



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Síntesis y caracterización de hidrogeles y matrices poliméricas con aplicaciones potenciales en agentes de sostén autosuspendidos

Tesista: Lic. Cimas, Axel Javier

Director: Dr. Amalvy, Javier Ignacio

Codirector: Dr. Pardini, Francisco Martín

Año: 2023

Agradecimientos

En esta sección quería agradecer a mi abuela, mis padres y mi hermana, por darme la oportunidad de poder crecer y realizarme profesionalmente, de apoyarme emocional y económicamente que, sin ello, no habría podido llegar hasta acá. Por su amor incondicional ante toda situación.

A Javier, mi director, por permitirme realizar la Tesis con total libertad y sin preocupaciones, por la comprensión, las muchas enseñanzas otorgadas tanto científicas como de la labor del investigador, su ayuda y por confiar dándome la posibilidad de poder incorporarme a la realización de este proyecto con él.

A Fran, mi codirector, que ha sido una gran ayuda para poder motivar mi Tesis y encontrarle la vuelta a la búsqueda de nuevas ideas para ella como así, su amistad y su gran ayuda en la corrección y comentarios realizados en la elaboración de este trabajo.

A Oscar que, a pesar de no ser director mío, siempre estuvo con su ayuda, ideas, compartiendo sus experiencias y encontrando soluciones en los momentos más trabados.

A mis compañeros y amigos del CITEMA, Vicky, Aino, Mica, Gaby, Agus y Juan; por brindarme sus conocimientos en cada problemática que se ha presentado, por confiar en mí y dejarme confiar en ellos, tanto profesionalmente como en lo personal. Por los días llenos de risas, consejos y la tan característica simpatía que fue fundamental para que mis días sean muy amenos. Por ser una constante compañía durante todo el trayecto. Cada uno tuvo una parte fundamental y saben cómo me ayudaron y saben cuánto cariño les tengo. Rescato la muy buena amistad y excelente grupo de trabajo que se formó.

A toda la comunidad del CITEMA en general que, en mayor o menor medida, siempre tuvieron un trato amigable y con una muy buena predisposición a la ayuda en todo momento sin limitaciones.

A mis amigos Pau y Nico del CETMIC por ayudarme con el ensayo de tamizado y hacerme recordar que, a pesar del pasar de los años, siempre estarán presentes para lo que necesite. A Adrián que me ha ayudado muchísimo con la parte de la visualización de la arena en la lupa.

A Luis, Matías y Marcos del Grupo de Materiales Granulares de la UTN que gracias a ellos se realizaron las simulaciones que es una parte esencial del trabajo. A Sofía, Marcos, Mauro, Martín, Lila y Fabio de YTEC por las reuniones, la buena predisposición, la ayuda y el compromiso de que la meta fuera la realización de esta Tesis.

A Guille, Javi y Leo de Stämm por la ayuda y apoyo otorgado para poder finalizar la escritura de este trabajo final.

A todas las personas que colaboraron de una u otra forma en el proyecto PID0039-2016 por hacer esto posible.

Al CITEMA por abrirme las puertas y permitirme realizar mi trabajo de Tesis en sus instalaciones con total comodidad y por la permanente colaboración. A CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica que, gracias a las becas recibidas, pude realizar esta labor. A la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP por permitirme realizar el Doctorado.

Este apartado no me permitiría poder nombrar a las innumerables personas que me han ayudado, pero cada uno sabe personalmente cómo y cuánto influyó en mi día a día.

Gracias.

Resumen

Durante la estimulación hidráulica de un pozo destinado a la explotación de hidrocarburos, se inyectan agentes de sostén (materiales granulados también llamados apuntalantes o *proppant*) con el objeto de mantener la fractura abierta y conductiva durante la producción. El transporte, colocación y estabilidad del agente de sostén resulta crítico para la producción final de cada etapa de fractura de un pozo, especialmente en yacimientos no convencionales. Durante la operación de estimulación los agentes de sostén inyectados se sedimentan rápidamente dentro de la fractura y en general no llegan a cubrir las zonas más alejadas del pozo. Para colocar el agente de sostén a mayores profundidades se utilizan diferentes estrategias, tales como el uso de mallas más finas de arenas, la inyección de apuntalantes poliméricos de muy baja densidad, o la suspensión en fluidos de alta viscosidad. Todas estas técnicas tienen diferentes grados de éxito y asimismo conllevan algunas desventajas. El presente proyecto está basado en una de las soluciones para transportar agentes de sostén naturales (arenas) a mayores distancias, colocarlo en forma más uniforme a lo alto y largo de la fractura y usar una única granulometría que maximice la conductividad. Una de las nuevas tecnologías emergentes en el área de fractura hidráulica es el uso de agentes de sostén autosuspendidos. Esta tecnología consiste en recubrir las arenas (o en ocasiones cerámicos) con hidrogeles. Cuando los granos recubiertos entran en contacto con el fluido de fractura el hidrogel se hidrata absorbiendo grandes volúmenes de agua que permanece ligada al grano. De esa forma, un grano de agente de sostén puede reducir su densidad efectiva de $2,65 \text{ g/cm}^3$ (en el caso de arenas) a $1,4 \text{ g/cm}^3$. Esto permite transportar el agente de sostén en forma más efectiva hasta distancias mayores, alejadas de los punzados del pozo, sin la necesidad de un fluido de transporte diferente del agua y con el uso de bajos caudales de bombeo.

Dentro del primer y segundo capítulo se realiza una introducción para poner en contexto al lector sobre la extracción de hidrocarburos, los tipos de agentes apuntalantes, sus características y un panorama sobre hidrogeles sensibles a estímulos como así la hipótesis y objetivos de este trabajo.

Luego se detallan, en el tercer capítulo, la síntesis y preparación de los sistemas estudiados, la elección y características de los derivados de acrilamida utilizados

(*N*-isopropilacrilamida y *N*-isopropilmetacrilamida) y la combinación con poliuretano (híbridos) justificando la selección de estos reactivos para la elaboración de este trabajo. Se plantea la síntesis de los homopolímeros y de los híbridos poliuretano-acrilamida.

En el cuarto capítulo se detallan los métodos instrumentales utilizados para la caracterización de estas dispersiones, sus fundamentos y los resultados obtenidos como así también el análisis de éstos. Dentro de las metodologías utilizadas podemos mencionar la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para el seguimiento de las reacciones, la espectroscopia UV-Visible para estudiar la velocidad de colapso de las dispersiones coloidales obtenidas, frente a iones mono y divalentes como así sus propiedades superficiales y su estabilidad mediante el estudio de potencial zeta. Asimismo, se muestra el hinchamiento en agua (*swelling*) de los sistemas sintetizados al verse sometidos, en forma de películas, en agua a diferentes temperaturas como así la variación del diámetro hidrodinámico mediante la utilización de dispersión dinámica de luz para comprender el comportamiento de las dispersiones al verse sometidas a diferentes estímulos como temperatura, pH y fuerza iónica.

Mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico se pudo estudiar las transiciones y las temperaturas de degradación de los híbridos obtenidos, sus diferencias con respecto a ellos y al homopolímero poliuretánico.

En el capítulo 5 se presenta la caracterización de la arena mediante el estudio de ensayos basados en la norma API 19 C mientras que, en el capítulo 6, se describe una simulación donde se compara el agente apuntalante con y sin recubrimiento para demostrar su posible eficiencia en el pozo en conjunto con ensayos a nivel laboratorio para avalar los resultados obtenidos en las simulaciones.

Por último, en el capítulo 8, 9 y 10 se detallan las conclusiones obtenidas a partir de los análisis anteriores, las actividades y líneas de estudio que pueden ser motivo de trabajos futuros.

3.2.2) Síntesis del poliuretano	45
3.2.2.1) Síntesis de prepolímero.....	45
3.2.2.2) Síntesis del poliuretano polimerizado	47
3.2.3) Síntesis de los homopolímeros derivados de acrilamida	48
3.2.4) Síntesis de los sistemas híbridos poliuretano/derivados de acrilamida	49
3.2.4) Contenido de sólidos.....	53
3.3) Conclusiones	53
3.4) Bibliografía	54
4) Caracterización de los sistemas poliméricos	58
4.1) Caracterización espectroscópica	59
4.1.1) Introducción	59
4.1.1.1) Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.1.1.1.1) Reflexión Total Atenuada.....	61
4.1.1.2) Espectroscopia UV/Visible	62
4.1.2) Parte experimental	63
4.1.2.1) Espectroscopia FTIR en modo ATR.....	63
4.1.2.2) Espectroscopia UV/Visible	64
4.1.3) Resultados y discusión	65
4.1.3.1) Espectroscopia FTIR en modo ATR	65
4.1.4.1.1) Sistema PU	66
4.1.3.1.2) Sistemas pNIPAy pNIPMA.....	68
4.1.3.1.3) Sistemas Híbridos	70
4.1.3.2) Espectroscopia UV-Visible	72
4.1.3.2.1) Estudio de grupos funcionales	72
4.1.4) Conclusiones	74
4.2) Propiedades térmicas	75
4.2.1) Introducción	75
4.2.1.1) Calorimetría Diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC).....	75
4.2.1.1.1) Temperatura de transición vítrea (T_g)	76
4.2.1.1.2) Modelos de variación de la T_g con la composición del polímero	79
4.2.1.1.2.1) Modelo de Fox.....	79

4.2.1.1.2.2) Modelo de Gordon-Taylor.....	80
4.2.1.2) Análisis Termogravimétrico (TGA).....	81
4.2.2) Parte Experimental.....	83
4.2.2.1) Calorimetría Diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC).....	83
4.2.2.2) Análisis termo gravimétrico	84
4.2.3) Resultados y Discusiones	85
4.2.3.1) Determinación de la Temperatura de Transición vítrea (T_g).....	85
4.2.3.1.1) Sistema PU	87
4.2.3.1.2) Sistemas híbridos	88
4.2.3.2) Estabilidad térmica	93
4.2.3.2.1) Sistema PU	94
4.2.3.2.2) Sistema pNIPA.....	95
4.2.3.2.3) Sistema pNIPMA.....	96
4.2.3.2.4) Mezclas Híbridas	97
4.2.4) Conclusiones	101
4.3) Grado y dinámica de hinchamiento.....	102
4.3.1) Introducción	102
4.3.2) Parte experimental	102
4.3.2.1) Grado de hinchamiento	102
4.3.2.2) Dinámica de hinchamiento	104
4.3.3) Resultados y discusión	105
4.3.3.1) Sistema PU.....	105
4.3.3.2) Variación del hinchamiento en agua con respecto al contenido de derivado de la acrilamida.....	107
4.3.3.3) Efecto de la exposición a una segunda hidratación.....	109
4.3.4) Conclusiones	111
4.4) Estabilidad coloidal y tamaños de partículas	112
4.4.1) Introducción	112
4.4.2) Parte experimental	114
4.4.2.1) Dispersión Dinámica de luz	114
4.4.3) Resultados y discusión	115
4.4.3.1) Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	115
4.4.3.1.1) Determinación de LCST de pNIPA y pNIPMA	115

4.4.3.1.1.2) Variación del tamaño de partícula con la temperatura	117
4.4.3.1.1.3) Variación del tamaño de partícula con el pH	120
4.4.3.1.1.4) Variación del tamaño de partícula con la fuerza iónica del medio.....	121
4.4.3.1.2) Estabilidad coloidal	123
4.4.3.2) Espectroscopía UV-Vis para el estudio de la velocidad de coagulación	127
4.4.4) Conclusiones	130
4.5) Bibliografía	131
5) Caracterización de arena.....	144
5.1) Introducción	145
5.1.1) Espectroscopia Infrarroja FTIR en modo ATR	145
5.1.2) Pérdida de masa por ignición (LOI).....	145
5.1.3) Redondez y esfericidad.....	146
5.1.4) Distribución granulométrica.....	148
5.1.5) Densidad	150
5.1.6) Resistencia a la rotura (<i>Crush test</i>).....	151
5.2) Parte experimental.....	153
5.2.1) Espectroscopia infrarroja FTIR en modo ATR	153
5.2.2) Pérdida por ignición (LOI)	153
5.2.3) Redondez y esfericidad.....	154
5.2.4) Distribución granulométrica.....	155
5.2.5) Densidad	156
5.2.6) Resistencia a la rotura (<i>Crush Test</i>).....	156
5.3) Resultados y Discusión.....	157
5.3.1) Espectroscopia infrarroja FTIR en modo ATR	157
5.3.2) Pérdida por ignición (LOI)	158
5.3.3) Esfericidad y Redondez	158
5.3.4) Distribución granulométrica.....	161
5.3.5) Densidad	162
5.3.6) Resistencia a la rotura	163
5.4) Conclusiones	163
5.5) Bibliografía	165

6) Caracterización de agentes de sostén	168
6.1) Introducción	168
6.2) Parte Experimental	169
6.2.1) Simulación teórica.....	169
6.2.1.1) Fractura modelo y simulación.....	169
6.2.1.2) Simulación	170
6.2.1.3) Protocolo de inyección y condiciones de contorno	171
6.2.2) Sedimentación	172
6.3) Resultados y discusión	174
6.3.1) Simulación teórica.....	174
6.3.2) Sedimentación	176
6.4) Conclusiones	177
6.5) Bibliografía	178
7) Conclusiones generales	181
8) Apéndice	185
8.1) Material complementario del Capítulo 3.....	185
8.1.1) Estructura química de los reactivos	185
8.2) Material complementario del Capítulo 4.....	187
8.2.1) Diagramas DSC de muestras híbridas.....	187
8.2.2) Diagramas TGA de muestras híbridas	195
8.2.3) Preparación de soluciones buffer.....	200
9) Producción científica	202
10) Trabajos a futuro	204

Figura 1.a Productos obtenidos a partir del crudo y sus aplicaciones (Imagen extraída del material didáctico del curso Industrialización de Hidrocarburos de la UTN FRLP).....	5
Figura 1.b Matriz energética Argentina. Extraída de http://shaleenargentina.com.ar/la-matriz-energetica-de-la-argentina	6
Figura 1.c Proporción porcentual de elementos que se encuentran en el petróleo. Carbono (84-87%), Hidrógeno (11-14%), Otros: Azufre (0,04 - 6%en peso), Nitrógeno (0,1 - 1,5%en peso), Oxígeno (0,1-0,5%en peso) y Metales (50 - 250 ppm) (Imagen extraída de Curso de Industrialización de Hidrocarburos, UTN FRLP).....	7
Figura 1.d Perfil de un pozo de gas convencional, a la derecha, comparado con uno de shale gas. Fuente: Energy Information Administration Department of Energy, Estados Unidos.....	8
Figura 1.e Esquema del fracking y la profundidad alcanzada en dicha operación. Esquema extraído del Instituto Argentino del Petróleo y el Gas. http://shaleenargentina.com.ar/el-fracking	10
Figura 1.f Esquema de los distintos tipos de agentes de sostén en relación con su conductividad. Extraído de De Campos, V. P. P., Sansone, E. C., y Silva, G. F. B. L. (2018). Hydraulic fracturing proppants. <i>Cerâmica</i> , 64, 219-229.	11
Figura 1.g Viales de 1,5 ppg 30/50 de arena blanca (izquierda) y 2 muestras de 1,5 ppg 30/50 de agente de sostén autosuspendido. Extraído de Mahoney, Soane, Kincaid, Herring y Snider, 2013 (doi.org/10.2118/163818-MS).....	20
Figura 1.h Esquema del colapso de una partícula de hidrogel al someterse a un cambio de pH o Temperatura, mostrando así la liberación o absorción de agua (Sánchez,2017).....	24
Figura 3.a Representación esquemática general de la síntesis de un poliuretano.	34
Figura 3.b Reacción mediante método del prepolímero con un extensor de cadena del tipo diamina.	37
Figura 3.c Estructura general de la N-isopropilacrilamida (NIPA).	38
Figura 3.d Estructura general de poli(N-isopropilmetacrilamida) (pNIPMA).....	40

