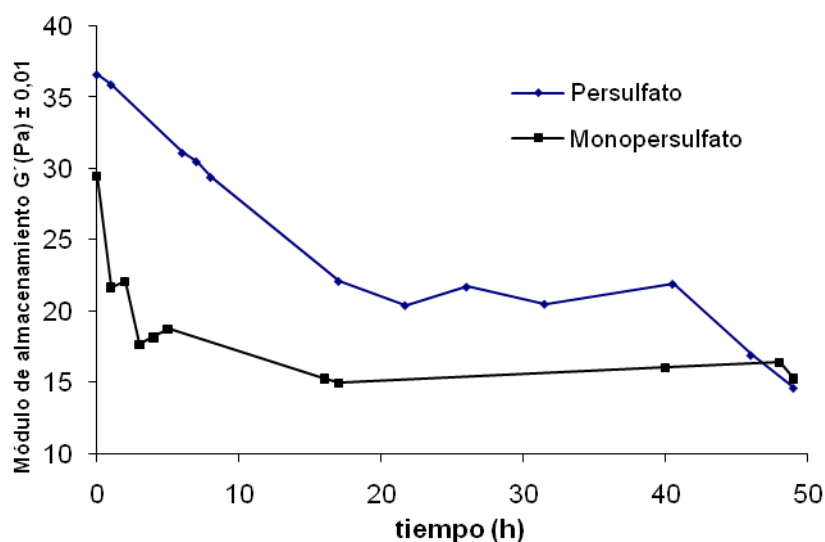


Figura 54. Curvas de degradación de los geles de PAAm – melamina – formaldehído No sellantes, comparando los agentes degradantes. $T = 60^{\circ}\text{C}$.

6.8. Morfología de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina - formaldehído.

Los geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina – formaldehído son producto de la reacción del precursor trimetiolmelamina con cadenas poliméricas de poliacrilamida. Hui Yang^[51] propone un mecanismo de entrecruzamiento entre las moléculas de trimetiolmelamina. Tomando en cuenta esta reacción de entrecruzamiento, junto con la reacción entre la poliacrilamida y el formaldehído mostrado en el mecanismo de reacción de la figura 45, se propone un mecanismo de reacción para la formación de un oligómero de gel, el cual se muestra a continuación en la figura 55. El mecanismo involucra reacciones de sustitución nucleofílica unimoleculares entre la melamina y el diol geminal del formaldehído, formando metiolaminas sustituidas, reacciones entre la poliacrilamida y el diol para producir N y/o N,N- dimetiolpoliacrilamida y a su vez, reacciones entre los productos de reacción para formar oligómeros del gel. La reacción de condensación entre la metiolaminas pueden producir uniones metilénicas o de tipo éter entre las moléculas de melamina, sin embargo, en la literatura se reporta que en condiciones neutras, el entrecruzamiento entre las metiolaminas forma uniones metilénicas. Experimentalmente se realizó hasta cierto punto un seguimiento del pH de la solución gelificante mientras ocurría la reacción para la formación del gel, observándose que el pH permanece en 7, por lo que de acuerdo a la bibliografía anteriormente citada, se asegura la formación de puentes del tipo metilénicos.

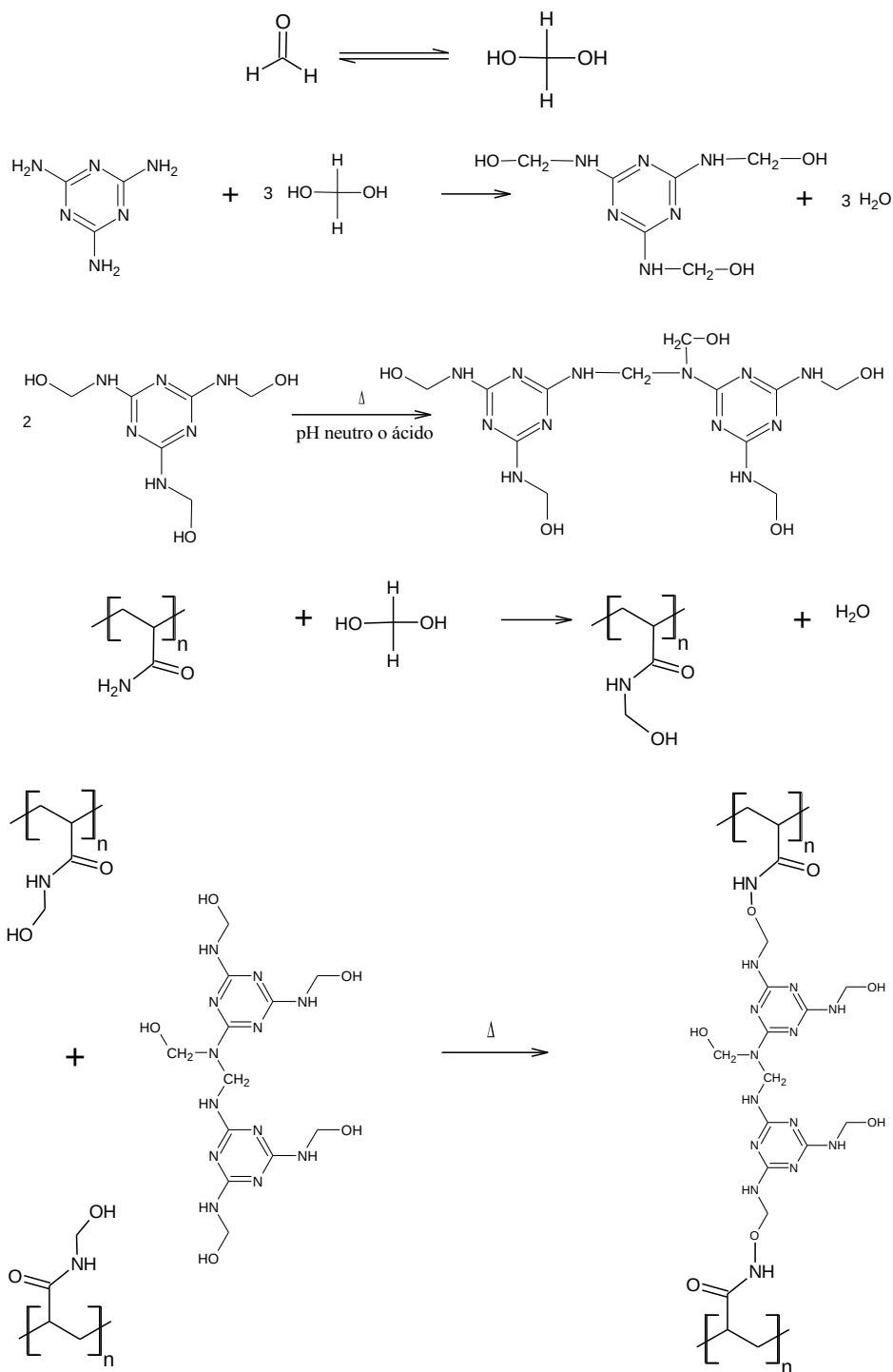


Figura 55. Mecanismo de reacción para la formación de oligogelantes de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído a pH neutro.

Algunos estudios sobre la morfología de este gel fueron realizados por microscopía electrónica de barrido. En la figura 56 se muestran las micrografías realizadas a las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina y formaldehído.

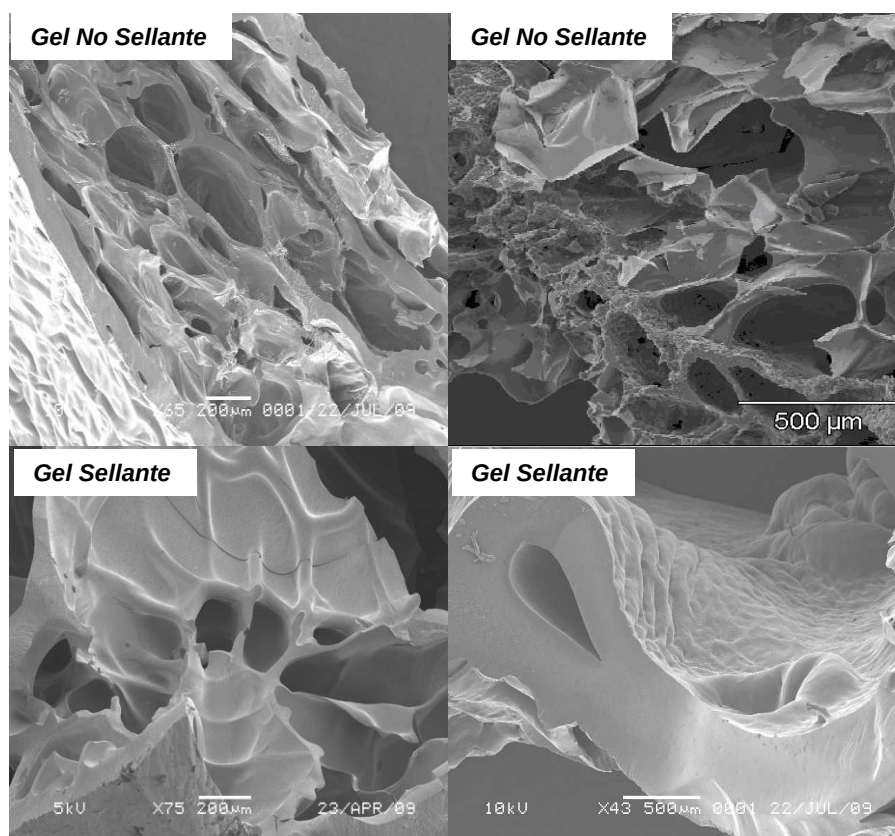


Figura 56. Micrografías de las formulaciones sellantes y no sellantes de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído.