Figura 3.e Resultado de la copolimerización de NIPA con NIPMA. Extraído de Mamoru, Kokufuta y Saigo, 2012.	41
Figura 3.f Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de poliuretano con enlaces doble terminales.....	47
Figura 3.g Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano polimerizado.....	48
Figura 3.h Equipo utilizado para la síntesis de las dispersiones poliméricas. ..	51
Figura 3.i Esquema de la reacción química involucrada en la síntesis de poliuretano polimerizado e híbridos.....	52
Figura 4.a Esquema representativo de la espectroscopia de reflectancia total atenuada múltiple (ATR).....	61
Figura 4.b Esquema de los procesos que se presentan en una cubeta y la radiación electromagnética.....	62
Figura 4.c Equipo de espectroscopia FTIR Shimadzu IR Affinity-1 con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) (CITEMA).	64
Figura 4.d Equipo de espectroscopia UV-Vis UV-1800 Shimadzu (CITEMA). .	65
Figura 4.e Espectro FTIR-ATR de homopolímero sintetizado desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.	66
Figura 4.f Espectro FTIR-ATR del homopolímero de N-isopropil acrilamida (pNIPA) desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.....	68
Figura 4.g Espectro FTIR-ATR del homopolímero de N-isopropilmetacrilamida (pNIPMA) desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.....	69
Figura 4.h Espectros FTIR-ATR sin corrección ATR mostrando los corrimientos de las bandas características con el agregado de derivado de acrilamida.	71
Figura 4.i Variación de la absorbancia normalizada a diferentes longitudes de onda de los homopolímeros y los híbridos con mayor cantidad del componente derivado de la acrilamida.	73
Figura 4.j Esquema general típico de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	76

Figura 4.k Representación del estado de las cadenas poliméricas a diferentes temperaturas. Extraído de Askeland, 2016.	77
Figura 4.l Esquema general de un equipamiento de análisis termo gravimétrico (TGA).	82
Figura 4.m Determinación de pérdida de peso en relación con la temperatura.	82
Figura 4.n Equipo TA 2500 para el análisis de DSC utilizado (gentileza YTEC).	84
Figura 4.o Equipo TA modelo 5500 utilizado para los ensayos de TGA (gentileza YTEC).	85
Figura 4.p Simplificación de las transiciones observadas en un diagrama de resultados de DSC para un polímero semicristalino (Llorente Uceta y Horta Zubiaga,1991).	86
Figura 4.q Determinación de la temperatura de transición vítrea utilizando calorimetría diferencial de barrido. Fuente: Caffarena (1996).	87
Figura 4.r Termograma MDSC del poliuretano.....	88
Figura 4.s Termogramas MDSC de los sistemas sintetizados.	89
Figura 4.t Temperatura de transición vítrea (T_{g1}) versus fracción másica del componente derivado de acrilamida y ajuste de Gordon-Taylor de los valores experimentales obtenidos para sistemas con NIPA y NIPMA.	91
Figura 4.u Curva termogravimétrica del poliuretano.....	94
Figura 4.v Curva termogravimétrica del homopolímero pNIPA.	95
Figura 4.w Curva termogravimétrica del homopolímero pNIPMA.....	96
Figura 4.x Curvas termogravimétricas de los homopolímeros y sistemas híbridos sintetizados.	98
Figura 4.y Etapas del proceso de preparación de las películas.	103
Figura 4.z Película híbrida (H7030b) antes (izquierda) y después (derecha) de inmersión en agua.	104
Figura 4.aa Variación temporal del grado de hinchamiento porcentual de poliuretano a 20°C y 50°C.....	105

Figura 4.ab Dinámica y grado de hinchamiento de los híbridos con diferentes porcentajes de los derivados de la acrilamida a) 10% en peso a 25°C, b) 30% en peso a 25°C, c) 10% en peso a 50°C y d) con 70% en peso a 50°C	107
Figura 4.ac Dinámica y grado de hinchamiento de la primera y segunda hidratación del sistema poliuretano.	109
Figura 4.ad Dinámica y grado de hinchamiento de la primera y segunda hidratación del sistema poliuretano, sistema con 10% y 30% de derivados de la acrilamida.	110
Figura 4.ae Esquema de la determinación del diámetro hidrodinámico de partículas con diferentes formas (Maravieski, 2019).	113
Figura 4.af Esquema general de un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS).	114
Figura 4.ag Equipo de Dispersión de Luz Dinámica NICOMP Z3000 (gentileza Randon S.A.).	115
Figura 4.ah Variación del diámetro de partículas de una dispersión de pNIPMA con la temperatura.	116
Figura 4.ai Variación del diámetro de partículas de una dispersión de pNIPA con la temperatura.	117
Figura 4.aj Cambio porcentual relativo de los diámetros de las partículas de las dispersiones sintetizadas al pasar de 25°C a 50°C en agua.	119
Figura 4.ak Variación del diámetro de partículas de los sistemas con 10% de NIPA en presencia de cationes mono y divalentes a diferentes valores de fuerza iónica del medio.	121
Figura 4.al Variación del diámetro de partículas de los sistemas con 10% de NIPMA en presencia de cationes mono y divalentes a diferentes valores de fuerza iónica del medio.	122
Figura 4.am Esquema comparativo del radio de la partícula (α) con la distancia desde la superficie de la partícula hasta el borde de la doble capa (κ^{-1}) (Bumiller, 2012).	125
Figura 4.an Valores de potencial zeta de las dispersiones obtenidas.	126

Figura 4.ao Variación de la transmitancia en función del tiempo de los sistemas H9010 con a) NIPA y b) NIPMA en presencia de iones mono y divalentes. ..	128
Figura 4.ap Variación de la transmitancia en función del tiempo de los sistemas H7030 con a) NIPA y b) NIPMA en presencia de iones mono y divalentes. ..	129
Figura 5.a Gráfico de Krumbien/Sloss donde X es redondez e Y esfericidad. Extraído de API RP 19C 2008.....	147
Figura 5.b Diagrama de la celda utilizada para ensayo de resistencia a la rotura. a) Pistón b) Celda c) Ensamblado. Extraído de ISO 13503-2:2006.	151
Figura 5.c Mufla O.R.L (CITEMA)	153
Figura 5.d Microscópio Biotraza Xsp-167sp (CITEMA).....	154
Figura 5.e Lupa Olympus SZ61 (LEMaC)	155
Figura 5.f Torre de tamizado COSACOV® (CETMIC)	156
Figura 5.g Espectro FTIR- ATR sin corrección ATR de la arena utilizada desde 4000 a 400 cm ⁻¹	157
Figura 5.h Imagen de la arena con aumento 20x (Barra: 1mm).	159
Figura 5.i Granos de arena elegidos al azar para determinación de esfericidad y redondez.	160
Figura 5.j Distribución granulométrica acumulada y retenida de arena.....	162
Figura 6.a Esquema de la fractura lisa simulada (medidas en milímetros). (Derecha) Vista lateral indicando la posición de los orificios de entrada (4 a la izquierda) y salida (10 a la derecha) del fluido de fractura. (Izquierda) Sección transversal vista desde la cara de entrada del fluido. Adaptado de Baldini, 2018	170
Figura 6.b Imágenes instantáneas del proceso de transporte de agente de sostén de referencia sin hinchar (izquierda) y agente de sostén hinchado (derecha). La escala de colores indica el módulo de la velocidad del fluido. El tiempo en que se tomó cada imagen se indica en cada una con texto blanco (Cortesía Dr. Madrid M. A.).....	175
Figura 6.c Dunas de agente de sostén para el sistema de referencia (verde) y el sistema hinchado (negro).	176

Figura 8.a Estructuras químicas de los reactivos utilizados.	186
Figura 8.b Diagrama DSC del sistema híbrido con 10% de NIPA.	187
Figura 8.c Diagrama DSC del sistema híbrido con 10% de NIPMA.	188
Figura 8.d Diagrama DSC del sistema híbrido mixto con 5% de cada derivado de la acrilamida.	189
Figura 8.e Diagrama DSC del sistema híbrido con 30% de NIPA.	190
Figura 8.f Diagrama DSC del sistema híbrido con 30% de NIPMA.	191
Figura 8.g Diagrama DSC del sistema híbrido mixto con 15% de cada monómero derivado de acrilamida.	192
Figura 8.h Diagrama DSC del homopolímero pNIPA.	193
Figura 8.i Diagrama DSC del homopolímero de pNIPMA.	194
Figura 8.j Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 10% de NIPMA.	195
Figura 8.k Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 30% de NIPMA.	196
Figura 8.l Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 10% de NIPA.	197
Figura 8.m Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 30% de NIPA.	198
Figura 8.n Espectro termogravimétrico del sistema híbrido mixto con 5% de cada monómero derivado de acrilamida.	199
Figura 8.o Espectro termogravimétrico del sistema mixto con 15% de cada monómero derivado de acrilamida.	200

Prefacio

El transporte, colocación y estabilidad del agente de sostén resulta crítico en la etapa de fractura para la producción final de un pozo, especialmente en yacimientos de reservorios no convencionales donde los hidrocarburos se encuentran en la roca generadora o madre. Diseñar protocolos de bombeo, fluidos de transporte y agentes de sostén que maximicen la longitud y altura de una fractura efectivamente apuntalada por el agente de sostén, aseguren una adecuada conductividad del empaquetamiento de granos, garanticen una conexión permeable con el pozo, mantenga estable el agente de sostén durante el *flowback* (cuando el fluido retorna luego de fracturar) y permitan una producción a largo plazo resultan esenciales para la explotación eficiente de campos de hidrocarburos no convencionales.

Durante la operación de estimulación los agentes de sostén inyectados se sedimentan rápidamente dentro de la fractura y, en general, no llegan a cubrir las zonas más alejadas de su extensión. Para colocar el agente de sostén a mayores profundidades se utilizan diferentes estrategias, tales como el uso de mallas más finas de arenas, la inyección de apuntalantes (*proppants* en inglés) poliméricos de muy baja densidad, o la suspensión en fluidos de alta viscosidad. Todas estas técnicas tienen diferentes grados de éxito y asimismo conllevan algunas desventajas. Por ejemplo, el uso de arenas de menor granulometría reduce la conductividad de la fractura debido a la reducida porosidad del empaquetamiento de granos. El uso combinado de granos de diferentes mallas también produce reducción de conductividad ya que los granos más finos tienden a ocupar los espacios entre los granos de mayor tamaño. Los fluidos de alta viscosidad presentan mayores problemas de limpieza y daño de formación asociados.

Idealmente, se obtendría mejor conductividad y área efectiva apuntalada si fuera posible utilizar granos de granulometría uniforme y relativamente grande para toda la operación de una dada etapa reduciendo además sensiblemente el peso específico de los granos. Esto permitiría mantener una fractura con alta conductividad y transportar el agente de sostén hasta distancias mayores desde

los punzados. Si bien este objetivo es también perseguido por desarrollos de materiales poliméricos y cerámicos de baja densidad, los mismos presentan limitaciones en cuanto a la deformación y fragilidad a altas presiones de confinamiento, así como su elevado costo.

Una de las nuevas tecnologías emergentes en el área de fractura hidráulica es la utilización de agentes de sostén autosuspendidos donde a la arena se le adiciona un recubrimiento de hidrogel el cual, al hidratarse, permite reducir la densidad de la partícula.

Entre las ventajas de estos nuevos sistemas podemos mencionar el mejor apuntalamiento debido a la disminución de la densidad de los granos de arena recubiertos, reducir el uso de geles como fluidos de fractura y por lo tanto dejar menor residuo, minimizando el daño en la formación.

El presente trabajo presenta una solución para transportar agentes de sostén (arenas) a mayores distancias y disminuyendo la velocidad de asentamiento de estas provocando un mejoramiento en el proceso de extracción de hidrocarburos.

Capítulo 1

Introducción

1) Introducción

1.1) Petróleo

El descubrimiento y el uso del petróleo determinó e impulsó el crecimiento de finales del siglo XIX y todo el siglo XX. El petróleo es un *commodity* y está compuesto por diferentes tipos de hidrocarburos con diferentes pesos moleculares los cuales van a determinar la clasificación del crudo, los procedimientos necesarios para la máxima extracción de estos componentes del petróleo crudo y por lo tanto el uso que se le dará a cada hidrocarburo. Este *commodity* es el de mayor comercio en los mercados del mundo, siendo el gas natural, una de las fuentes más consumidas, por ejemplo, como combustible.

En la actualidad, gran parte de los objetos que nos rodean en general son de origen sintético y, además, tienen un origen común: derivan del gas y del petróleo como materias primas, es decir, son productos petroquímicos. A partir de la petroquímica se pudieron sintetizar nuevos materiales con nuevas propiedades para así utilizarlos en diferentes aplicaciones. Mediante procesos petroquímicos se han obtenido materiales como el polietileno (Ronca, 2017), el polipropileno (Maddah, 2016), fibras sintéticas como el nylon, poliéster (McIntyre, 2005); los acrílicos, colorantes (Aguirre, 2015), adhesivos, pinturas, fármacos, cosméticos, etc (Seymor y Carraher, 1995).

Como se mencionó, los hidrocarburos han permitido ser la materia prima de gran cantidad de materiales utilizados hoy en día. Sin embargo, el mayor aprovechamiento de los hidrocarburos es el de generación de energía debido a la combustión de estos. El 5% de la utilización de hidrocarburos corresponde al uso de éstos como materias primas mientras que 95% restante se destina a combustibles: naftas, gasoil, fuel oil, etc. Por otro lado, también hay que tener en cuenta otros derivados del petróleo como los lubricantes líquidos y sólidos (grasas), y el asfalto, componente básico para la pavimentación de caminos (IAPG, 2009).