En las micrografías se observa que la formulación No sellante es notablemente más porosa que la formulación sellante, producto del menor grado de entrecruzamiento del primero. Se realizaron algunas mediciones del tamaño de poros observado en las micrografías, obteniéndose que la formulación no sellante presenta una distribución de tamaño de poros que oscila entre los 250 y los 500 μm (macroporosidad). Por otro lado,

la formulación sellante solo presenta algunos poros aislados, observándose que en general la morfología observada es no porosa. Esta morfología no porosa en los geles no sellantes podría implicar poca difusión de los agentes degradantes hacia el interior del gel, lo cual explica que las degradaciones de los geles sean superficiales.

6.9. Influencia del pH del agente degradante en la degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído.

6.9.1. Geles degradados con persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

En la figura 57 se muestran las curvas de degradación de los geles de poliacrilamida entrecruzados con melamina – formaldehído, a distintos pH inicial de persulfato de potasio.

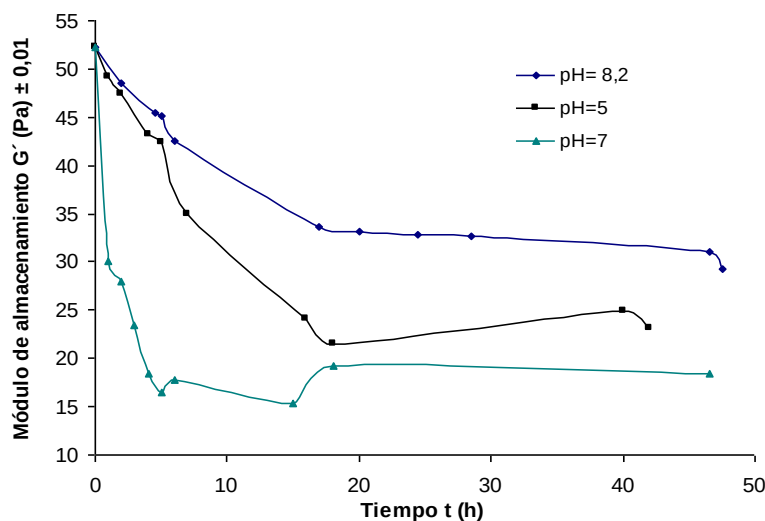


Figura 57. Curvas de degradación para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído. Persulfato de potasio 1% p/v a distintos pH inicial y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

En la figura se observa que las curvas de degradación siguen la misma tendencia que las curvas de degradación anteriores, observándose que la degradación es más rápida cuando el pH inicial del agente degradante es 7. La tendencia esperada era que la degradación del gel aumentara mientras más básico fuese el medio, ya que como se ha mencionado anteriormente, a pesar de que el persulfato de potasio se descompone más rápido en medio ácido, los iones HO^- provocan una repulsión en la red del gel por la presencia de los grupos carboxilatos de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada, lo cual provoca una mejora de la difusión del agente degradante hacia el interior del gel. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la degradación no solo depende de la interacción de los iones H^+ o OH^- con los grupos $-\text{COO}^-$ presentes en el gel, también juega un papel importante los productos de reacción generados durante la descomposición térmica del agente degradante, la interacción de los mismos con el gel, la variación del pH mientras avanza la reacción de degradación, la estructura química del gel y la morfología del mismo. Estos diversos factores pueden estar causando que no se observe la tendencia esperada en cuanto a la descomposición del persulfato de potasio y a la interacción de los radicales formados con el gel.

6.9.2. Geles degradados con monopersulfato de potasio ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$).

En la figura 58 se muestran las curvas de degradación de los geles de PAAm entrecruzados con una mezcla de melamina formaldehído, empleando monopersulfato de potasio como agente degradante. En la misma se observan pocas diferencias en cuanto a las degradaciones a los distintos pH iniciales del agente degradante, lo cual indica que para estos geles en particular, el pH inicial del monopersulfato no representa una variable que induzca cambios en la degradación de estos geles.

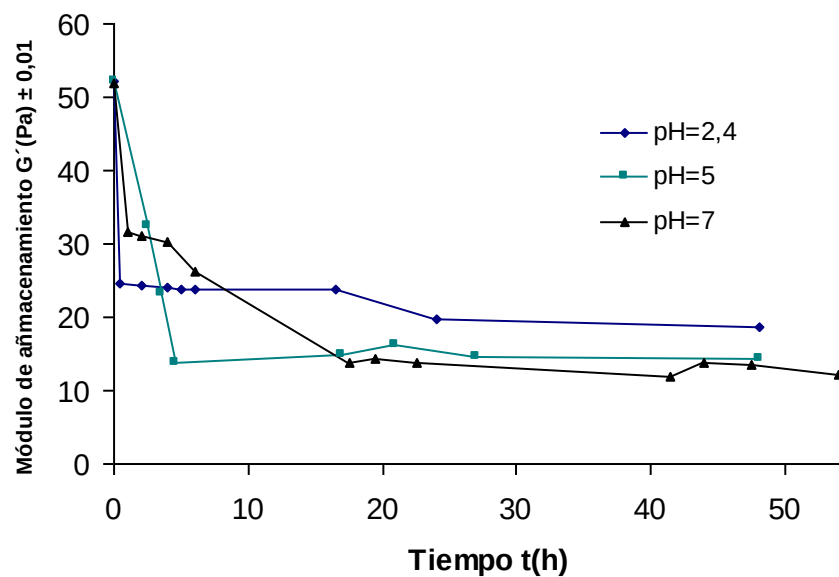


Figura 58. Curvas de degradación para los geles de poliacrilamida entrecruzados con una mezcla de melamina – formaldehído. Monopersulfato de potasio 1% p/v a distintos pH inicial y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

7. CONCLUSIONES.

- ♦ Los radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) generados por la descomposición térmica del persulfato de potasio podrían estar causando rupturas en la cadena polimérica y en la estructura del entrecruzador de los geles de PAAm - fenol - formaldehído, obteniéndose como producto de reacción un residuo sólido con características de resina.
- ♦ Las degradaciones de los geles de PAAm – fenol – formaldehído, empleando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente degradante, siguen un patrón de degradación al azar, observándose que a partir de la degradación de estos geles se obtienen residuos que son oligómeros de resina fenol - formaldehído con fragmentos de PAAm.
- ♦ A pH=7 y T=95°C, el agente entrecruzante fenol – formaldehído presenta en su estructura puentes metilénicos y puentes tipo éter, por lo que su estructura es una combinación de resol y novolac.
- ♦ El monopersulfato de potasio actúa bajo un mecanismo de degradación distinto al del persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ya que aunque el monopersulfato posee en su estructura un enlace peróxido que al romperse genera radicales libres $\text{SO}_4^{\cdot-}$, no se observa la obtención de fragmentos poliméricos similares a los obtenidos empleando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente degradante.
- ♦ La degradación de los geles de PAAm – fenol – formaldehído es más pronunciada bajo la acción del persulfato de potasio mientras más básico es el pH inicial del agente degradante, posiblemente debido a que el medio básico causa repulsión entre los grupos carboxilatos del gel, provocando una ligera

expansión de su volumen, facilitando la interacción entre el agente degradante y la red polimérica.

- ♦ El pH inicial del $K_2S_2O_8$ no parece causar diferencias en las estructuras del residuo de degradación de los geles de PAAm – fenol – formaldehído, ya que se observó que al realizar degradaciones a distintos pH iniciales de agente degradante, el espectro infrarrojo del residuo presenta las mismas bandas de absorción.
- ♦ Las formulaciones no sellantes de los geles de PAAm – fenol – formaldehído y de los geles de PAAm – melamina – formaldehído son macroporosos, mientras que las formulaciones sellantes, al ser analizadas mediante MEB, presentan sólo algunos poros aislados.
- ♦ El monopersulfato de potasio resulta más eficiente en la degradación de geles de PAAm – fenol – formaldehído cuando no se altera el pH inicial del agente degradante.
- ♦ El uso del monopersulfato de potasio sin alteración de su pH, empleado como agente degradante de geles de PAAm – fenol - formaldehído, ofrece la ventaja sobre el persulfato de potasio, de causar degradación significativa sin la obtención de residuos sólidos capaces de obstruir la formación rocosa de los pozos.

8. RECOMENDACIONES.

- ♦ Realizar la caracterización de los geles luego de la degradación, mediante el empleo de resonancia magnética nuclear en estado sólido, con la finalidad de poder observar los cambios ocurridos en la estructura química del gel, lográndose aportar información para el planteamiento de mecanismos de degradación.
- ♦ Emplear la resonancia magnética nuclear en estado sólido para corroborar la identidad del residuo de degradación obtenido al degradar los geles de PAAm – fenol – formaldehído empleando $K_2S_2O_8$ como agente degradante y así poder plantear de manera segura un mecanismo de degradación.
- ♦ Estudiar la influencia de la salinidad del agua de preparación de los geles de PAAm entrecruzados con fenol – formaldehído y con melamina – formaldehído, en su degradación, empleando persulfato y monopersulfato de potasio como agentes degradantes.
- ♦ Diseñar un accesorio para el reómetro que permita estudiar los geles in situ, en contacto con atmósfera inerte. (Bolsa cilíndrica alrededor de los accesorios de medida del reómetro).
- ♦ Realizar pruebas de degradación en medio poroso, empleando altas concentraciones de persulfato y monopersulfato de potasio (3 y 4% p/v), ya que adicionalmente a la degradación, ocurre una significativa disminución del porcentaje de hinchamiento, lo cual podría favorecer la remoción del gel.
- ♦ Estudiar las diferencias entre los mecanismos mediante los cuales el persulfato y el monopersulfato de potasio degradan los geles de PAAm –fenol formaldehído y PAAm – melamina – formaldehído.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] Caulfield Marcus; Qiao Greg y Solomon David. *Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides.” American Chemical Society. Vol 102, (9) , 2002. 3067-3084.

[2] Fernández Iraima. “Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera”. PDVSA-INTEVEP. Consultada el 10/2008. En <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fernandez.pdf>.

[3] Wilton F., James M. y otros. “Crosslinked polymers for enhanced oil recovery”. United States Patent N° 4613631. 1985.

[4] 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.

[5] Kolthoff I, Miller I. “The Chemistry of Persulfate. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium”. J. Am. Chem. Soc. Vol 73, (7).1951. 3055-3059.

[6] Gao Jianping, Jiugaoyu, Eang Wei, Jin Tong. “The accelerated degradation of aqueous polyacrylamide at low temperature”. Journal of Applied Polymer Science. Vol 69, (4), 1998, 791-797.

[7] “Oxone monopersulfato compound”. Consultado el 10/2008. En <http://www.dupont.com/oxone/techinfo/index.html>

- [8] Odian, George. "Principles of polymerization". Wiley – Interscience. 4th Ed. 2004. Pág 1.
- [9] Mark, H y otros. "Encyclopedia of polymer Science and Engineering". Vol 17. Editorial John wiley and sous. New York, 1989. 758 - 768.
- [10] Davidson, R.L . "Handbook of water soluble gums and resins". Edt. Mc Graw Hill 1980. Capítulo 16, 2 – 19.
- [11] Menter, Paul. "Acrylamide Polymerization - A Practical Approach". Consultada el 09/2008. En:
<http://www.biocompare.com/technicalarticle/1089/Acrylamide-Polymerization-%E2%80%94-A-Practical-Approach-from-Bio-Rad.html>
- [12] BILLMEYER, Fred. "Ciencia de los polímeros". Editorial Reverte. 2da edición. 1975. 363-369, 375, 76 – 85, 187.
- [13] Mendizábal, Eduardo. "Emulsiones y microemulsiones obtenidas mediante polimerización de monómeros y sus intereses en la vida diaria". Universidad de Guadalajara. México. Consultada el 09/2008.
En <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion>.
- [14] "Reología". Consultada el 09/2008. En
<http://es.wikipedia.org/wiki/Reolog%C3%ADa>.
- [15] Mott, Robert. "Mecánica de fluidos". Pearson Educación. 6^{ta} edición. 2006. 30 – 31.

- [16] Brito, Angelina. “Estudio de la influencia del porcentaje de Hidrólisis, pH, peso molecular y salinidad en el entrecruzamiento de poliacrilamida con fructosa”. Tesis de Pre grado.2008. 28 – 31.
- [17] Kakadjian, Sarkis y otros. “Metodología para evaluar fluidos de perforación viscoelásticos”. PDVSA. Consultada el 10/2008. En:
<http://www.seflucempo.com/common/pdf/METODOLOGIAVISCO.pdf>
- [18] Skoog, Douglas. “Principios de Análisis Instrumental”. Edt. Mc Graw Hill. 5ta Edición. 2001. 451 – 452.
- [19] Silverstein, Robert. “Spectrometric identification of organic compounds”. Wiley. 1991. Págs 144 – 146 y 217 – 218.
- [20] Barresi, Antonello. “Monitoring of the primary drying of a lyophilization process in vials”. Chemical Engineering and Processing. Vol 48. 2009. Págs. 408-423.
- [21] “A guide to freeze drying for the laboratory”. Labconco. Consultado el 09/2009. En:
http://chiron.no/pdf/Labconco_guide_to_freeze_drying.pdf.
- [22] Jennings, Thomas. “Lyophilization. Introduction and Basic Principles”. Interpharm/CRC. Capítulos 1, Págs 1-15. 1999.
- [23] MARCELO, Reina. LLamedo, María. Urbina Carybay entre otros. “Biomateriales, Polímeros Petroquímicos y sus Mezclas: Características y nuevos hallazgos”. Escuela internacional de polímeros. VI Sesión Congreso Instruccional y divulgativo. Mérida – Venezuela. 2007. 11-30, 49-52,135-136.

- [24] “Características de los geles de poliacrilamida”. Universidad de la Laguna, Islas Canarias, España. Consultada el 10/2008. En <http://webpages.ull.es/users/fcorzo/electroforesis/Texto%20htm/09.htm>
- [25] “Terminology”. Cotton Incorporated. Consultada el 10/2008. En <http://www.cottoninc.com/FinishingResearch/Terminology/>
- [26] Coatings, V and Bauer, David. “Network formation and degradation in urethane and melamine – formaldehyde Cross – Linked”. American chemical society. 1988. Capítulo 6. 77 – 92.
- [27] Pekala, Richard. “Melamine – Formaldehyde Aerogels”. Patente Americana Nº 5.086.085.1992.
- [28] K, Johnson and Jones, L. “Phenol-formaldehyde resin structure for the synthesis of glassy carbon”. Consultada el 10/2008. En http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/1997_ii478.pdf
- [29] Stahl, A. y otro. “Water – Soluble Polymers for Petroleum Recovery”. DN (Ed), Plenum Press, New York, 1988, 1-52.
- [30] Hernández, Isabel y otros. “Uso de sistemas gelificantes. Caracterización de muestras comerciales de polímeros solubles en agua utilizados como aditivos en recuperación mejorada de crudo”. Informe Técnico en PDVSA – INTEVEP.1993. 1.
- [31] Kholodovych, Vladyslav and Welsh, William. “Physical Properties of Polymers Handbook”. Editorial Springer. Nueva York. Capítulo 54. 927 – 938.

[32] Ramsden D. and McKay K. "Degradation of polyacrylamide in aqueous solution induced by chemically generated hydroxyl radicals: Part I – Fenton`s reagent". Polymer Degradation and Stability. Vol 14, 1986. 217-229.

[33] Ficha Internacional de seguridad química del persulfato de potasio. Consultada el 11/2008. En http://www.fichasdeseguridad.com/datos_seguridad.php?q=PERSULFATO%20DE%20POTASIO

[34] House. A. "Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate." Chemical Reviews. Págs 185-203. 1961.

[35] Kaplan, Hatice. "Synthesis of persulfate containing Poly (N – vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) hydrogels in aqueous solutions by γ - induced radiation". Radiation Physics and Chemistry. Vol 72. 2005. 703-710.