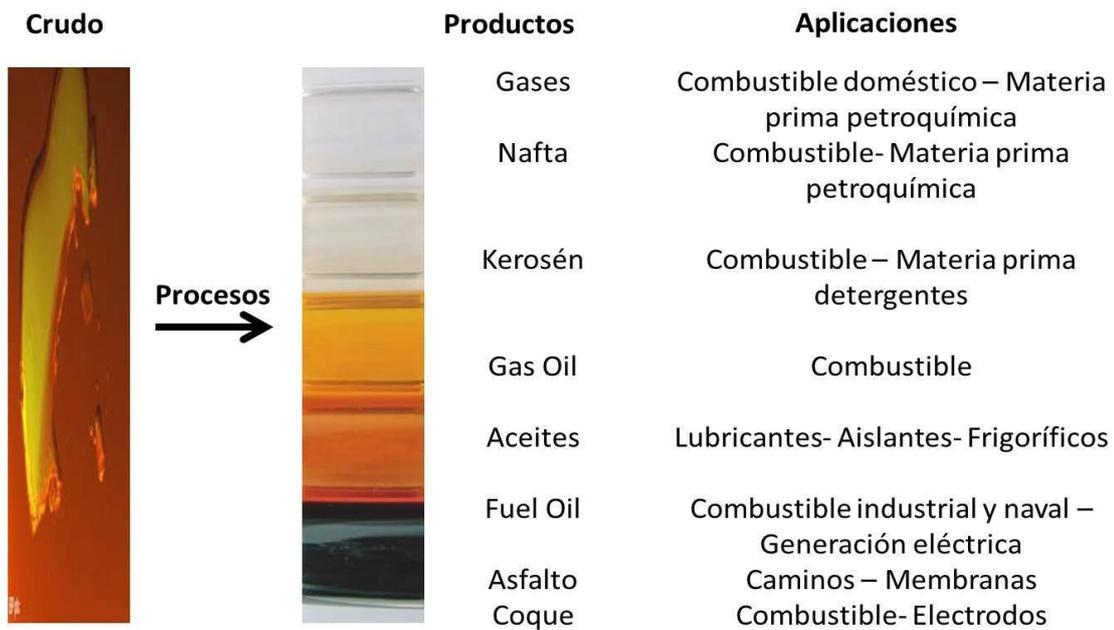


Figura 1.a Productos obtenidos a partir del crudo y sus aplicaciones (Imagen extraída del material didáctico del curso Industrialización de Hidrocarburos de la UTN FRLP).

En el mundo, el petróleo, el gas natural y sus derivados, en estado gaseoso o líquido, contribuyen con el 55% de la energía utilizada en transporte, industrias, comercios y establecimientos residenciales. En la Argentina, un 85% de la matriz energética corresponde a la utilización de hidrocarburos como muestra la siguiente imagen (IAPG, 2009).

La Energía en la Argentina

Nuestro país posee abundantes recursos naturales provenientes de diversas fuentes. Aprendamos de dónde viene, cómo se genera y distribuye y a usarla más responsable y eficientemente.

Ministerio de Energía y Minería
Presidencia de la Nación

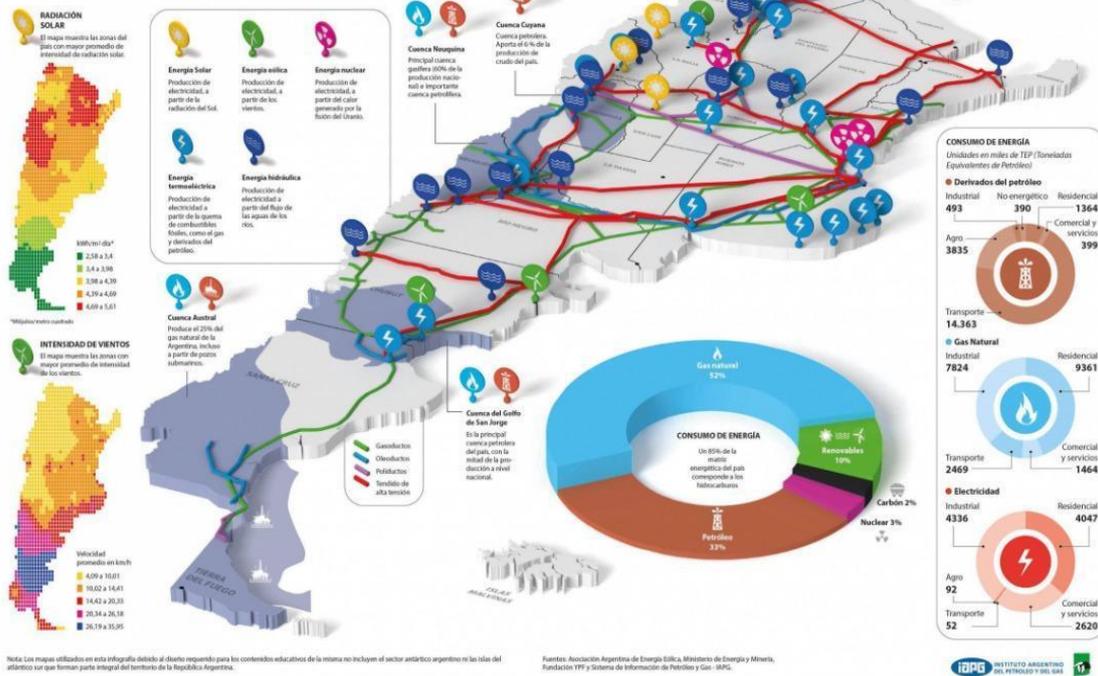


Figura 1.b Matriz energética Argentina. Extraída de <http://shaleenargentina.com.ar/la-matriz-energetica-de-la-argentina>.

Como se mencionó al principio del apartado, el petróleo, al igual que el carbón mineral y el gas natural son hidrocarburos provenientes de biomasa metamorfozada por centenares de millones de años de acción geológica y bacteriana; la biomasa proviene de la fotosíntesis producida por la energía solar. Difieren entre sí por la relación molecular entre el carbono y el hidrógeno. El gas natural está constituido principalmente por metano (CH₄), mientras que el petróleo está compuesto fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos de distintos números de átomos de carbono. Las moléculas de estos hidrocarburos pueden ser cerradas formando anillos (compuestos aromáticos) o abiertas, con ramificaciones o no (compuestos alifáticos) (IAPG, 2009). Adicionalmente, en un porcentaje menor, se encuentran otros elementos como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos organometálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua (Wauquier, 2004).

Se han identificado cerca de 600 tipos diferentes de hidrocarburos en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos más.

En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) fueron identificados cerca de 300 hidrocarburos puros (de distintas familias) y alrededor de 200 combinados con azufre o nitrógeno u oxígeno (Ochoa, 2019).

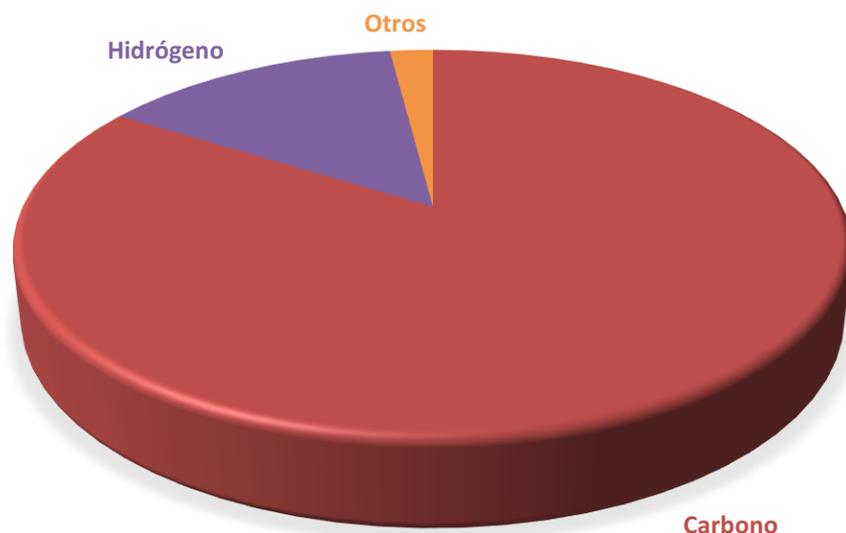


Figura 1.c Proporción porcentual de elementos que se encuentran en el petróleo. Carbono (84-87%), Hidrógeno (11-14%), Otros: Azufre (0,04 - 6% en peso), Nitrógeno (0,1 - 1,5% en peso), Oxígeno (0,1-0,5% en peso) y Metales (50 - 250 ppm) (Imagen extraída de Curso de Industrialización de Hidrocarburos, UTN FRLP).

La proporción de estos distintos compuestos varía según los yacimientos o reservorio donde el petróleo se encuentra: la profundidad, la existencia de roca sello, el origen biológico de los sedimentos originales (marino, terrestre); (Lluch, 2008) (Connan, 1984) (Peters *et al.* 2005b) haciendo que el petróleo pueda variar de color, desde el negro hasta el verde amarillento y el rojizo, y de densidad, desde petróleos livianos de densidad menor a $0,8 \text{ g/cm}^3$ hasta petróleos pesados y viscosos que pueden ser inclusive más densos que el agua, hasta $1,02 \text{ g/cm}^3$ (IAPG, 2009). Del mismo modo varían sus propiedades físicas tales como viscosidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc.

A continuación, clasificaremos estos tipos de reservorios y detallaremos los pasos que se acontecen en la extracción de hidrocarburos.

1.2) Reservorios

Los distintos reservorios podemos clasificarlos en dos formas: convencionales y no convencionales. En los reservorios convencionales, el combustible fósil se halla en una subcapa de la litósfera en forma de reserva entre capas, y puede ser extraído por bombeo. En estos últimos años, el sector energético afronta un momento de grandes cambios ya que se desarrollaron nuevas técnicas que permiten acceder a recursos no explotados anteriormente. Estos son el petróleo y gas que, por diferentes motivos, como encontrarse a grandes profundidades bajo la corteza terrestre en el off-shore profundo, o por tratarse de hidrocarburos pesados, o atrapados en la roca generadora y que todavía no han migrado a trampas donde la tecnología convencional pueda encontrarlos y extraerlos (Rabinovich, 2012) se encuentran no explotados.

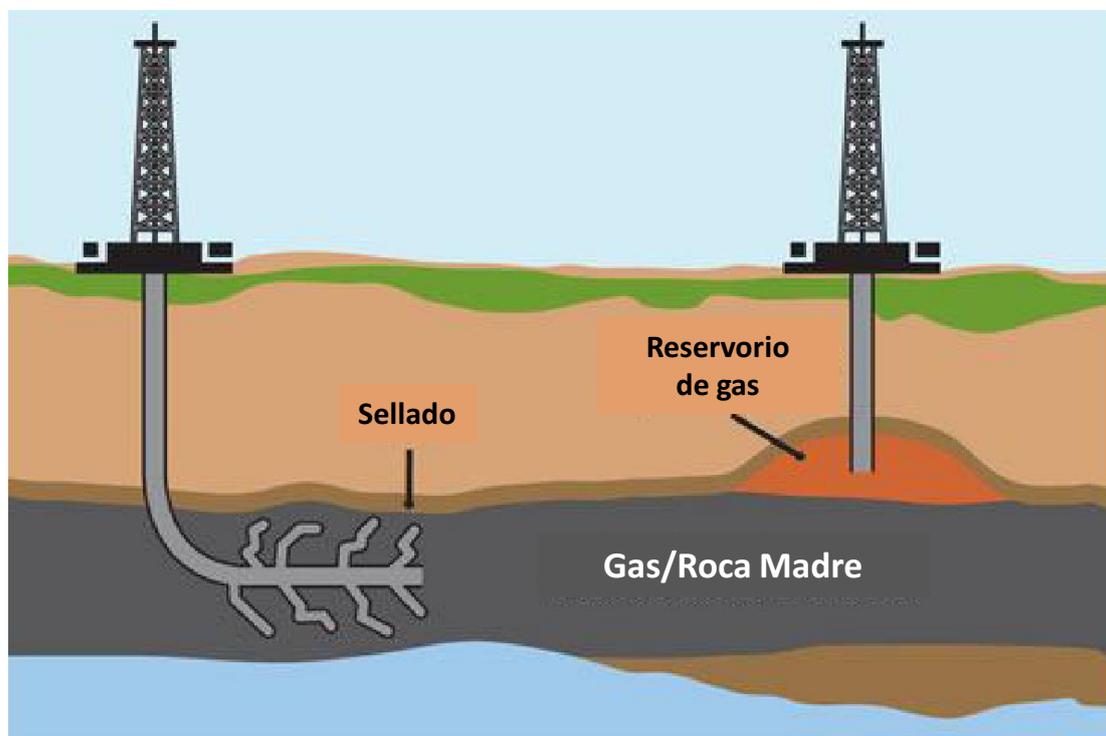


Figura 1.d Perfil de un pozo de gas convencional, a la derecha, comparado con uno de shale gas. Fuente: Energy Information Administration Department of Energy, Estados Unidos.

En la figura anterior, se ven los dos tipos de reservorios. El primero en el cual el hidrocarburo se encuentra disuelto en la base de la roca generadora y migra hasta quedar en un reservorio sellado (formación anticlinal). Las técnicas exploratorias permiten detectar esta trampa, y si las perforaciones iniciales confirman la existencia de petróleo comercialmente explotable, entonces se pasa a la etapa de producción hasta el agotamiento de este. Esto se lo denomina explotación convencional (URS Australia Pty Ltd, 2014).

En el caso de las explotaciones llamadas no convencionales se busca analizar la roca generadora o roca madre, y mediante tecnologías de fractura hidráulica, denominadas en inglés como *fracking*, y perforaciones horizontales se busca crear fisuras en la roca y por lo tanto espacios donde puedan migrar las moléculas de hidrocarburos y extraerlas.

Las técnicas de perforación más comunes son las direccionales y horizontales. Estas técnicas son populares ya que se produce un mayor contacto en la zona con el reservorio, provocando una extracción mayor de hidrocarburos (URS Australia Pty Ltd, 2014).

La extracción de hidrocarburos en reservorios no convencionales comienza con una perforación vertical hasta la capa de la roca generadora o madre (*shale* en inglés) que puede extenderse kilómetros por debajo de la superficie terrestre. Alcanzada esta capa el equipo perforador comienza a curvar levemente su recorrido a medida que taladra hasta que su trayecto se hace completamente horizontal. Se recubre el pozo con cemento para mantener su integridad y se envía una pistola neumática al fondo de este para abrir las primeras fracturas por explosión. Luego comienza el *fracking* propiamente dicho (Ferrer y Montamat, 2012):

- I. Se inyecta en el pozo el fluido de *fracking* a muy alta presión para crear fisuras en la roca. El fluido de fractura generalmente contiene agua en aproximadamente 95%, aditivos (0,5%) y apuntalante (4,5%).
- II. Las partículas (*proppant*) mezcladas en el fluido llenan el ducto y ayudan a mantener las fisuras abiertas.
- III. El crudo y el gas atrapados en la roca se filtran y son extraídos.