[36] "Hoja de información del producto monopersulfato de potasio". Consultada el 9/2008. En http://www.shangyuchem.com/Spanish/pdf/Techinfo-PMPS_es.pdf

[37] "Monopersulfato de potasio". Consultada el 10/2008. En <http://www.dupont.com/oxone/techinfo/index.html>

[38] "Potassium monopersulfate". Consultada el 11/2008. En http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_monopersulfate.

[39] Caufield, Marcus y otros. "Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels". Polymer. Vol 44. 2003. 3817 – 3826.

- [40] Rauseo, Oscar y otros. “Informe post – mortem del tratamiento de control de aguas en el pozo GF-32”. 2006.
- [41] Rivas, Javier. “Promoted wet air oxidation of polinuclear aromatic hydrocarbons”. Journal of Hazardous Materials” 153. (2008) Págs 792 – 798.
- [42] Balakrishnan. T. “The kinetics and mechanism of induced thermal decomposition of peroxomonosulphate by transfer catalysts”. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem Sci) Vol 112, (4), 2000. Pág 497-505.
- [43] Betterton, Eric. “Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sélfide by peroxomonosulfate”. Environmental Science and Technology. Vol 24, (12). 1990. Págs 1819-1824.
- [44] Katime. Issa y otros. “Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones”. Capítulo 7. Págs 202.
- [45] Moradi, Ahmad. “A review of thermally stable gels for fluid diversión in petroleum production” Journal of petroleum Science and engineering. Vol 26. N°1-4. 2000. Págs 1 – 10.
- [46] Horkay, Forenk. “Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions”. Biomacromolecules. Vol 1. 2000. Págs 84 – 90.
- [47] HORKAY, Forenk. “Effect of monovalent – divalent cation exchange on the swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions”. Biomacromolecules. Vol 2. 2001. Págs 195 – 199.
- [48] CAREY, Fracis. “Organic Chemistry. 4th Edition”. 2001. Pág 663.

[49] HAMID, Hakim. "Handbook of Polymer degradation". 2da edición. Vol 17, N° 6. 2001. Págs 290 – 291.

[50] Mark, James." Physical properties of polymers handbook". Segunda edición. Parte IX. Capítulo 54. 2007. Págs 927 – 938.

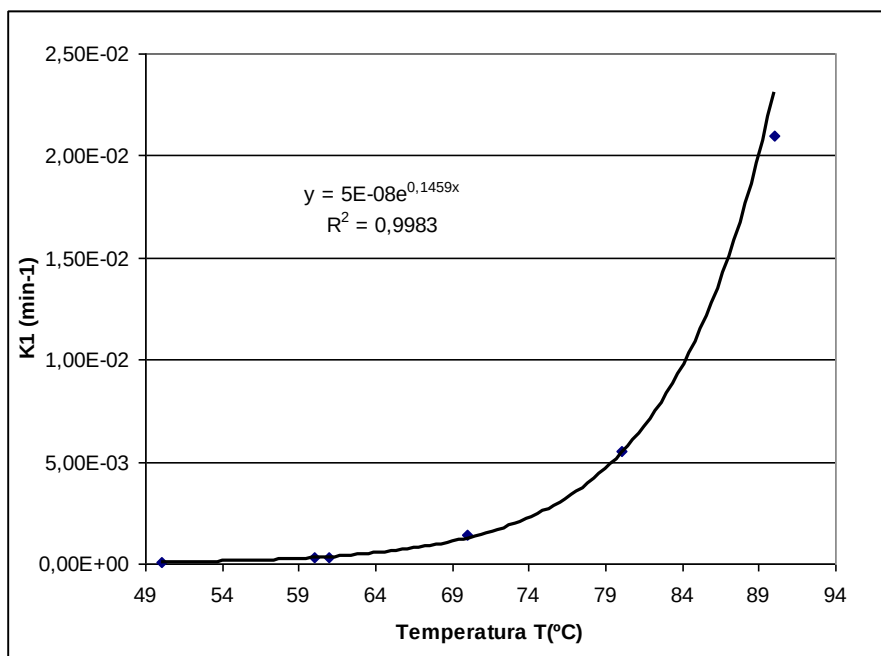
Disponible en: <http://www.springerlink.com/content/l61w38878j222633/>

[51] YANG, Huy y otros. "The bonding of a hidroxi – functional organophosphorus oligomer to nylon fabric using the formaldehyde derivates of urea and melamine as the bonding agents". Polymer Degradation and Stability. Vol 94, Issue 6. 2009. Págs 1023-1031.

8. APÉNDICE.

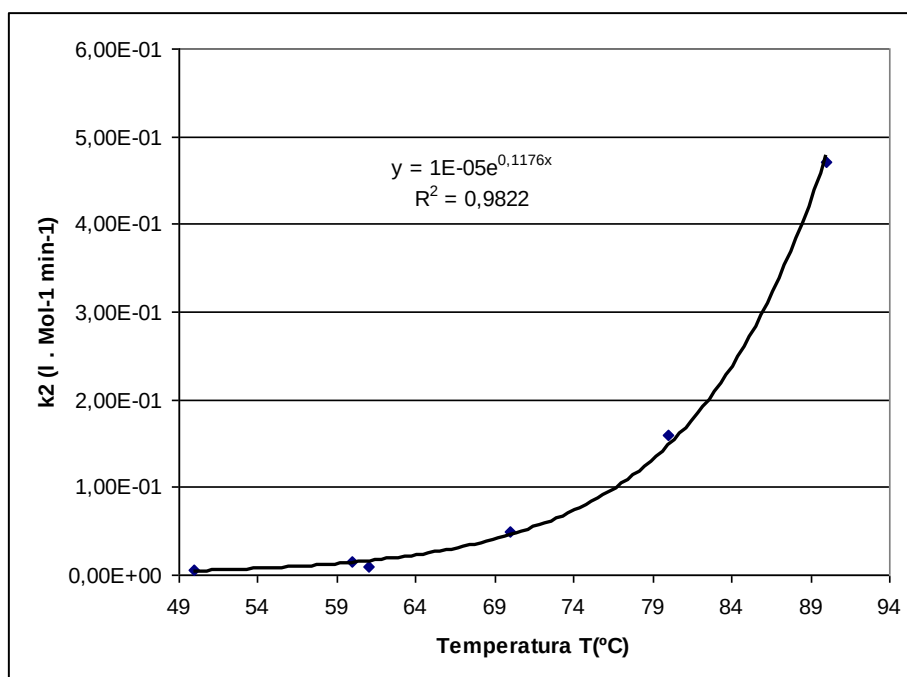
Anexo 1. Constante k_1 de la ecuación de velocidad de descomposición del persulfato de potasio en función de la temperatura ^[34].

T(°C)	k_1 (min ⁻¹)
50	6,00E-05
60	3,00E-04
61	3,50E-04
70	1,40E-03
80	5,50E-03
90	2,10E-02



Anexo 2. Constante k_2 de la ecuación de velocidad de descomposición del persulfato de potasio en función de la temperatura ^[34].

$T(^{\circ}\text{C})$	$k_2 \text{ (L x mol}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$
50	5,10E-03
60	1,60E-02
61	1,00E-02
70	5,00E-02
80	1,60E-01
90	4,70E-01



Anexo 3. Cálculo del tiempo de vida media del persulfato de potasio. pH inicial = 8,2 y T= 95°C.

La reacción de descomposición del persulfato de potasio en solución acuosa sigue una cinética de orden uno:

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_0 [S_2O_8^{2-}]$$

Donde k_0 es una pseudo constante de velocidad que depende de la temperatura y del pH del medio^[42]:

$$k_0 = k_1 + k_2 [H^+]$$

k_1 y k_2 se obtienen de los gráficos mostrados en el anexo 1 y 2 respectivamente:

$$k_1 (\text{min}^{-1}) = 5\text{E-}08 e^{0,1459T(^{\circ}\text{C})}$$

$$k_2 (\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}) = 1\text{E-}05 e^{0,1176T(^{\circ}\text{C})}$$

Donde T = 95°C, por tanto:

$$k_1 = 5,23 \text{ E-}02 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 71,11\text{E-}02 \text{ l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

El pH = 8,2; por tanto $[H^+] = 6,31\text{E-}09$.

$$k_0 (\text{min}^{-1}) = (5,23\text{E-}02) \text{ min}^{-1} + \left[(71,11 \text{ E-}02) \text{ l.mol}^{-1} \text{ min}^{-1} * (6,31\text{E-}09) \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

$$k_0 = 5,23 \text{ E-}02 \text{ min}^{-1}$$

Al ser de orden uno la ley de velocidad, el tiempo de vida media viene dado por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{k_o}$$

$$t_{1/2} \text{ (min)} = \frac{\text{Ln } 2}{5,23 \text{ E-}02 \text{ (min}^{-1}\text{)}} = 13,25 \text{ min.}$$

Anexo 4. Cálculo del tiempo en el cual la concentración de una solución de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) 1%p/v = 0,037M desciende a una concentración de 0,0001M por causa de descomposición térmica a 95°C, pH inicial =8,2.