Esquema del fracking

Las operaciones se realizan a miles de metros de profundidad, lejos de cualquier acuífero de agua dulce

El radio máximo de las fisuras no excede los 250 m

Profundidad 3000 m

El espesor de las fisuras tiene un máximo de alrededor de 1 mm

El mayor crecimiento de las fisuras se da en forma horizontal.

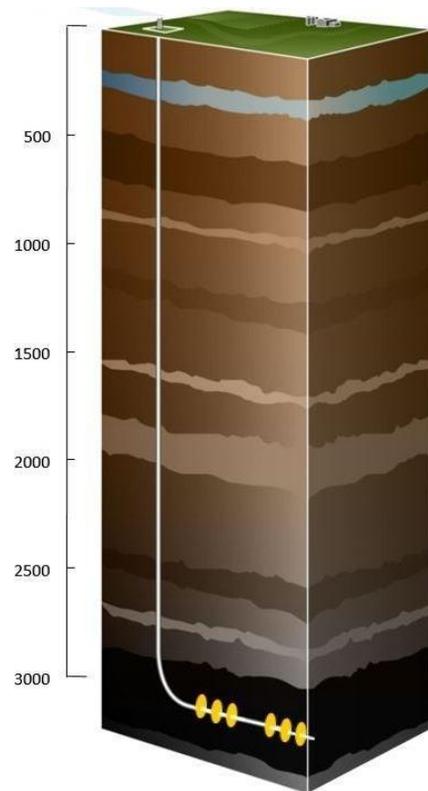


Figura 1.e Esquema del fracking y la profundidad alcanzada en dicha operación. Esquema extraído del Instituto Argentino del Petróleo y el Gas. <http://shaleenargentina.com.ar/el-fracking>

En la siguiente sección clasificaremos los distintos tipos de *proppants* que existen actualmente, siendo uno de ellos los de tipo polimérico que son los sintetizados en este trabajo.

1.3) Agentes de sostén (*Proppants*)

El agente de sostén (*proppant* en inglés) es un material utilizado para mantener abiertas las fisuras inducidas durante o tras el proceso de fractura hidráulica. Para introducirlo en el pozo y entre las fisuras, se mezcla con el fluido del *fracking* cuya composición depende del tipo de fractura realizada, pudiendo ser geles, espumas o agua con aditivos químicos (*slickwater*).

Entre los diferentes tipos de *proppants* conocidos se encuentran la arena de sílice, arenas recubiertas de resinas y cerámicas artificiales. Éstos se eligen en función de su permeabilidad y el tamaño de grano necesario. En la actualidad, el más popular utilizado es la arena de sílice, debido a que gracias a su alta porosidad permite una mayor filtración de petróleo o gas cuando se encuentra dentro de la fisura (Ferrer y Montamat, 2012). Este tipo de arena fue la utilizada en el presente trabajo para realizar los ensayos de caracterización correspondientes.

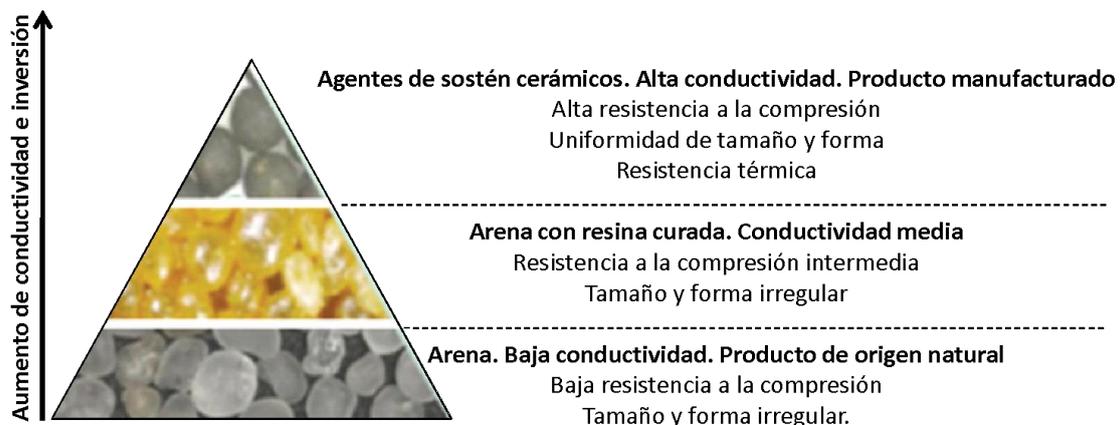


Figura 1.f Esquema de los distintos tipos de agentes de sostén en relación con su conductividad. Extraído de De Campos, V. P. P., Sansone, E. C., y Silva, G. F. B. L. (2018). *Hydraulic fracturing proppants*. *Cerâmica*, 64, 219-229.

1.3.1) Tipos de agentes de sostén

Como mencionamos anteriormente, existen una gran variedad de agentes de sostén los cuales tienen diferentes características y por lo tanto pueden ser utilizados bajo diferentes requerimientos. Los tipos de agentes de sostén más utilizados son (Fernández, 2018) (Serrano, 2013):

- i. Arena:** Se la puede dividir en tres grandes categorías:
 - a) Premium: El término premium deriva de su resistencia a la compresión. Excede los estándares de la API RP 19C. Se la conoce como arena "blanca". Este tipo de arena tiene granos monocristalinos, siendo cristales de cuarzo individuales.
 - b) Estándar: Este tipo de arena cumple con los requerimientos de la norma API RP 19C. Sus granos son policristalinos, lo componen pequeños cristales de cuarzo unidos. Esto resulta en mayores planos de clivaje en el mismo grano, generando una menor resistencia a la compresión.
 - c) Subestándar: Fallan con los requerimientos de la API RP 19C a la resistencia a la compresión y poseen baja esfericidad y redondez.

- ii. Agentes de sostén resinados:** Existen dos tipos: curables y precurados. Ambas consisten en arenas con resina fenol-formaldehído termosellable que cubren los granos individualmente. La arena precurada se utiliza con el objeto de mejorar su resistencia. La mejora de esta propiedad resulta de incrementar el área de contacto entre los granos, reduciendo así los puntos de mayor carga y ruptura. Para lograr la adhesión entre los granos se necesita que la fractura se haya cerrado y que la presión de cierre sea alrededor de 2000 psi para que la resina se endurezca.

- iii. Agentes de resistencia intermedia:** Son agentes de sostén cerámicos. La concentración de su composición puede ser regulada para variar costos y resistencia a la compresión. Son más difíciles de transportar en la fractura que las arenas dada su mayor densidad.

iv. **Bauxita sinterizada:** Es el agente de sostén con mayor dureza y resistencia. También es el más caro de todos, siendo su costo alrededor del doble que los mencionados anteriormente. Su principal aplicación es en los pozos en donde la presión de cierre ronda en los 10000 psi.

v. **Ultralivianos:** Los agentes de sostén ultralivianos (*Ultra Light Weight Proppants -ULWP*), tienen densidad baja (comúnmente no mayor a 2,02 g/cm³), diámetros promedio bajos y menores velocidades de sedimentación que los mencionados anteriormente.

Se los puede dividir en tres grandes grupos:

a) ULWP 1.25: Son cáscaras de nuez modificadas químicamente, recubiertas y endurecidas con resina, la cual penetra el espacio poroso y enreda la estructura del cascarón aumentando la resistencia total de la partícula.

b) ULWP 1.75: Son partículas cerámicas porosas donde se las recubre con resina la cual por un lado protege el espacio poroso a la penetración de líquidos y logra que este espacio se encuentre con aire mejorando la flotabilidad del *proppant*.

c) ULWP Poliméricos: Son polímeros sintéticos cuya característica principal es que su densidad es cercana a la del agua. Esto permite que su colocación llegue a las zonas más alejadas del pozo. Además, tienen buena resistencia a la rotura.

vi. **Microproppants:** Estos agentes de sostén se caracterizan por su tamaño. Tienen un diámetro de partícula que varía desde 45 a 75 mm (ISO 565/3310-1), lo que equivale a una malla 325 y 200 (ASTM E11-17). El material es sílice molida refinada a partir de un mineral de alto contenido de sílice de calidad (más de 99,5% de dióxido de silicio). Están destinados para estimular la red de fracturas naturales secundarias/terciarias que tienen un espesor de fractura del orden de los 100 mm en la lejanía de la boca del pozo.

A continuación, detallaremos los *proppants* recubiertos donde uno de ellos son los recubiertos con hidrogel que fueron los utilizados en este trabajo

1.3.1.1) Agentes de sostén resinados/ Proppants recubiertos

Como se citó en el apartado anterior, entre los agentes de sostén resinados se encuentran los curables y precurables de los cuales, citando a Pangilinan y Advincula (2016), entre los varios sistemas de resinas podemos encontrar:

- i. **Resinas fenólicas:** Una de las más comunes es la resina fenólica obtenida a partir de la policondensación de fenol y un aldehído curado a alta temperatura. Una de ellas es la resina fenol-formaldehído (novolaca).
- ii. **Recubrimientos termoplásticos:** Los revestimientos termoplásticos imparten resistencia mecánica al flujo de la masa de apuntalante al aumentar el área de contacto de grano a grano. Polietileno, polipropileno, polibutileno, poliimidaz, poliuretanos, polisulfonas, policarbonatos y derivados de celulosa son ejemplos de materiales termoplásticos que se pueden utilizar como revestimiento.
- iii. **Recubrimientos con hidrogel:** Los revestimientos de resina pueden ser costosos y pueden desprenderse, lo que genera problemas ambientales y sedimentación del fluido. La arena es más densa que el agua, por lo que puede sedimentarse durante la inyección.

El recubrimiento de hidrogel mejoraría el transporte de apuntalantes a mayor profundidad del pozo y hacia el interior de las fracturas evitando la sedimentación de la arena por mayor tiempo. También disminuye la necesidad de un fluido altamente viscoso ya que la partícula se puede dispersar fácilmente en un fluido acuoso. El hidrogel también tiene propiedades para reducir la fricción, lo que ayuda a que el apuntalante se deslice hacia las fracturas. Se estima que el sistema es rentable debido a la eliminación de viscosificadores y reductores de fricción, y la reducción de energía de bombeo y barridos de fluidos (Mahoney, Soane, Herring y Kincaid, 2014).

A fin de corroborar esta hipótesis, el Grupo de Materiales Granulares de la UTN FRLP, con los que se llevó a cabo un proyecto conjunto con Y-TEC, realizó una simulación teórica para determinar si los sistemas propuestos podrían,

teóricamente, comportarse como un agente de sostén con estas cualidades. La metodología y procedimientos realizados, así como también los resultados obtenidos de la simulación, se encuentran descritos en el capítulo 6 de la presente tesis.

1.4) Coloides

El nombre de coloide proviene de la raíz griega 'κόλλα' 'κόλλα' que significa que 'puede pegarse'. Este nombre hace referencia a una de las principales propiedades de los coloides: su tendencia espontánea a agregar o formar coágulos. La ciencia de los coloides estudia los sistemas que contienen partículas desde el micrómetro (10^{-6} m) a los nanómetros (10^{-9} m) (Shaw, 1980).

A continuación, se mencionan algunos ejemplos de disciplinas y temas para los cuales los coloides y los fenómenos coloidales son importantes, algunos de ellos son:

Tabla 1.a Temáticas y ejemplos donde los coloides y los fenómenos coloidales son fundamentales. Extraído de Hiemenz, P. C., y Rajagopalan, R. (2016).

Disciplina	Ejemplo
Química analítica	Indicadores de adsorción, intercambio iónico, nefelometría, filtrabilidad de precipitados, cromatografía, y decoloración
Fisicoquímica	nucleación; sobrecalentamiento, sobreenfriamiento y sobresaturación; y cristales líquidos
Bioquímica y biología molecular	Electroforesis; equilibrio osmótico, equilibrio Donnan y otros fenómenos de membrana; virus, ácidos nucleicos y proteínas; hematología
Química industrial	Catálisis, jabones y detergentes, pinturas, adhesivos, tintas, papel, pigmentos, agentes espesantes, lubricantes
Ciencia ambiental	Aerosoles, espumas, purificación de agua, tratamiento de efluentes
Ciencia de los materiales	Metalurgia de polvos, aleaciones, cerámicos, cementos, fibras, plásticos
Ciencia del petróleo, geología y ciencia de suelos	Recuperación de petróleo, emulsificación, porosidad del suelo, flotación y enriquecimiento de minerales
Productos para el hogar y consumo	Leche y productos lácteos, cerveza, impermeabilizantes, cosméticos y productos encapsulados
Tecnología de imágenes	Emulsiones fotográficas, xerografía, tintas de impresión, pantallas planas

Como vemos, el estudio de sistemas coloidales está relacionado a gran cantidad de aplicaciones por lo que hay varias características para tener en cuenta en dichos sistemas. Algunas características de importancia son el área específica de las partículas, la forma y tamaño de estas, las propiedades superficiales y las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente.

Una clasificación que podemos realizar de los sistemas coloidales es según la afinidad de las partículas (fase dispersa) al fluido (fase continua) donde se encuentran. Estos pueden ser liofílicos (gran afinidad con el solvente) o liofóbicos (poca afinidad con el solvente). En caso donde el solvente sea agua los términos usados son sistemas hidrofílicos o hidrofóbicos (Moreno Botella, 2021).

Para este trabajo, los sistemas utilizados fueron coloides hidrofílicos los cuales, debido a su fase continua sólida en conjunto con líquido como fase dispersa, se denominan geles.

1.4.1) Geles

El término gel fue establecido en 1861 por Graham y se originó a partir de la gelatina. Los geles se clasifican por su origen (natural o sintético), composición química, la estructura de la red tridimensional y el medio líquido.

Generalmente se pueden clasificar en físicos y químicos, o sea en función de la naturaleza de sus uniones.

En los geles físicos, las uniones de su estructura tridimensional no son completamente estables ya que se basan en interacciones no covalentes como interacción dipolo-dipolo, enlaces puente de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y uniones tipo Van der Waals las cuales son mucho más débiles que las uniones covalentes. Por otro lado, se encuentran los geles químicos los cuales se caracterizan porque su red está constituida por enlaces covalentes donde éstos dan lugar a un proceso de gelificación fuerte ya que, para cambiar su estructura, sería necesario romper dichas interacciones (DeGennes, 1979) (Braun, Cherdron y Ritter, 2001).

En los últimos años se ha incrementado exponencialmente la utilización de polímeros para diversas aplicaciones industriales debido a su fácil manejo y su versatilidad a la hora de obtener diferentes propiedades físicas deseadas.

Entre los usos que se destacan en los sólidos poliméricos es el de su forma gelificada, debido a su estructura de largas cadenas y por lo tanto a la flexibilización de ellas se pueden obtener estructuras tridimensionales que permiten la entrada de moléculas de disolvente dentro de ésta.