- Ley de velocidad para la descomposición térmica del persulfato de potasio en solución acuosa:

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_o [S_2O_8^{2-}]$$

$$-\int_{C_o}^{C_f} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]} = k_o \int_{t_o}^{t_f} dt$$

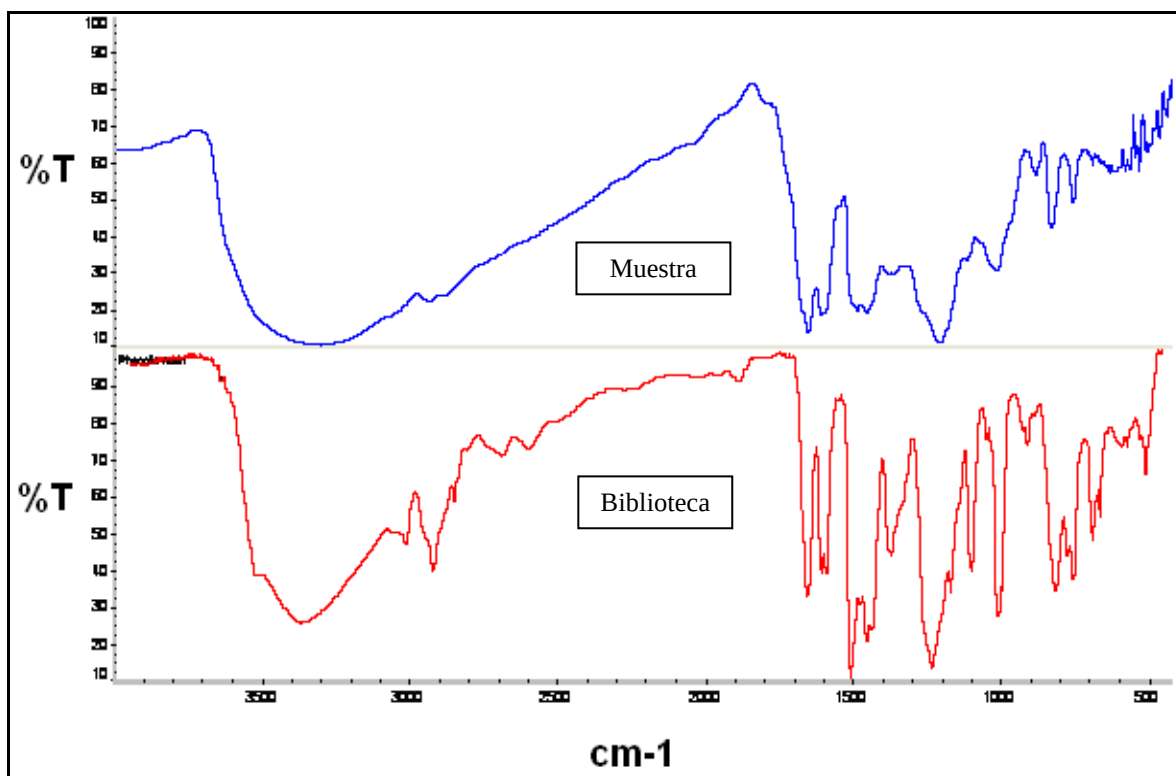
$$\ln \frac{C_o}{C_f} = k_o t$$

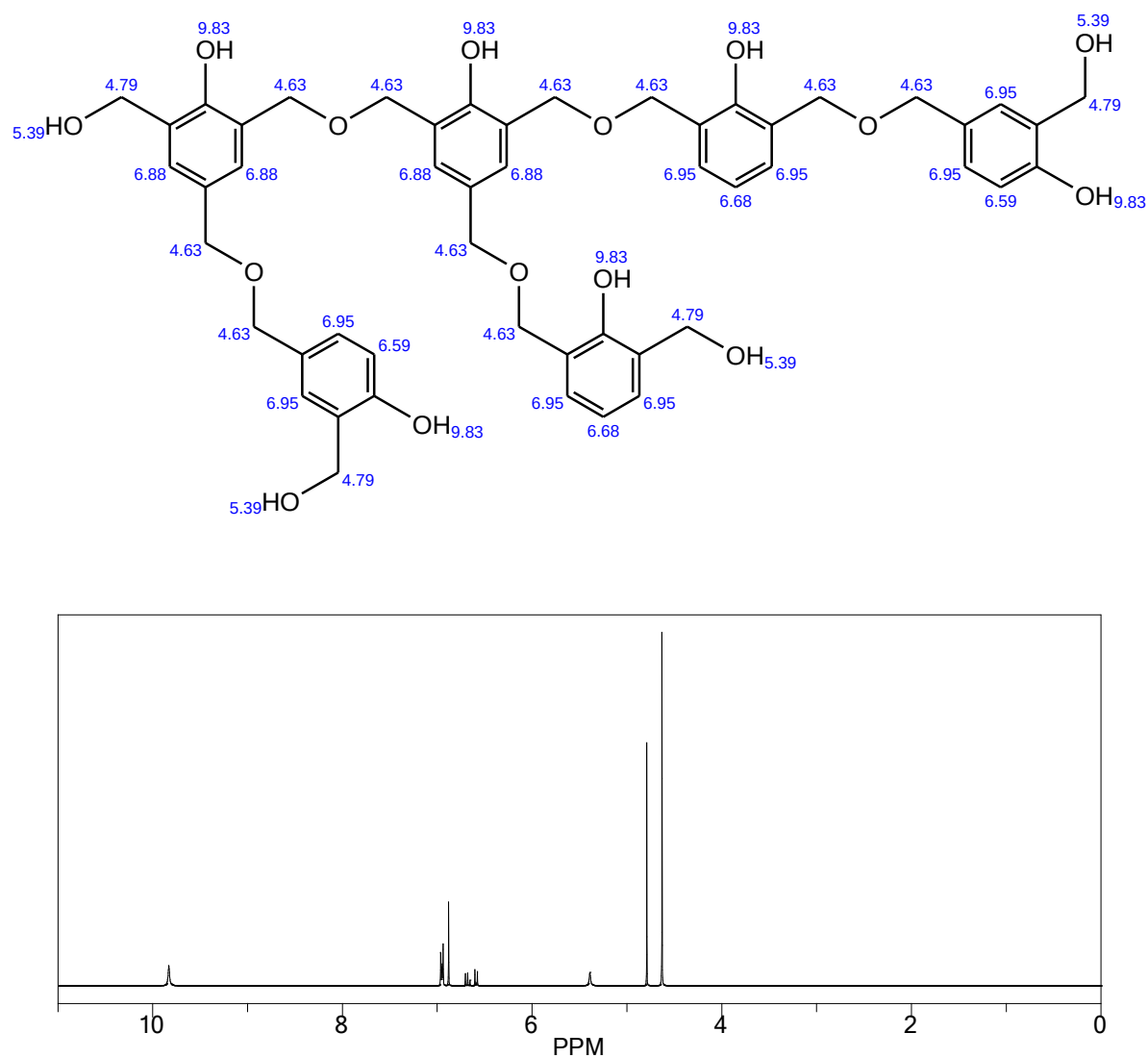
- Tiempo en el cual la concentración de persulfato de potasio desciende desde 1% p/v (0,037M) a una concentración de 0,0001M. (T=95°C y pH=8,2).

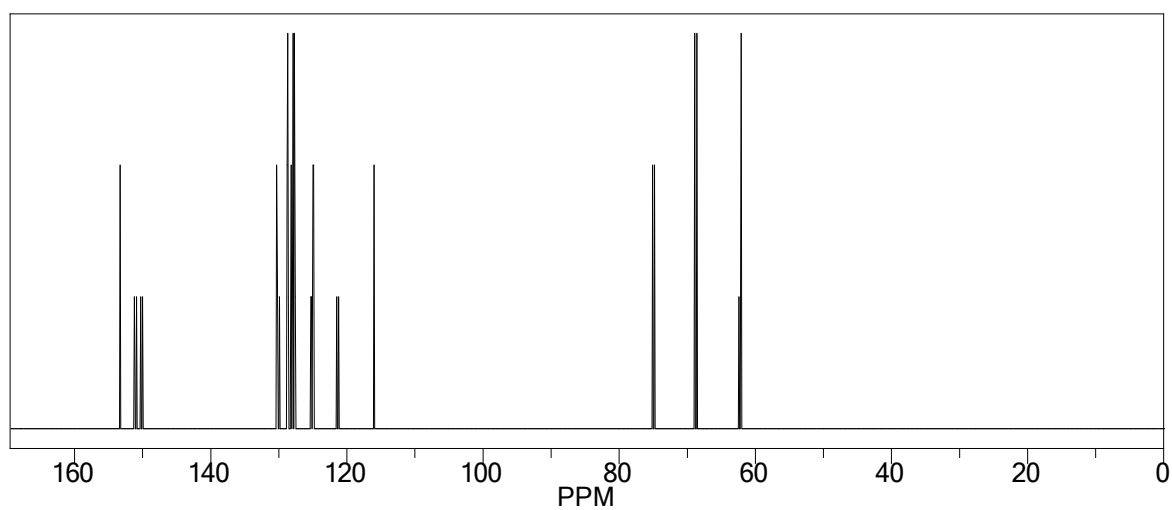
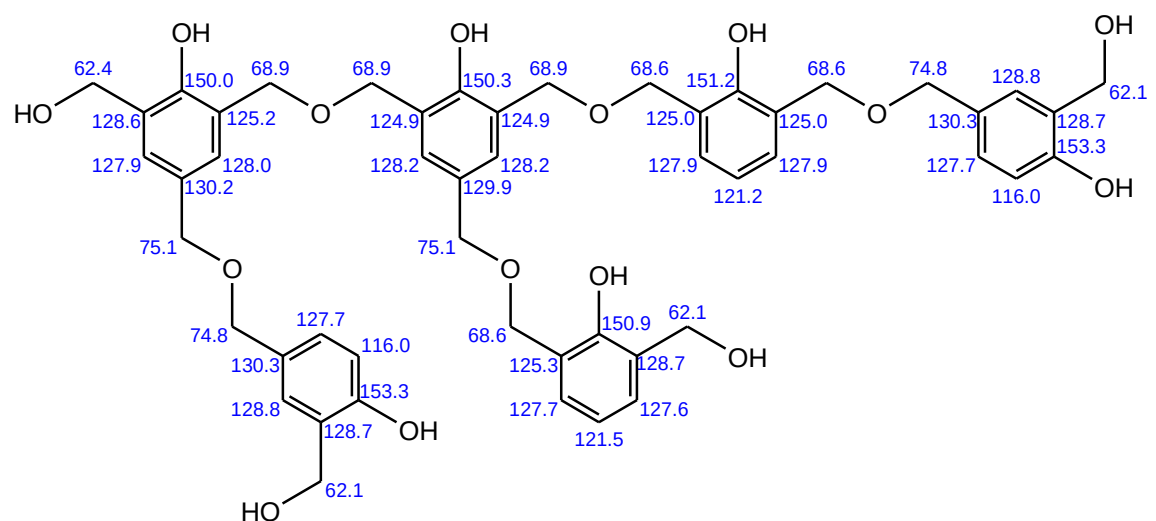
$$t = \frac{\ln \frac{0,037}{0,0001}}{5,2E-02 \text{ (min}^{-1})} = 113,72 \text{ min.}$$

$$t \text{ (horas)} = 1,89 \text{ horas.}$$

Anexo 5. Comparación del espectro IR obtenido con los presentes en la biblioteca del equipo para el residuo sólido de la degradación de los geles de poliacrilamida – resina fenólica con persulfato de potasio.



Anexo 6. Espectro teórico de RMN¹H de la resina fenólica tipo resol.

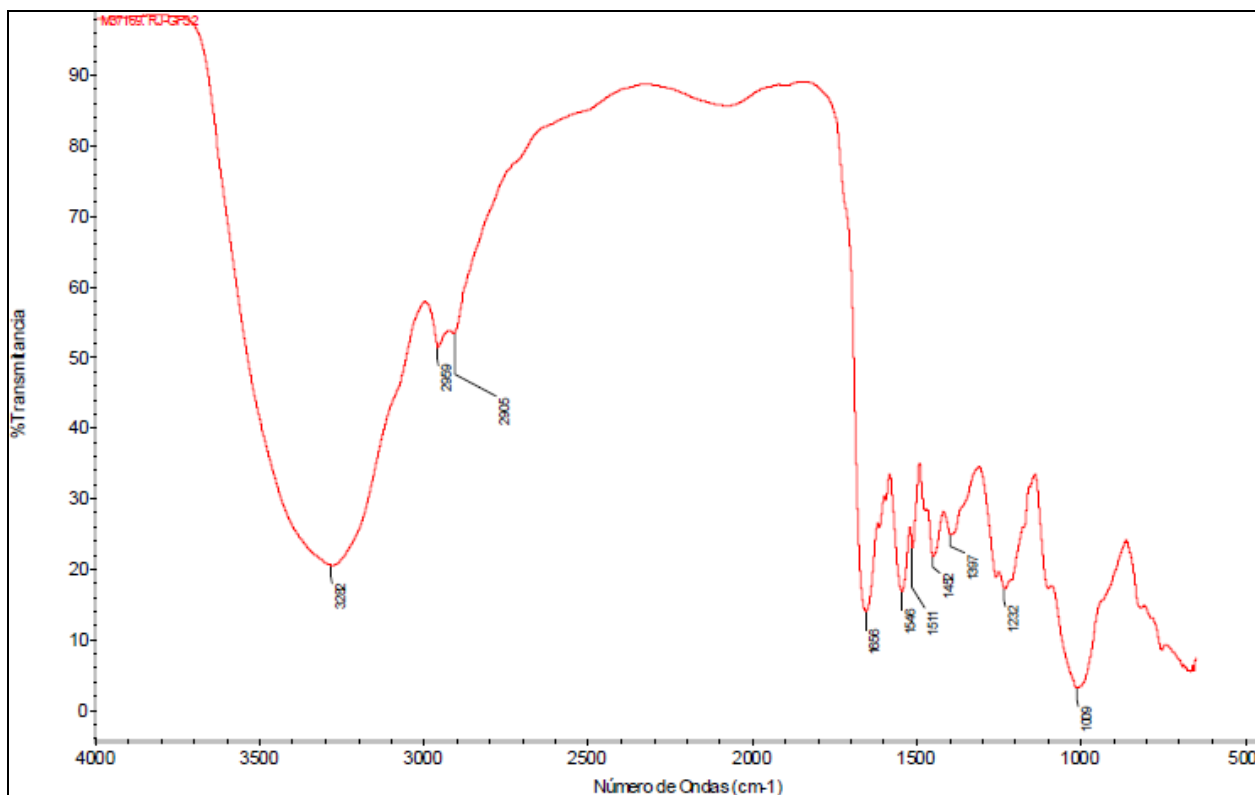
Anexo 7. Espectro teórico de RMN¹³C de la resina fenólica tipo resol.

Anexo 8. Balance de masas para el azufre atómico antes y después de 140 horas de descomposición térmica.

Concentración de azufre atómico inicial (ppm)	Concentración experimental de SO_4^{2-} final (ppm)	Concentración de azufre atómico experimental final (ppm)
2348,98	8105	2319,84