En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente) puesto que las cadenas se enredan produciendo estructuras de red para retener moléculas de líquido. Con respecto a su hinchamiento, la diferencia fundamental entre los polímeros entrecruzados y no entrecruzados es que en los primeros el líquido no puede separar las cadenas debido a sus enlaces, pero en los segundos, debido a sus enlaces débiles, la entrada de líquido puede producir la separación de estas cadenas. La entrada de líquido en el interior de la red polimérica alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento ya que no puede deformarse indefinidamente. En cambio, los polímeros no entrecruzados carecen de límite por lo que puede conducir a la disolución del polímero (Sáez, Laviña y Angulo, 2003).

Por otro lado, la apariencia del gel dependerá de la proporción líquido/sólido. Por lo que dijimos anteriormente, en los polímeros entrecruzados los geles tienen un aspecto de sólidos elásticos y en los no entrecruzados pueden tener un aspecto de sólido elástico o líquido según la cantidad de solvente que está alojado en su interior.

1.4.1.1) Hidrogeles

Entre los diversos geles que existen podemos destacar los denominados hidrogeles. Estos son los geles que se caracterizan por su capacidad de absorber agua y expandir la red polimérica. La propiedad más importante que presentan es su grado de hinchamiento, además de su capacidad de absorción debido a esta capacidad de absorber agua.

Las características de los monómeros que los conforman y su entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco (*xerogel*) y por lo tanto su aplicación (Katime, 2004).

La hidrofilia que los caracteriza se debe a los grupos que se encuentran en su composición como: -OH, -COOH, -CONH₂ y -SO₃H (Friends, Künzler, McGeey Ozark, 1993).

Los hidrogeles se obtienen mediante reacciones de polimerización donde se entrecruzan con monómeros tanto mono como polifuncionales los cuales les otorga sus propiedades características.

Por lo general, estos tipos de monómeros los cuales se utilizan para la preparación de hidrogeles se pueden dividir en 3 categorías (Escobar, García, Zaldivar y Katime, 2002):

- I. **Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables.** En esta categoría pueden ser incluidos la N-vinil-2-pirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo, etc.
- II. **Monómeros con grupos funcionales ionizables**, tales como los ácidos acrílicos, metacrílicos, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida, metacrilamida. Los hidrogeles preparados a partir de estos monómeros absorben grandes cantidades de agua y por ello presentan muy pobres propiedades mecánicas por sí solos. Por esta razón, las estructuras mencionadas se utilizan para modificar otros monómeros menos hidrófilos.
- III. **Monómeros cuyo grupo lateral consiste en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal** (monómeros zwitteriónicos).

Además de la detallada anteriormente, hay otras clasificaciones como, por ejemplo, en base a su responsividad, a su entrecruzamiento, degradabilidad, procedencia, carga, preparación y propiedades físicas (Ullah, F. et al. 2015)

Pero ¿Cómo se relacionan los hidrogeles con la extracción de hidrocarburos?

Una problemática muy común que surge en la explotación de hidrocarburos mediante *fracking* es que, al introducir un agente de sostén como la arena dentro de las fisuras producidas por la inyección de agua, ésta se sedimenta en las fracturas. Este fenómeno se rige mediante la ley de Stokes la cual se puede

representar según la siguiente ecuación (Mahoney, Soane, Kincaid, Herring y Snider, 2013).

$$v_s = \frac{1}{18} \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} g D^2 \quad \text{Ecuación 1.a}$$

Siendo v_s la velocidad de sedimentación, D el diámetro de la partícula, g la aceleración de la gravedad, $(\rho_p - \rho_f)$ las diferencias de densidades entre la partícula y el fluido y μ la viscosidad dinámica de la mezcla.

En el transporte de *proppants* tradicionales, la viscosidad del fluido se ve incrementada reduciendo así la velocidad de sedimentación de las partículas. En el caso de agentes de sostén autosuspendidos, la capa de hidrogel alrededor de los granos de arena hace que gran cantidad de agua se asocie a los granos de arena y, como resultado, la densidad aparente (ρ_p) de las partículas en el fluido se ve reducida y, por lo tanto, la velocidad de sedimentación se reduce (Mahoney, Soane, Kincaid, Herring y Snider, 2013) (Baldini,2020).



Figura 1.g Viales de 1,5 ppq 30/50 de arena blanca (izquierda) y 2 muestras de 1,5 ppq 30/50 de agente de sostén autosuspendido. Extraído de Mahoney, Soane, Kincaid, Herring y Snider, 2013 (doi.org/10.2118/163818-MS).

Este fenómeno de sedimentación, según Stokes, se rige a través de tres suposiciones:

- i. que el fluido es estático,
- ii. que no hay efectos de pared y
- iii. que no hay interacciones partícula-partícula.

En presencia de estas condiciones la sedimentación se ve ralentizada. Además, la capa de hidrogel también aumenta la fuerza de arrastre o fuerza de resistencia de la partícula del agente de sostén con el fluido por lo que ralentizaría aún más la velocidad de sedimentación.

Por otro lado, al estar en contacto con el solvente, el hidrogel se hincha provocando un aumento en las interacciones entre las partículas lo cual permite que el apuntalante sea empujado más adentro de la fractura (Mahoney, Soane, Kincaid, Herring y Snider, 2013).

Sin embargo, hasta ahora no hemos mencionado a los grupos de hidrogeles los cuales pueden variar su comportamiento debido al medio externo con el que se encuentren. A este tipo de hidrogeles se los denomina hidrogeles responsivos o sensibles a estímulos. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, fuerza iónica, temperatura, radiación electromagnética, etc (Nayak, 2005).

1.5) Materiales inteligentes sensibles a estímulos

Debido a sus grupos funcionales, los hidrogeles a veces sufren cambios de volumen como respuesta a cambios externos como temperatura, composición del disolvente, tensión mecánica, campo eléctrico, pH, presión, entre otros. Estos cambios ante diversos factores han permitido un amplio rango de aplicaciones industriales para los hidrogeles (Nayak, 2005).

La mayoría de los trabajos de investigación están centrados en el pH y la temperatura debido a su importancia en los sistemas fisiológicos, biológicos y químicos.

Este incremento de volumen debido a la absorción de agua dentro de la red polimérica va a depender del balance entre interacciones específicas repulsivas

y atractivas que existen en la red. La combinación de interacciones moleculares tales como fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas, determinan el grado de hinchamiento del hidrogel en el equilibrio (Sáez, Hernáez y López, 2003).

1.5.1) Hidrogeles sensibles a cambios de pH

Para que un hidrogel sea sensible al pH debe presentar grupos ionizables en su estructura química. Si el pH del medio de hinchamiento cambia, provocará un cambio en el grado de ionización y, por lo tanto, un cambio conformacional del polímero que se encuentre disperso. Por ejemplo, los ácidos débiles (como los ácidos carboxílicos y ácido fosfórico) aumentan su ionización al aumentar el pH, con lo cual se incrementa el número de cargas en la red polimérica, provocando un incremento en las repulsiones electrostáticas entre las cadenas. Estas repulsiones producen un aumento en la hidrofiliidad de la red y, en consecuencia, un mayor hinchamiento del material. En contraste, el grado de hinchamiento de hidrogeles que contienen bases débiles como grupos funcionales, por ejemplo, aminas, aumenta al disminuir el pH del medio de hinchamiento (Rogel, Licea, Cornejo y Friedrich, 2003). Los polímeros ionizables con un valor de pKa entre 3 y 10 son candidatos para sistemas que responden al pH.

Entre los grupos más comunes sensibles al pH se encuentran los indicados en la siguiente tabla:

Tabla 1.b Diferentes tipos de grupos funcionales en hidrogeles sensibles al pH (Amashta, 2004) (Gauna González, 2012)

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO ⁻	-N ⁺
-OPO ₃ ⁻	-NH ⁺
-OSO ₃ ⁻	-NH ₂ ⁺
-SO ₃ ⁻	-NH ₃ ⁺
-OCS ²⁻	-NRNH ₂ ⁺
-OPO ₃ ²⁻	-NR ₂ H ⁺
-PO ₃ ²⁻	-NR ₃ ⁺
-PO ₂ ²⁻	-S ⁺
-SiO ₂ ²⁻	-P ⁺

1.5.2) Hidrogeles sensibles a cambios de temperatura

Uno de los parámetros que afectan más significativamente el comportamiento de los geles es la temperatura. Esta respuesta o sensibilidad térmica que tienen ciertos polímeros, cuando están en solución acuosa, se expresa en forma de una transición conformacional.

Desde un punto de vista termodinámico, la capacidad de que las cadenas de las moléculas cambien sus propiedades en función de la temperatura se origina en el diagrama de fase. Al pasar cierta temperatura, los puentes de hidrógeno u otras interacciones que favorecen la disolución se rompen, las interacciones polímero-polímero hidrofóbicas se vuelven más fuerte, y el término de entropía en la ecuación de Gibbs es dominante y el sistema colapsa.

Por lo tanto, los polímeros en soluciones exhiben una temperatura de solución crítica superior (*Upper Critical Solution Temperature - UCST*) y una temperatura de solución crítica inferior (*Low Critical Solution Temperature - LCST*). Para temperaturas por encima de la LCST, las cadenas de polímero se contraen y el polímero pasa de una estructura extendida (e hidrofílica) a una estructura globular colapsada (e hidrofóbica) (Aflori, 2017).

La LCST del polímero puede ser mayor o menor utilizando monómeros más o menos hidrofílicos.

En esencia, ciertos polímeros con una composición y densidad de entrecruzamiento apropiadas pueden hincharse enormemente en agua a temperatura ambiente y colapsar a la LCST. La transición en estos geles se debe al cambio en el balance entre los diversos tipos de interacciones que existen en el sistema, pero especialmente los enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. La reticulación de un polímero que presente un balance adecuado entre grupos hidrofílicos (grupos amida) e hidrofóbicos (cadenas vinílicas o segmentos de cadena alquilo) puede dar lugar a la formación de hidrogeles capaces de hidratarse a temperatura ambiente, debido a la formación de puentes de hidrógeno. Si elevamos la temperatura de estos hidrogeles, los puentes de hidrógeno se debilitan y aumentan las interacciones hidrofóbicas ocasionando la contracción de la red polimérica (Pelton, 2000).

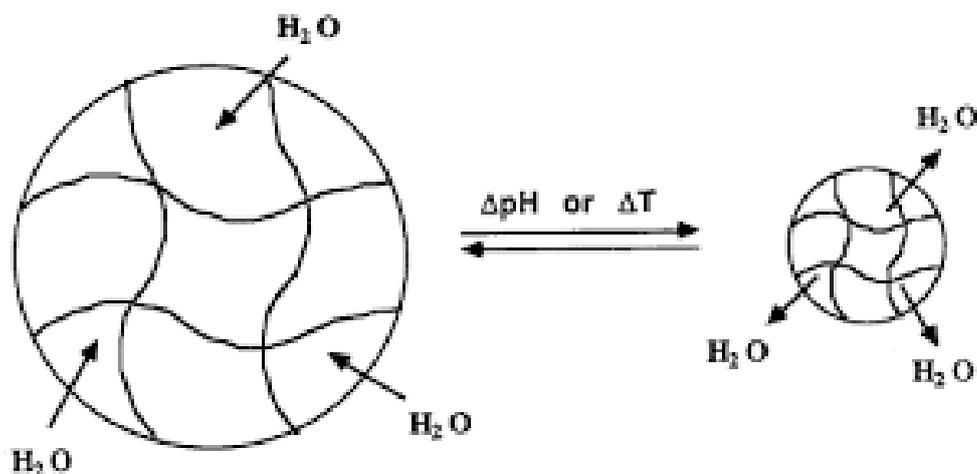


Figura 1.h Esquema del colapso de una partícula de hidrogel al someterse a un cambio de pH o Temperatura, mostrando así la liberación o absorción de agua (Sánchez, 2017).

En la elección de la síntesis de sistemas pH- y termo-responsivos que posean buenas propiedades mecánicas como flexibilidad, biocompatibilidad, resistencia al impacto y resistencia química, se optó por la síntesis de híbridos poliuretánicos con *N*-isopropilacrilamida y *N*-isopropilmetacrilamida debido a que son

monómeros reportados en la bibliografía como potencialmente útiles en la extracción de hidrocarburos (Cao, Mangadlao y Advincula, 2015) (McDaniel, 2011 y 2014) (McCrary, 2017).

1.6) Bibliografía

Aflori, M. (2017). *Intelligent Polymers for Nanomedicine and Biotechnologies*. CRC Press.

Aguirre, V., Delgado, V., Anrango, M. J., Escobar, L., y Jaramillo, N. (2015). A partir de hidrocarburos de petróleo con enlaces dobles obtención de surfactantes, colorantes y solventes. *Ciencia*, 17(1).

Amashta, I. A. K., Trabanca, O. K., y Trabanca, D. K. (2005), *Materiales inteligentes: Hidrogeles macromoleculares. Algunas aplicaciones biomédicas*, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 35-50.

Baldini, M. (2020). *Simulación del transporte de agente de sostén en estimulación hidráulica*. (Tesis doctoral, Universidad Tecnológica Nacional)

Bayer, O. (1938). *Zur Frage der Zusammenhänge von Unfall und Herztod* (Doctoral dissertation, Heidelberg).

Braun, D., Cherdrón, H., y Ritter, H. (2001). *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments* (pp. 105-110). Heidelberg, Germany. Springer.

Cao, P., Mangadlao, J., y Advincula, R. C. (2015). Stimuli-Responsive Polymers and their Potential Applications in Oil-Gas Industry *Polymer Reviews*, 55(4), 706–733.

Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1 (J. Brooks and D.H. Welte, eds.), Academic Press, London, 299-335 pp.

De Campos, V. P. P., Sansone, E. C., y Silva, G. F. B. L. (2018). Hydraulic fracturing proppants. *Cerâmica*, 64, 219-229.

Engels, H.-W., H.-G. Pirkl, R. Albers, J. K. Albach, A. Hoffmann, H. Casselmann y J. Dormish, (2013). *Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges*, *Angewandte Chemie International Edition*: 52, 9422–9441

Escalona Rayo, O., y Quintanar Guerrero, D. (2014). Nanogeles poliméricos: una nueva alternativa para la administración de fármacos. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 45(3), 17-38.

Escobar, J. L., García, D. M., Zaldivar, D., y Katime, I. (2002). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana*, 3(3), 1-25.

Fernández, M. (2018). *Transporte y estabilidad de agentes de sostén en fractura hidráulica para la estimulación de yacimientos de hidrocarburos no convencionales*. (Tesis doctoral, Universidad Tecnológica Nacional).