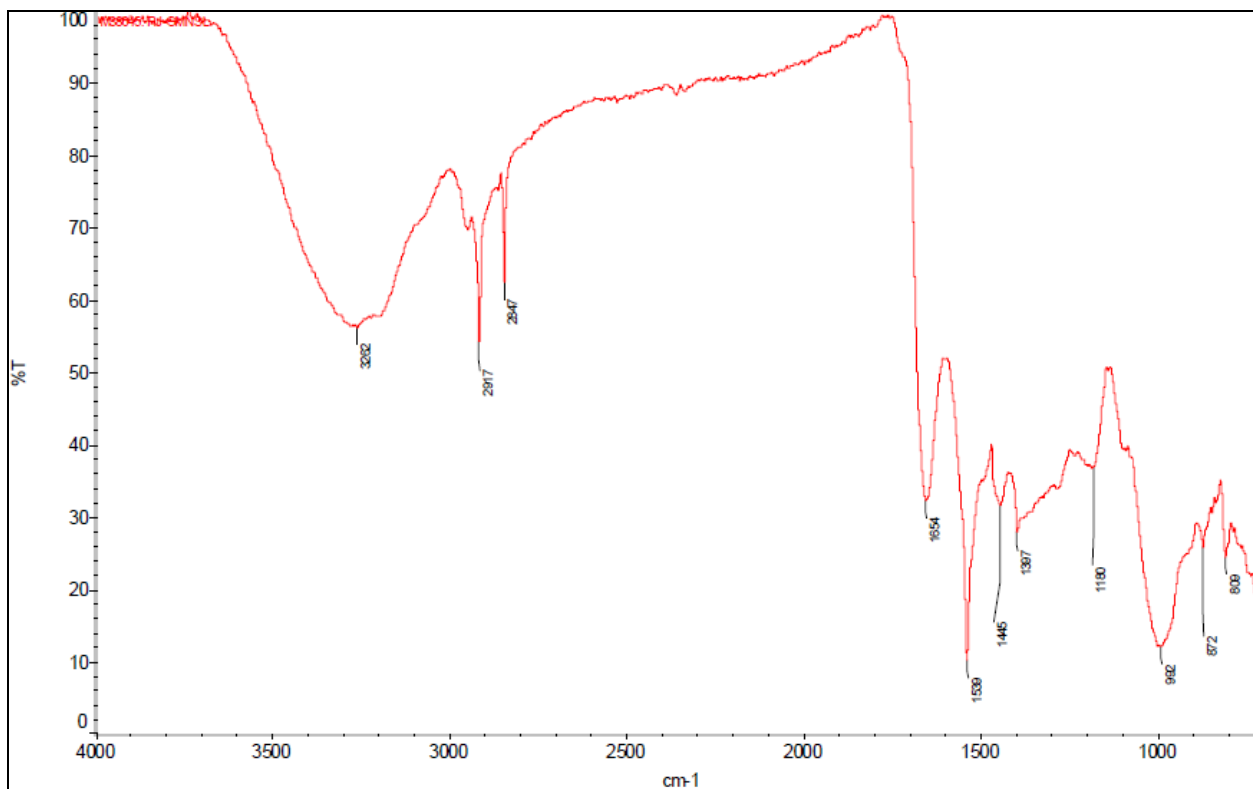
El balance de masas muestra que todo el azufre atómico presente inicialmente en los aniones persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) está presente al final de la reacción de descomposición en los aniones sulfato (SO_4^{2-}), lo cual evidencia que la reacción de descomposición es completa.

Anexo 9. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) del aerogel de PAAm - fenol - formaldehído.



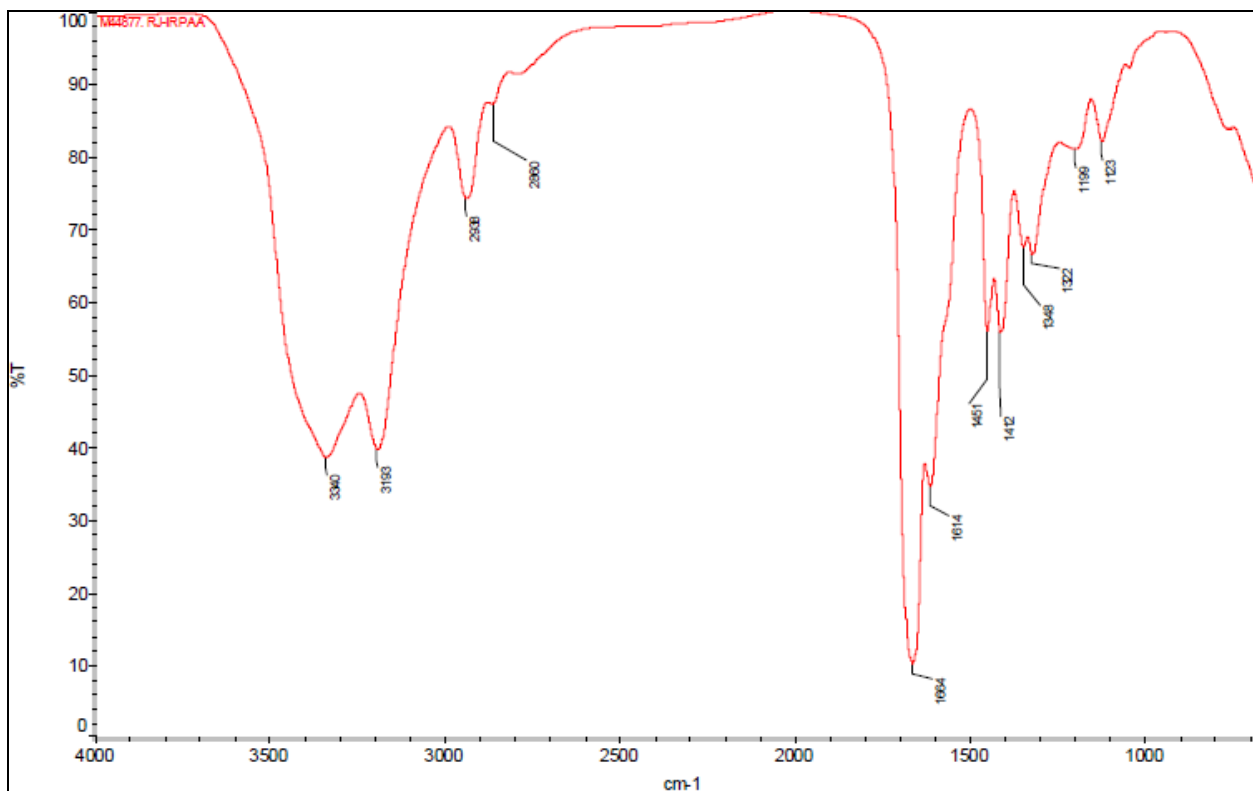
- Estiramiento O-H: 3282 cm^{-1} .
- Estiramiento C-H de grupos metileno: $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$.
- Estiramiento C=O: 1656 cm^{-1} .

Anexo 10. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) del aerogel de PAAm - melamina - formaldehído.



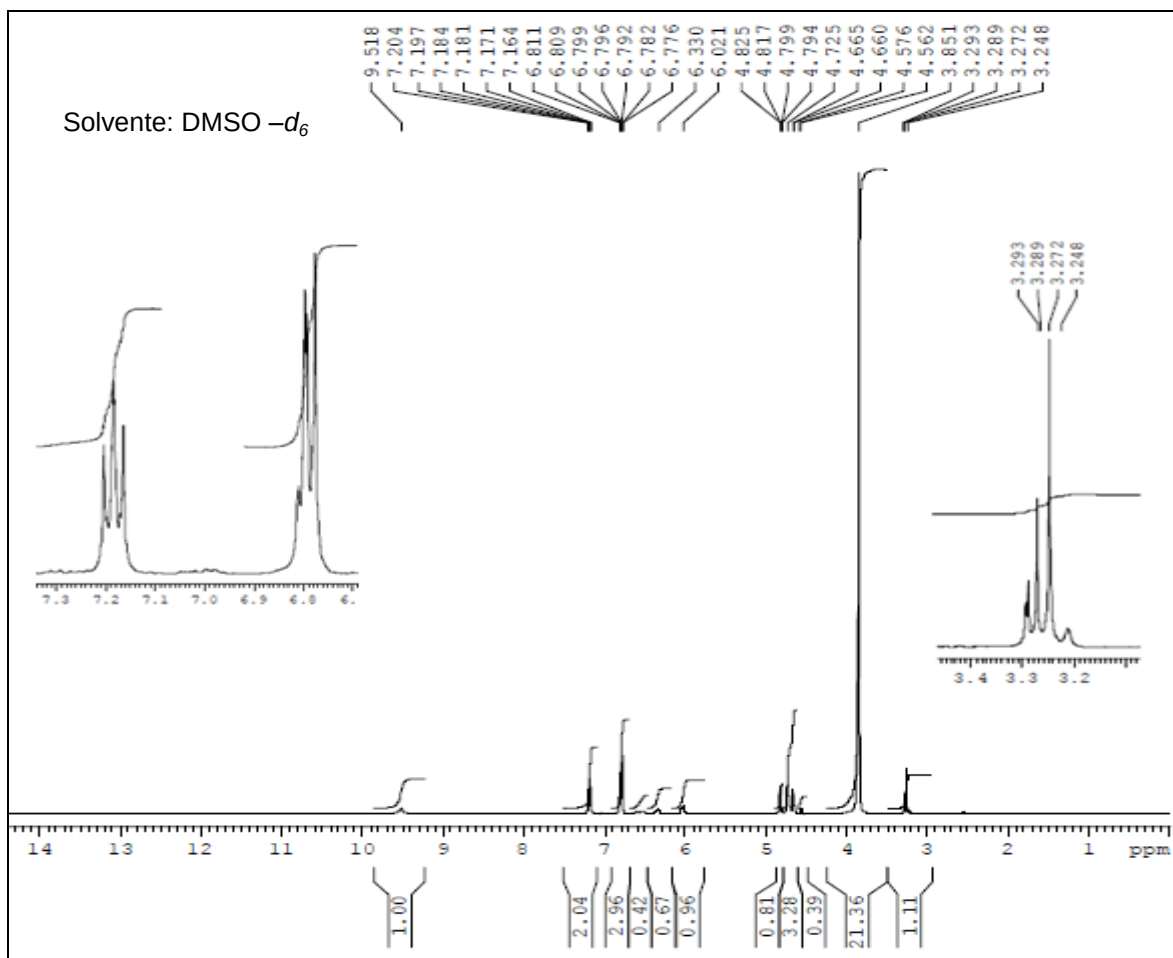
- Estiramiento C=O: 1654 cm⁻¹.
- Estiramiento O-H: 3262cm⁻¹. (Proveniente de los grupos –CH₂OH que no reaccionaron en la reacción de policondensación).