Ferrer Deheza, T., y Montamat, G. (2012). Estudio de prefactibilidad del desarrollo del mercado de proppant en la Argentina. (Tesis de ingeniería industrial, Instituto Tecnológico de Buenos Aires).

Friends, G., Künzler, J., McGee, J., y Ozark, R. (1993). Effect of temperature on the viscoelastic behavior of poly (*N*-isopropylacrylamide) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 49(10), 1869-1877.

Fundueanu, G., Constantin, M., Bucatariu, S., y Ascenzi, P. (2016). Poly (*N*-isopropylacrylamide-*co-N*-isopropylmethacrylamide). Thermo-Responsive Microgels as Self-Regulated Drug Delivery System. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(22), 2525-2533

Gauna González, E. E. (2012). Síntesis de hidrogeles interpenetrados base poli (*N*-isopropilacrilamida) y quitosán para la obtención de nanopartículas magnéticas (Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León).

Gennes, P. P. G. de, Pierre-Gilles Gennes y de Gennes, P. G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Amsterdam University Press.

Goldstein, B., y VanZeeland, A. (2015). Self-suspending proppant transport technology increases stimulated reservoir volume and reduces proppant pack and formation damage. En *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro.

Hiemenz, P. C., y Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (3rd ed.). CRC Press.

Instituto Argentino del Petróleo y el Gas. (2009). La industria del petróleo y del gas. En: *El abecé del Petróleo y del Gas*. Recuperado de https://www.iapg.org.ar/web_iapg/publicaciones/libros-de-interes-general/el-abece-del-petroleo-y-del-gas

Katime I, Katime O. y Katime D. (2004). *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España,

Lluch, J. (2008) *Tecnología y margen de refino del petróleo*. España. (pp. 2-4). Editorial Diaz de Santos

Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *American Journal of Polymer Science*, 6(1), 1-11.

Mahoney, R. P., Soane, D., Kincaid, K. P., Herring, M., y Snider, P. M. (2013). Self-suspending proppant. En *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*. OnePetro.

Mahoney, R. P., Soane, D., Kincaid, K. P., Herring, M., y Snider, P. M. (2014). Agentes de apuntalamiento de autosuspensión para fracturación hidráulica. (Patente de México. No MX2014002423A). Recuperado de <https://patents.google.com/patent/MX2014002423A/es>

- McCrary, A. L. (2017). Manufacture of polymer coated proppants. US.
- McDaniel, R. (2011). Coated and Cured Proppants. US.
- McDaniel, R. (2014). Dual Function Proppants. US.
- McIntyre, J. E. (2005). Synthetic Fibers: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin. Taylor y Francis.
- Moreno Botella, R. (2021). Capítulo 1. Los coloides. Editorial CSIC.
- Nayak S, y Lyon L. (2005). Soft nanotechnology with soft nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition Engl.*;44(47):7686-7708
- Ochoa, A. (2019). Determinación de fracciones de hidrocarburos por método gravimétrico en agua potable, natural y residual industrial. (Tesis de grado, Universidad de Cuenca, Ecuador).
- Oertel, G. (Ed). (1993). Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Material, Applications, Properties. Hanser Publisher. Munich, Alemania.
- Pangilinan, K. D., Al Christopher, C., y Advincula, R. C. (2016). Polymers for proppants used in hydraulic fracturing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, 154-160.
- Pelton, T. (2000). Temperature-sensitive aqueous microgels. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, 1-33.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W. S., y Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27-46.
- Peters, K., Walters, C., y Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide II: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History* (2nd ed.). Cambridge University Press. 1155
- Rabinovich, G. A. (2012). Petróleo y gas no convencionales. ¿Qué podemos esperar? *Revista COPIME*, 43, 24-31.
- Rogel, E., Licea, A., Cornejo, J. M., y Friedrich, K. (2003). Preparación de hidrogeles sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos. *Revista de la Sociedad Química De México*, 47(3), 251-257.
- Ronca, S. (2017). Polyethylene. En *Brydson's plastics materials* (pp. 247-278). Butterworth-Heinemann.
- Sáez, V., Hernáez, E., y López, L. (2003). Liberación controlada de fármacos. Aplicaciones biomédicas. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4(2), 111-122.
- Sáez, V., Laviña, E. H., y Angulo, L. J. S. (2003). Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4(1), 21-91.

Sánchez-Adsuar, M. S. (1996). Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos: aplicación a la formulación de adhesivos. (Tesis doctoral, Universidad de Alicante).

Serrano, D. S., Gómez, C. A. P., Rueda, R. C., y Núñez, R. D. C. (2013). Implementación de propantes ultralivianos en el fracturamiento hidráulico de pozos. *Revista Fuentes*, 11(1), 1-8.

Seymour, R., y Carraher, C. (1995). Introducción a la Química de los Polímeros. (pp. 547-567). Reverte.

Shaw D.J. (1980), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (3ra. Ed.), Butterworths

Soto Regalado, E., Lozano Ramírez, T., Barbarín Castillo, J. M., y Alcalá Rodríguez, M. M. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, 7(23), 46-51.

Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., y Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433.

URS Australia Pty Ltd. (2014). Hydraulic fracturing ('fracking') techniques, including reporting requirements and governance arrangements, Background review, Department. Environment, Commonwealth Australia, Australia.

Wauquier, J. (2004). *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Ediciones Díaz de Santos.

Capítulo 2

Hipótesis y Objetivos

2) Hipótesis y Objetivos

2.1) Hipótesis

De lo discutido anteriormente en el capítulo 1, se plantean las siguientes hipótesis y los objetivos del presente trabajo de tesis:

- Dado que la síntesis de sistemas poliméricos híbridos permite resolver ciertos problemas de incompatibilidad durante la combinación de dos o más polímeros, se puede emplear este método para la obtención de un polímero híbrido poliuretano/acrilamida de interés. El empleo de los monómeros derivados de acrilamida *N*-isopropilacrilamida (NIPA) y *N*-isopropilmetacrilamida (NIPMA) les conferirán a los polímeros híbridos propiedades pH y termo responsivas; y la utilización de un polímero base, como el poliuretano, le conferirá mejor estabilidad acuosa/coloidal y propiedades mecánicas a los sistemas sintetizados.
- A partir de las propiedades responsivas que tendrían los híbridos PU/NIPA y PU/NIPMA sintetizados, se podrían elaborar agentes de sostén a partir de arena premium.
- El comportamiento de estos agentes de sostén disminuiría la velocidad de asentamiento de las partículas en comparación con la arena sola provocando una mejora en el proceso de extracción de hidrocarburos.

2.2) Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es el desarrollo, caracterización y evaluación a escala de laboratorio de agentes de sostén autosuspendidos empleando hidrogeles con propiedades estímulo responsivas.

2.3) Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Sintetizar polímeros híbridos responsivos con diferentes proporciones de poliuretano y acrilamida.
- Caracterizar las propiedades superficiales, térmicas y espectrales de los sistemas sintetizados.
- Estudiar los cambios que se producen durante la transición de fase hidrofílica-hidrofóbica en medios con diferentes valores de pH, temperatura y fuerza iónica.
- Caracterizar las propiedades de la arena utilizada en el proceso de *fracking* según norma API RP 19C.
- Evaluar la potencial aplicación de los productos preparados para el desarrollo de agentes de sostén autosuspendidos

Capítulo 3

*Síntesis y preparación de los
sistemas poliméricos*

3) Síntesis y preparación de los sistemas poliméricos

3.1) Introducción

En esta sección se describen y detallan las técnicas y procedimientos utilizados para la síntesis de los diferentes sistemas poliméricos. Primero se describe la preparación del prepolímero poliuretánico terminado en enlaces vinílicos y la consiguiente polimerización de este para la obtención del poliuretano polimerizado (PU). Luego se procede a detallar la síntesis de los homopolímeros derivados de la acrilamida puros para finalmente dar lugar a la preparación de los híbridos poliuretano/derivado de la acrilamida.

3.1.1) Poliuretanos

Los poliuretanos se obtienen a través de reacciones por pasos en las cuales intervienen polioles y poliisocianatos, eventualmente extensores de cadena y un catalizador (Ege, 2000).

Los poliuretanos se sintetizan a partir de la reacción exotérmica de moléculas que contienen al menos dos grupos isocianato (N=C=O) con moléculas que poseen átomos activos de hidrógeno, de las cuales las más utilizadas son los denominados polioles cuya estructura contiene entre dos y ocho grupos hidroxilo (OH⁻). El grupo isocianato reacciona con los átomos de hidrógeno unidos a átomos más electronegativos que el carbono (Oertel, 1993).

El grupo uretano se forma a partir de la reacción entre el grupo isocianato y el grupo hidroxilo y la reacción de un poliol y un poliisocianato da lugar al poliuretano de la siguiente forma:

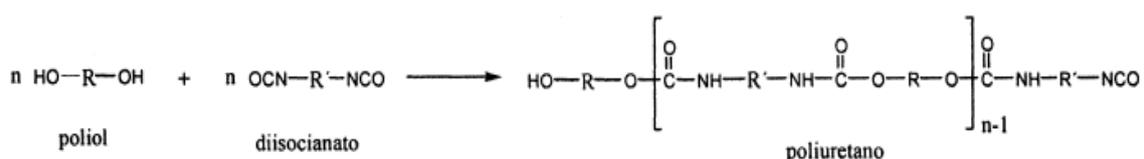


Figura 3.a Representación esquemática general de la síntesis de un poliuretano.

Las propiedades físicas y químicas del polímero obtenido variarán según las características de los polioles (poliéter o poliéster) de los isocianatos (aromático o alifático) utilizados, la naturaleza química de R y R', la relación polioliol/poliisocianato, la temperatura de reacción, el solvente utilizado, la cantidad y el tipo de catalizador utilizado, entre otros factores.

En general, se utiliza un ligero exceso de poliisocianato o de polioliol durante la preparación de estos materiales. De esta manera se obtiene un prepolímero constituido de cadenas de bajo peso molecular con grupos terminales $-NCO$ u $-OH$ reactivos, dependiendo de la razón entre el número de equivalentes-gramo de los monómeros. El peso molecular de las cadenas es incrementado posteriormente a través de una reacción de extensión de cadena con un compuesto di- o tri- funcional adecuado, normalmente de bajo peso molecular, conocido como extensor de cadena. Los más comúnmente usados son compuestos con grupos hidroxilo ($-OH$) o amino ($-NH_2$) (Peruzzo, 2009).

Existen dos métodos generales para la preparación de poliuretanos (Sánchez-Adsuar, 1996):

- I. **Método “oneshot”:** se hace reaccionar el isocianato con todos los demás componentes de la mezcla, los cuales pueden adicionarse conjuntamente o aportarse al reactor por separado.
- II. **Método del prepolímero:** el isocianato reacciona previamente con el poliéster (total o parcialmente) formándose un “prepolímero” que posteriormente se hace reaccionar con el alargador/extensor de cadena y el resto de los aditivos.

Este último, debido al mejor control que puede realizarse sobre la reacción, suele ser el más utilizado.

Este método, inicialmente conduce a la formación de cadenas de bajo peso molecular que son dispersadas en agua y aumentan su peso molecular mediante una reacción de extensión de cadena. El método del prepolímero permite la completa reacción de los diferentes componentes de poliuretano y conduce a la formación de estructuras segmentadas con las propiedades adecuadas.

Mediante este proceso el poliisocianato reacciona con el polirol (total o parcialmente) formándose un "prepolímero" que posteriormente se hace reaccionar con el extensor de cadena (Pardini, 2010).

Los poliuretanos son en su mayoría obtenidos a partir de dioles de tipo poliésteres o poliéteres. Los poliuretanos a base de poliéteres presentan menor costo, mayor flexibilidad a baja temperatura, alta resistencia a la hidrólisis y mayor biocompatibilidad. Uno de los poliéteres más ampliamente utilizados en la síntesis de poliuretanos acuosos es el poli(propilenglicol), y es del tipo que se seleccionó para la realización de este trabajo.

Existe una amplia gama de diisocianatos para ser utilizados en la síntesis de poliuretanos. El diisocianato elegido en este caso fue el diisocianato de isofozona (IPDI) por ser el diisocianato más común y versátil (Pereira, Ayres y col. 2010).

Con respecto a monómeros que introducen funcionalidad a la cadena de poliuretano, pueden emplearse compuestos hidroxilados a base de acrilatos o metacrilatos. El grupo hidroxilo reacciona con un grupo -NCO libre y ocurre por lo tanto la formación de un oligómero uretánico conteniendo dobles enlaces terminales. Estas insaturaciones pueden ser polimerizadas vía radicales libres mediante la adición de un iniciador apropiado. El monómero seleccionado en este caso fue el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA).

La reacción de formación del enlace uretano es catalizada por aminas terciarias (aromáticas o alifáticas) y compuestos organometálicos. De los catalizadores, los más utilizados son: trietilamina, 1,4-diazabicyclooctano, octoato de estaño y el dilaurato de dibutylestaño. La acción de estos compuestos sobre la reacción de un alcohol con isocianatos alifáticos y aromáticos ha sido ampliamente estudiada. El efecto catalítico depende de la estructura del isocianato. Las aminas terciarias o el diazabicyclooctano aceleran la reacción de isocianatos aromáticos, pero tienen un efecto limitado sobre isocianatos alifáticos. Por otro lado, los compuestos organometálicos (ácidos de Lewis) tales como derivados de estaño, bismuto o zinc, catalizan eficientemente la reacción de los alcoholes con los isocianatos aromáticos y alifáticos. El dilaurato de dibutylestaño (DBTDL) es uno de los más utilizados en la química de los poliuretanos y fue el catalizador elegido para desarrollar este trabajo.

El proceso se esquematiza en la siguiente figura:

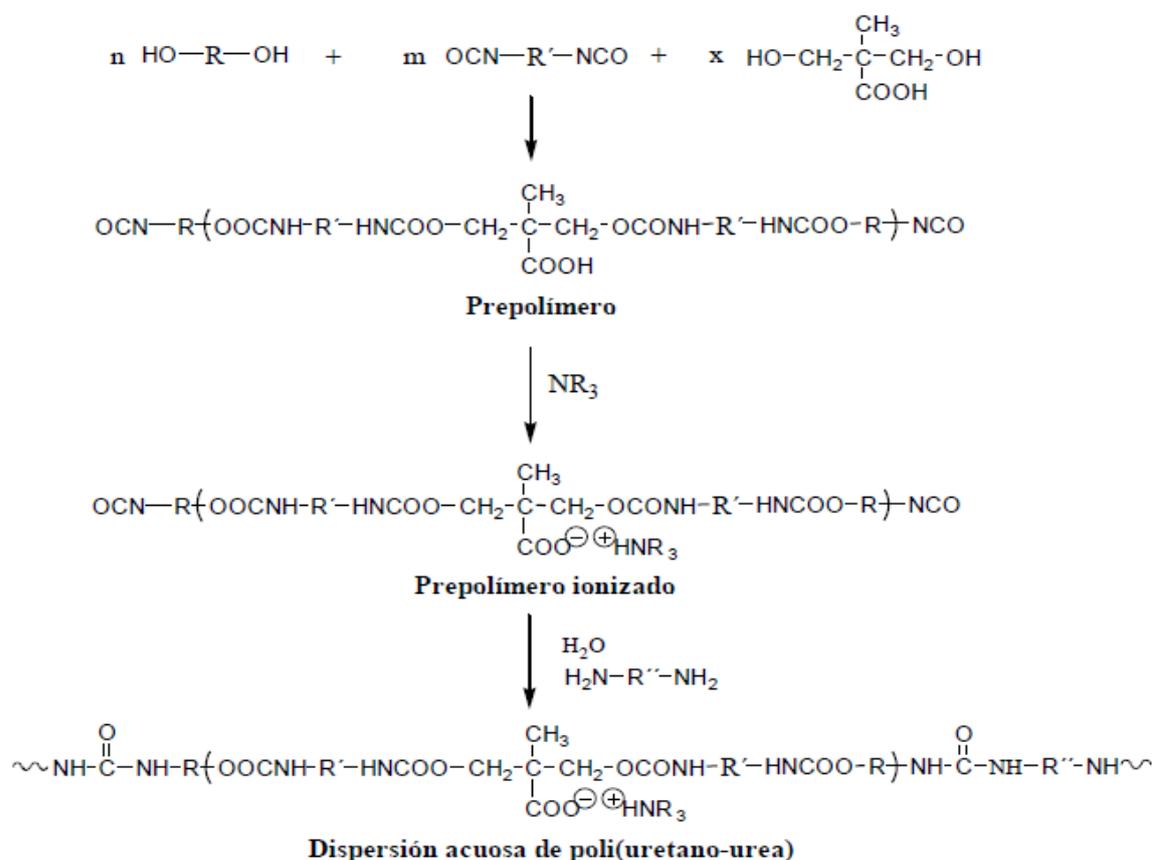


Figura 3.b Reacción mediante método del prepolímero con un extensor de cadena del tipo diamina.

Todo esto nos permite deducir que podemos seleccionar diversas combinaciones produciendo poliuretanos con diferentes propiedades, y por lo tanto diversas aplicaciones, como espumas flexibles y rígidas, elastómeros termoestables y termoplásticos, adhesivos, recubrimientos, sellantes, fibras, tintas y materiales compuestos (Sycher,2012).

Con respecto al uso de poliuretanos para aplicaciones en explotación de petróleo y gas, hay numerosas patentes que mencionan y/o describen su potencial aplicación como son la U.S. Patent Application Coated and Cured Proppants Serial Number 13/099,893; 13/188,530; 13/626,055 (McDaniel, 2011); U.S. Patent Application Dual Function Proppants (McDaniel, 2014) y U.S. Patent Application Manufacture of Polymer Coated Proppants (McCrary, 2017).

Otra de las ventajas que poseen los poliuretanos es que permiten la incorporación de otros materiales (orgánicos o inorgánicos), ya sea mediante la preparación de mezclas físicas como también mediante la preparación de materiales híbridos, donde existe una unión química entre los componentes.

3.1.2) Derivados de la acrilamida

3.1.2.1) N-isopropil acrilamida (NIPA)

Entre los sistemas poco explorados, se ha reportado que los basados en el monómero *N*-isopropilacrilamida (NIPA) poseen diversas aplicaciones en la industria de petróleo y gas (Cao, Mangadlao y Advincula, 2015).

La poli(*N*-isopropilacrilamida) (pNIPA) es un polímero que tiene una temperatura mínima de solución crítica (LCST) de 37°C aproximadamente (Reufer, Diaz-Leyva, Lynch y Scheffold, 2009) (Lu y Ballauff, 2011).

El interés por este polímero surge del hecho de que exhiben un comportamiento en solución dependiente de la temperatura lo que se debe a la dependencia con ésta última de la interacción polímero-solvente, en nuestro caso con agua.

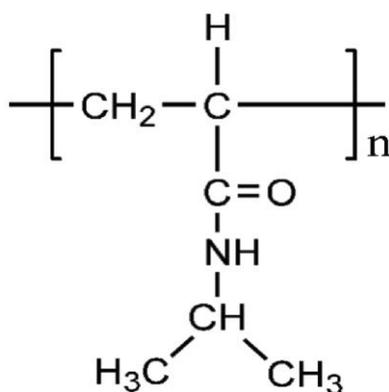


Figura 3.c Estructura general de la poli(*N*-isopropilacrilamida) (pNIPA).

Se pueden obtener sistemas termosensibles con diferentes grados de hinchamiento a partir del entrecruzamiento de las cadenas de poli(*N*-isopropilacrilamida) (Varga, Gilányi, Mészáros, Filipcsei y Zrinyi, 2001). Sin embargo, otro enfoque utilizado con frecuencia es hacer reaccionar otros tipos

de materiales poliméricos junto con NIPA para así obtener nuevos compósitos con propiedades híbridas entre los componentes utilizados.

A una temperatura mayor a la LCST, el pNIPA experimenta una transición de fase de volumen discontinua, resultando en que el hidrogel se vuelva hidrofóbico y colapse. Al bajar la temperatura, el sistema se vuelve hidrofílico, permitiendo el ingreso de agua en su estructura hinchándose en un factor de dos a cinco en tamaño.

Al ser similar la transición de fase de espiral a glóbulo de la solución acuosa de pNIPA, la transición de fase de volumen del hidrogel de pNIPA reticulado también es térmicamente reversible (Su, Zhou, Liu y Ma, 2017).

3.1.2.2) N-isopropilacrilamida-co-N-isopropilmetacrilamida (NIPA-NIPMA)

Poli(*N*-isopropilmetacrilamida) (pNIPMA), pertenece también al grupo de polímeros termosensibles. Debido a su grupo metilo adicional en comparación con el pNIPA, éste produce interacciones más débiles entre el grupo amida debido al impedimento estérico y en consecuencia altera las interacciones hidrofóbicas. Por lo tanto, es necesaria una temperatura más alta para su precipitación (38-42°C) debido a la formación de estructuras compactas de mayor tamaño (Urošević, Nikolić, Ilić-Stojanović, Nikolić, Petrović y Zdravković, 2018) (Fundueanu, Constantin, Bucatariu y Ascenzi, 2016). En ese sentido, los compuestos híbridos formados por estos dos monómeros derivados de la acrilamida podrían mostrar diferentes propiedades de respuesta frente a factores como temperatura, pH y fuerza iónica del medio.

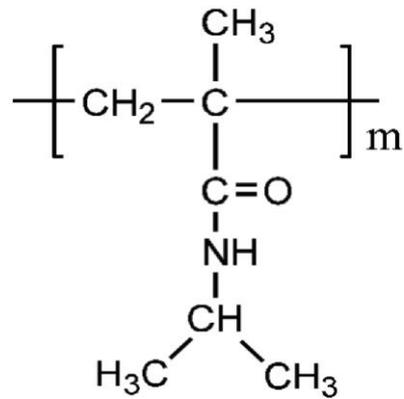


Figura 3.d Estructura general de poli(*N*-isopropilmetacrilamida) (*p*NIPMA)

En una reacción donde ambos monómeros están presentes surge la pregunta si van a reaccionar entre ellos o son más susceptibles a la formación de sus homopolímeros. Mamoru, Kokufuta y Saigo (2012) han estudiado este tema mediante la estimación de la relación de reactividad (r) de los monómeros NIPA y NIPMA mediante el método de Mayo y Lewis donde se obtuvieron los siguientes datos: $r_1 = 0,59 \sim 0,62$ para NIPMA y $r_2 = 0,44 \sim 0,48$ para NIPA. Por lo tanto, se espera que el radical NIPMA prefiera adicionar el NIPA, y el radical NIPA prefiera adicionar el monómero NIPMA, o sea generar el copolímero antes que los homopolímeros.

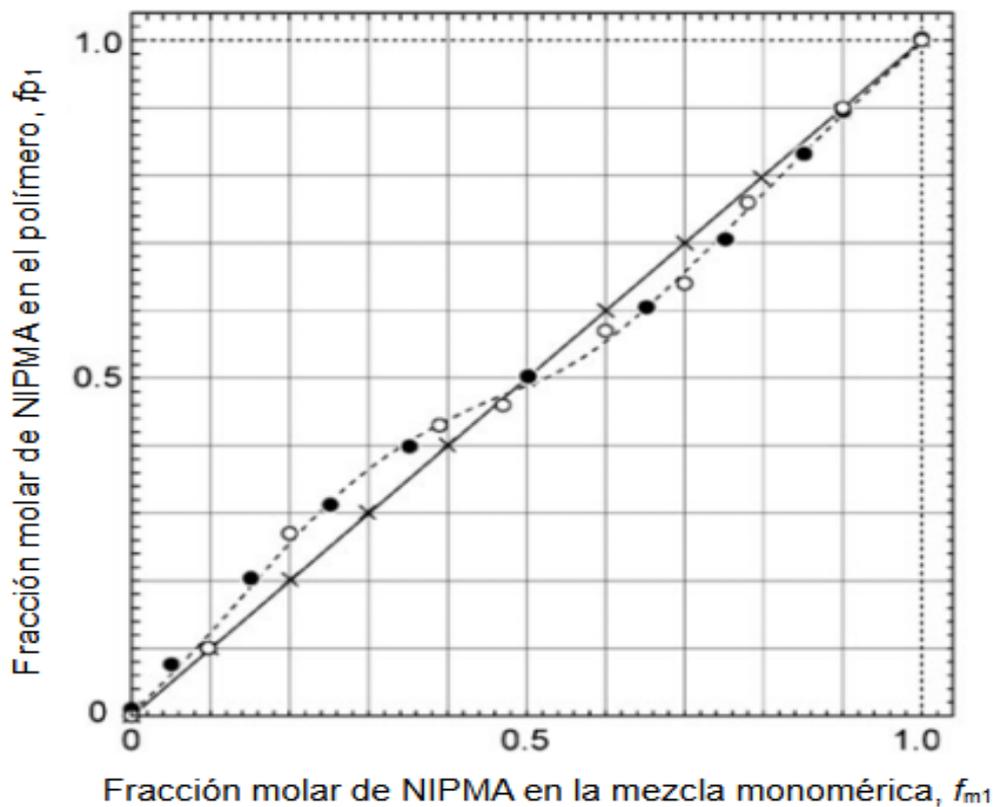


Figura 3.e Resultado de la copolimerización de NIPA con NIPMA. Extraído de Mamoru, Kokufuta y Saigo, 2012.

Debido a esto, la poli(*N*-isopropilacrilamida-co-*N*-isopropilmetilacrilamida) resulta en un copolímero termosensible atractivo debido a la estructura similar de los dos co-monómeros. Por otra parte, no hay prácticamente bibliografía sobre la incorporación de NIPMA en sistemas híbridos y como la presencia de un grupo metilo en la estructura de sistemas híbridos puede generar cambios en las propiedades que se evalúan. Por lo tanto, el estudio del efecto del NIPMA sobre los sistemas será una de las temáticas a estudiar en la presente tesis.

3.1.3) Híbridos poliuretano/derivados de la acrilamida

Los primeros intentos de combinar diferentes polímeros fueron mediante la preparación de mezclas físicas (denominadas “blendas” por su término en inglés *blend*) de dispersiones de poliuretano con dispersiones acrílicas (Bakker 1992, Coogan, Bilancieri y col. 1994). En la actualidad este tipo de prácticas se utiliza cuando lo que se desea es mejorar el comportamiento del sistema en cuanto a su flexibilidad, resistencia a la abrasión y propiedades de formación de película. No obstante, en algunos casos extremos puede observarse la inmediata coagulación del sistema durante la mezcla (Thomas 2008), por lo que se debe corroborar la compatibilidad de ambas dispersiones antes de realizar la misma.

Debido a que la combinación de ciertos polímeros mediante mezclas físicas podría ser poco efectiva por causa de la incompatibilidad existente entre ambos tipos de materiales (Dirk 2007), se recurrió a otras estrategias de síntesis como por ejemplo los sistemas conocidos como híbridos (Kim y Lee 1995, Kim y Suh 1996, Kukanja, Golob y col. 2000).

La síntesis de estos sistemas comprende generalmente una polimerización radicalaria de los monómeros acrílicos en presencia de una dispersión de partículas de poliuretano. El poliuretano utilizado suele ser un poliuretano ionómero funcionalizado con dobles enlaces.

Estos sistemas híbridos son de gran interés y fueron estudiados en múltiples trabajos académicos. Generalmente, se procede a la síntesis de estos tipos de materiales ya que los compuestos conformados solamente por acrílico tienen baja resistencia mecánica y son inestables en estado coloidal en medio acuoso. Debido a esto, es conveniente sintetizar materiales poliuretano/derivados de acrilamida empleando NIPA y NIPMA obteniendo así propiedades responsivas a varios estímulos (pH, temperatura, fuerza iónica) debido al cambio en la estructura de ambos homopolímeros al exponerse a diferentes entornos pero, a la vez, sistemas que posean buenas propiedades mecánicas como flexibilidad, biocompatibilidad, resistencia al impacto y resistencia química, entre otras gracias al componente poliuretánico (Chung, Bae, Choi y Chun, 2019) (Park, Cho y Kim, 2006).

3.2) Parte experimental

En esta sección se detallarán los pasos realizados para llevar a cabo la síntesis de los diferentes sistemas poliméricos. En primer lugar, se especifican los materiales utilizados y a continuación se describe el procedimiento de síntesis. Por último, se detalla el acondicionamiento de los polímeros obtenidos para su posterior caracterización y aplicación.

3.2.1) Reactivos empleados para la síntesis de los polímeros

Para la síntesis del prepolímero se utilizó poli(propilenglicol) de peso molecular 1000 ($M_n = 1000$), PPG1000, como poliol (poliéter); diisocianato de isoforona (IPDI) como isocianato debido a que los poliuretanos derivados de este no son tan fácilmente degradados por los rayos UV; ácido dimetilopropiónico (DMPA) y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) como funcionalizadores de las cadenas; y dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) como catalizador. Además, se adicionó trietilamina (TEA) en acetona para neutralizar y etilendiamina (EDA) como extensor de cadena. Para el proceso de polimerización del poliuretano puro se utilizó persulfato de amonio (APS) como iniciador radicalario.

En el caso de la preparación de los híbridos, además de los monómeros derivados de acrilamida responsivos (NIPA y NIPMA) y de la dispersión poliuretánica con grupos vinílicos terminales (PU), se utilizó lauril sulfato de sodio (SDS) como emulsificante; polietilenglicol metacrilato (PEGMA) como estabilizador estérico; y N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBA) como entrecruzador. Las estructuras químicas de los compuestos nombrados se presentan en la sección de Apéndice (capítulo 8) Figura 8.a

En la Tabla 3.a se resumen los reactivos utilizados y sus funciones en el proceso de síntesis.