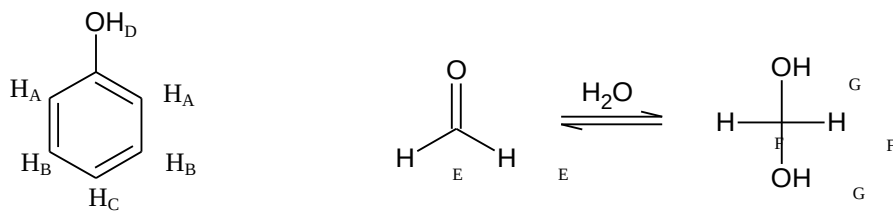
Anexo 11. Espectro IR (obtenido mediante la técnica de ATR) de la PAAm (10% de hidrólisis) empleada en la síntesis de los geles.



- Estiramiento N – H de amidas primarias. Asimétrico: 3340cm^{-1} y simétrico 3193cm^{-1} .
- Estiramiento C=O de Amida primaria: 1664cm^{-1} .
- Estiramiento C=O del grupo carboxilato: 1614cm^{-1} .
- Estiramiento C-H (carácter alifático): $2840 - 3000\text{cm}^{-1}$.

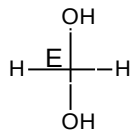
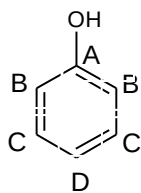
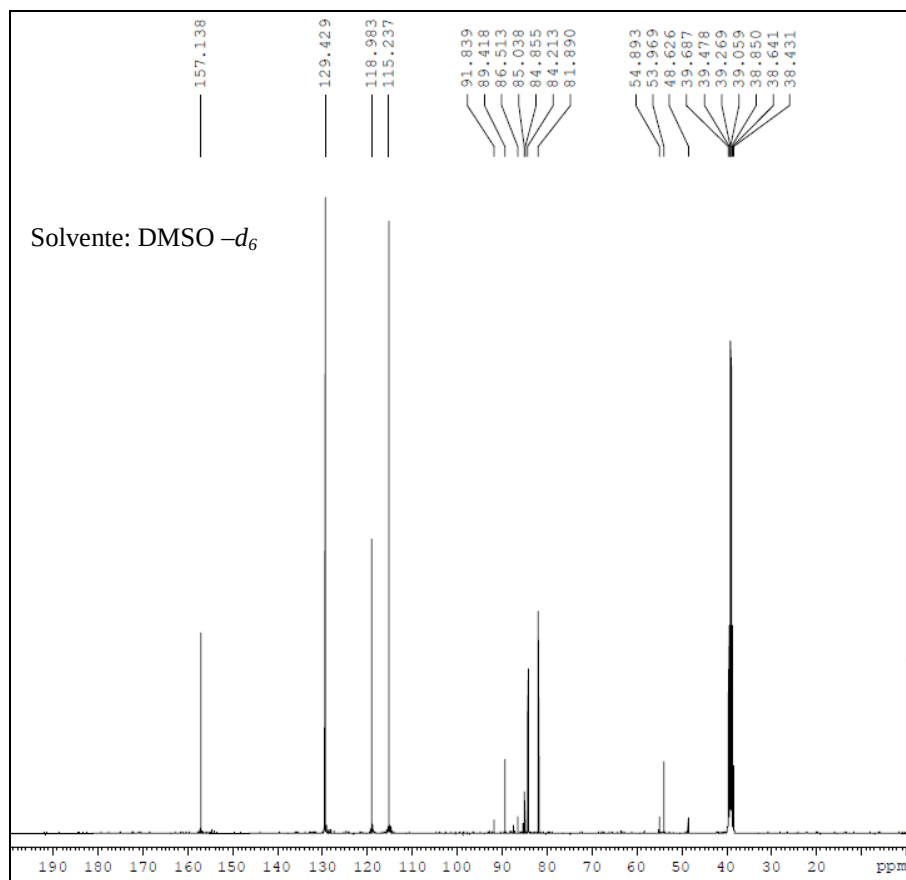
Anexo 12. RMN¹H de la solución Fenol – formaldehído empleada como entrecruzador en los geles de PAAm – fenol – formaldehído.





Protón	$\delta(\text{ppm})$ observado	$\delta(\text{ppm})$ calculado
A	6,8 (m)	6,7 (d,d)
B	7,18 (t)	7,1 (t)
C	6,8 (m)	6,9 (d.d)
D	3,4 (m)	4-7,5 o en 10 (s)
E	9,5 (s)	9-10 (s)
F	3,4 (m)	3,4 (s)
G	3,8 (s)	0,5-4 (s)

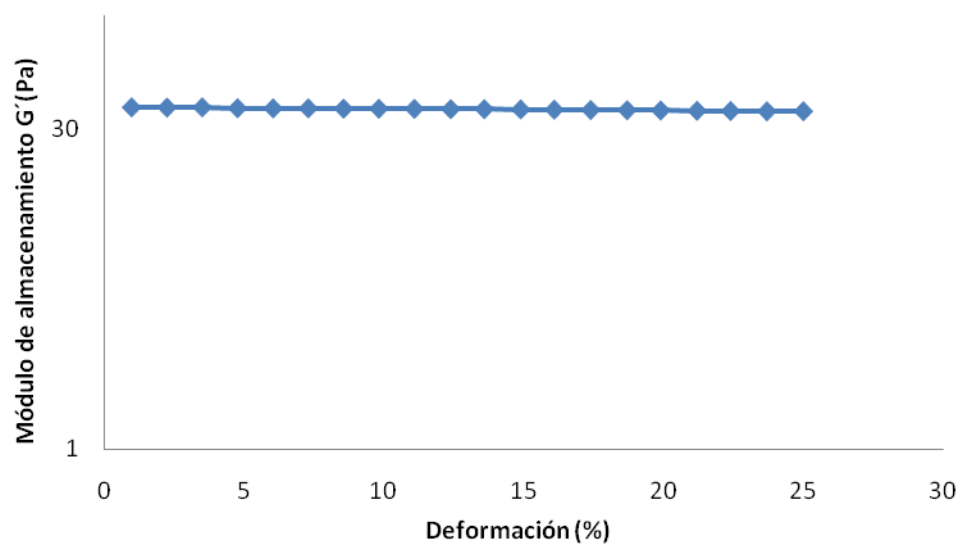
Anexo 13. RMN¹³C de la solución Fenol – formaldehído empleada como entrecruzador en los geles de PAAm – fenol – formaldehído.



Carbono	δ (ppm)
A	157
B	115,8
C	129
D	119
E	39

Anexo 14. Datos obtenidos a partir de la medición de un gel en el reómetro para la determinación de un punto de la curva de degradación del gel de PAAm - melamina - formaldehído no sellante degradado con $K_2S_2O_8$ a un tiempo de degradación de 1 hora.

Deformación (%)	G' (Pa)
9,97E-01	3,76E+01
2,26E+00	3,75E+01
3,52E+00	3,76E+01
4,78E+00	3,73E+01
6,05E+00	3,72E+01
7,31E+00	3,72E+01
8,57E+00	3,71E+01
9,83E+00	3,71E+01
1,11E+01	3,70E+01
1,24E+01	3,69E+01
1,36E+01	3,69E+01
1,49E+01	3,68E+01
1,61E+01	3,67E+01
1,74E+01	3,66E+01
1,87E+01	3,65E+01
1,99E+01	3,64E+01
2,12E+01	3,63E+01
2,24E+01	3,62E+01
2,37E+01	3,61E+01
2,50E+01	3,61E+01



El valor de G' da aproximadamente una línea recta debido a que el gel se está midiendo dentro del rango de viscoelasticidad lineal, por lo tanto, estos 20 puntos se promedian y el valor promedio se toma como el valor de G' a ese tiempo de degradación.

El procedimiento se repite para cada gel correspondiente a diferentes tiempos de degradación y así se construyen las curvas de degradación mostradas a lo largo del estudio realizado.