Tabla 3.a *Reactivos utilizados en los procesos de síntesis y sus respectivas funciones principales*

Reactivos	Función
PPG1000	Poliol
IPDI	Diisocianato
DMPA	Funcionalizador de cadena
HEMA	Funcionalizador de cadena
DBTDL	Catalizador
TEA	Neutralizador
EDA	Extensor de cadena
APS	Iniciador
SDS	Emulsificante
PEGMA	Estabilizador estérico
MBA	Entrecruzador

3.2.1.1) Purificación y acondicionamiento de los reactivos utilizados para las polimerizaciones de los monómeros

El proceso de polimerización radicalario es termodinámicamente espontáneo y por tal razón ciertos monómeros están estabilizados con sustancias que capturan radicales libres (agentes estabilizantes o inhibidores de polimerización), a modo de evitar la polimerización durante el transporte y el almacenamiento. Sin embargo, durante la polimerización, la presencia de estos compuestos puede retardar el comienzo de la polimerización y consumir el iniciador. Por tal razón, dichos monómeros deben purificarse antes de ser utilizados.

Para la extracción del agente estabilizante presente en el monómero, se empleó la técnica de cromatografía de adsorción en columna. Esta técnica consiste en separar mezclas de compuestos mediante la elución de dicha mezcla en un sistema bifásico equilibrado, compuesto por una fase móvil líquida y otra fase estacionaria sólida.

Para esto, se empleó una columna vertical de vidrio de 10 mL, con un tapón de algodón en su parte inferior para retener la fase sólida. Para la purificación de HEMA se utilizó alúmina básica activada como adsorbente en forma de polvo marca *Acros organics* con un tamaño de partículas comprendido entre 5 y 200 μm , CAS: 1344-28-1.

Por otro lado, el PPG1000 fue secado y desgasado a 80°C a 1-2mm Hg antes de ser usado. El DMPA fue secado a 100°C por 2 horas y la TEA también fue secada antes de usar.

El resto de los reactivos empleados (IPDI, PEGMA, EDA, SDS, MBA, NIPA y NIPMA) se utilizaron sin tratamiento previo.

3.2.2) Síntesis del poliuretano

3.2.2.1) Síntesis de prepolímero

En un reactor de tres bocas de 500 mL de capacidad provisto de agitador mecánico, termocupla, burbujeo de gases y ampolla de adición con compensación de presión para el agregado de reactivos, se colocaron el PPG1000 junto con DMPA, el cual aporta grupos carboxílicos a la cadena polimérica; para la obtención de los poliuretanos puros. Para una correcta solvatación y solubilización del DMPA en el poliol se colocó primeramente la mitad del PPG1000 requerido, al que se le incorporó el DMPA para posteriormente finalizar el agregado de PPG1000 poco a poco bajo agitación constante. El sistema conteniendo las cantidades necesarias de PPG1000 y DMPA se dejó disolviendo con agitación durante 1 hora antes de la realización de la síntesis para obtener una correcta disolución del DMPA. La temperatura para esta etapa del proceso fue de 80°C.

Transcurridos ese tiempo, se procedió en adicionar un refrigerante al reactor y un tapón donde se conecta una entrada de N₂ para retirar la humedad que se encuentre en el sistema de forma de evitar la reacción del diisocianato con agua y la formación de urea. La mezcla se calentó a 98°C manteniendo agitación continua y burbujeo de nitrógeno durante media hora. Transcurrido ese tiempo,

se ajustó la temperatura a 90°C y se continuó con el agregado de IPDI y DBTDL como catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en esas condiciones durante 2 horas.

Pasado ese lapso, la temperatura del reactor conteniendo el prepolímero poliuretánico obtenido se llevó a 45°C y posteriormente se adicionó gota a gota HEMA disuelto en acetona. El metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) aporta el grupo hidroxilo que reacciona con un grupo -NCO terminal y ocurre por lo tanto la formación de un oligómero uretánico conteniendo dobles enlaces terminales.

El sistema se dejó reaccionar durante 90 minutos y posteriormente se llevó la temperatura a 55°C manteniendo las condiciones hasta obtener el valor esperado de grupos isocianato libres (4,5%) (Pardini y Amalvy 2008).

Luego, se adicionó lentamente TEA en acetona y se dejó reaccionar 1 hora a 60°C y por último se dispersó el contenido del reactor en una solución acuosa de etilendiamina (EDA) que actúa como extensor de cadena y SDS como emulsificante que contribuirá a la estabilidad de la dispersión final. Finalizada la reacción de neutralización se permitió al sistema alcanzar la temperatura ambiente.

Una vez obtenido el prepolímero neutralizado se llevó a cabo la dispersión en agua de este obtenido finalmente la dispersión acuosa de poliuretano con dobles enlaces terminales.

En la siguiente figura se puede ver una representación esquemática de los pasos realizados para la obtención de la dispersión.

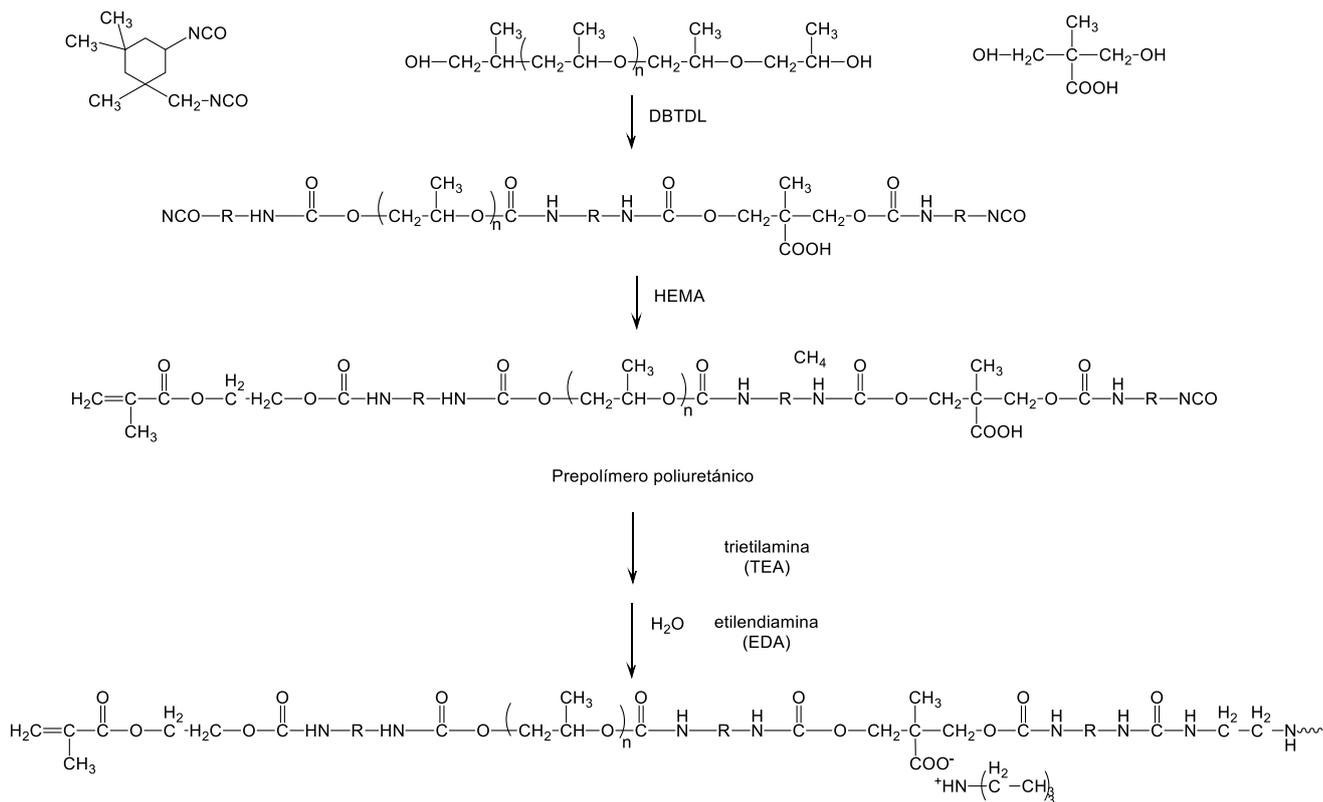
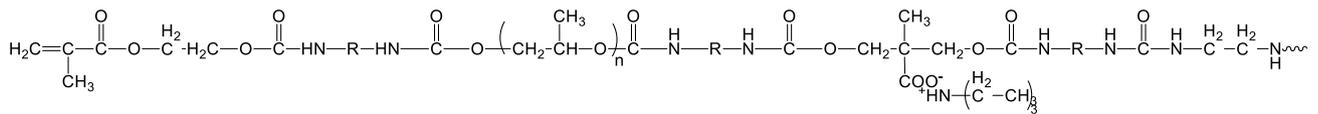


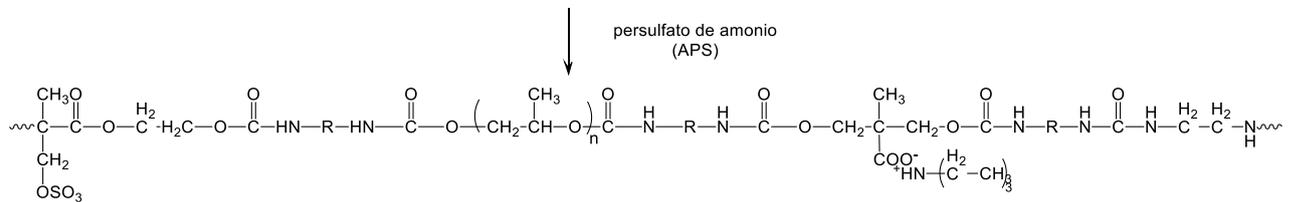
Figura 3.f Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de poliuretano con enlaces doble terminales.

3.2.2.2) Síntesis del poliuretano polimerizado

La dispersión poliuretánica conteniendo grupos vinílicos terminales se sometió posteriormente a una polimerización en dispersión mediante el agregado de APS para obtener una dispersión de poliuretano denominada polimerizada (PU). Dicho proceso se resume en la Figura 3.g. El procedimiento se llevó a cabo, colocando la dispersión de poliuretano en un reactor provisto de agitador mecánico, refrigerante con trampa para gases y sistema para burbujeo de N₂. El sistema se desgasó durante 40 minutos mientras se llevó la temperatura de la mezcla hasta 80°C. Posteriormente se adicionó una solución de APS en agua (0,015% en peso de iniciador respecto del contenido de HEMA), previamente desgasada. El sistema se dejó reaccionar durante dos horas. Concluido el tiempo de reacción la mezcla se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se reservó en frasco de vidrio color caramelo.



Dispersión acuosa de poliuretano con grupos vinílicos terminales



Dispersión acuosa de poliuretano polimerizado

Figura 3.g Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano polimerizado

3.2.3) Síntesis de los homopolímeros derivados de acrilamida

Para la síntesis de los homopolímeros pNIPA y pNIPMA, en un erlenmeyer equipado con un adaptador de dos bocas, un refrigerante, una entrada de N₂, termómetro y una trampa para gases, se colocó la cantidad necesaria de agua y SDS (3% en peso con respecto al polímero final) y se agitó durante 3 horas.

Posteriormente, se adicionó lentamente el derivado de la acrilamida (NIPA y/o NIPMA), el MBA en una cantidad de 1,8% en peso y el PEGMA en una cantidad de 18% en peso, ambos valores con respecto al monómero.

La mezcla de reacción se agitó continuamente durante una hora con un suministro de N₂ para eliminar el oxígeno presente. Luego, se añadió una solución acuosa de persulfato de amonio (APS) en una cantidad de 0,15% en peso con respecto al monómero para comenzar la reacción de polimerización. Posteriormente, el sistema se llevó a 70°C durante 24 horas con agitación y continuando con el pasaje de N₂. Por último, se dejó llevar a temperatura ambiente y se guardó la dispersión en frascos color caramelo.

Las cantidades utilizadas de cada reactivo se muestran en la Tabla 3.b.

Tabla 3.b Cantidades másicas en gramos de reactivos utilizadas en la síntesis de homopolímeros derivados de acrilamida.

	pNIPA	pNIPMA
Agua	44,6300	45,0960
Derivado de acrilamida (NIPA o NIPMA)	4,7119	4,7195
PEGMA	0,8615	0,8740
MBA	0,0872	0,0832
SDS	0,1628	0,1615
APS	0,0071	0,0076

3.2.4) Síntesis de los sistemas híbridos poliuretano/derivados de acrilamida

Los hidrogeles híbridos se prepararon mediante una polimerización radicalaria utilizando también persulfato de amonio (APS) como iniciador. De igual manera que para los homopolímeros, se utilizó un erlenmeyer equipado con un adaptador de dos bocas en el cual está unido un refrigerante, una entrada de N₂ y una trampa de gases (Figura 3.h). Dentro del erlenmeyer se introdujo la dispersión poliuretánica con dobles enlaces terminales, el derivado de acrilamida en las proporciones requeridas (10, 15 o 30% en peso en relación al poliuretano), el MBA en una relación 1,8% en peso, el PEGMA en una cantidad de 18% en peso, ambos con respecto al monómero y SDS en una proporción de 3% en peso con respecto al polímero final y agua necesaria para la obtención de un porcentaje de sólidos final de 10% en peso).

Luego de una hora de agitación con suministro de N₂, se añadió el iniciador en una proporción de 0,15% en peso con respecto al monómero. La temperatura utilizada fue de 70°C la cual se mantuvo por 24 horas. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente la dispersión híbrida y se guardó en frascos color caramelo. Las cantidades utilizadas de los reactivos se encuentran expresadas en la Tabla 3.c.

Tabla 3.c Cantidades en masa expresada en gramos de los reactivos utilizados para la síntesis de híbridos*.

	H7030c	H7030b	H9010b	H9010c	H905b5c	H7015b15c
SDS	0,2915	0,2905	0,2922	0,2934	0,2858	0,2928
PU	23,5141	23,5048	29,1900	29,2012	29,1900	23,5635
PEGMA	0,5336	0,5136	0,1845	0,1734	0,1870	0,5179
NIPA	-	2,8239	0,9460	-	0,4723	1,4103
NIPMA	2,8208	-	-	0,9453	0,4722	1,4273
Bis	0,0513	0,0547	0,0213	0,0221	0,0173	0,0502
Agua	73,2076	74,0095	68,8400	69,2304	69,4000	73,1053
APS	0,0047	0,0045	0,0016	0,0012	0,0016	0,0048

*Ver Tabla 3.d para la nomenclatura utilizada para los sistemas sintetizados.



Figura 3.h Equipo utilizado para la síntesis de las dispersiones poliméricas.

El esquema general de reacción tanto de los homopolímeros como de las dispersiones híbridas se encuentra esquematizado en la Figura 3.i.

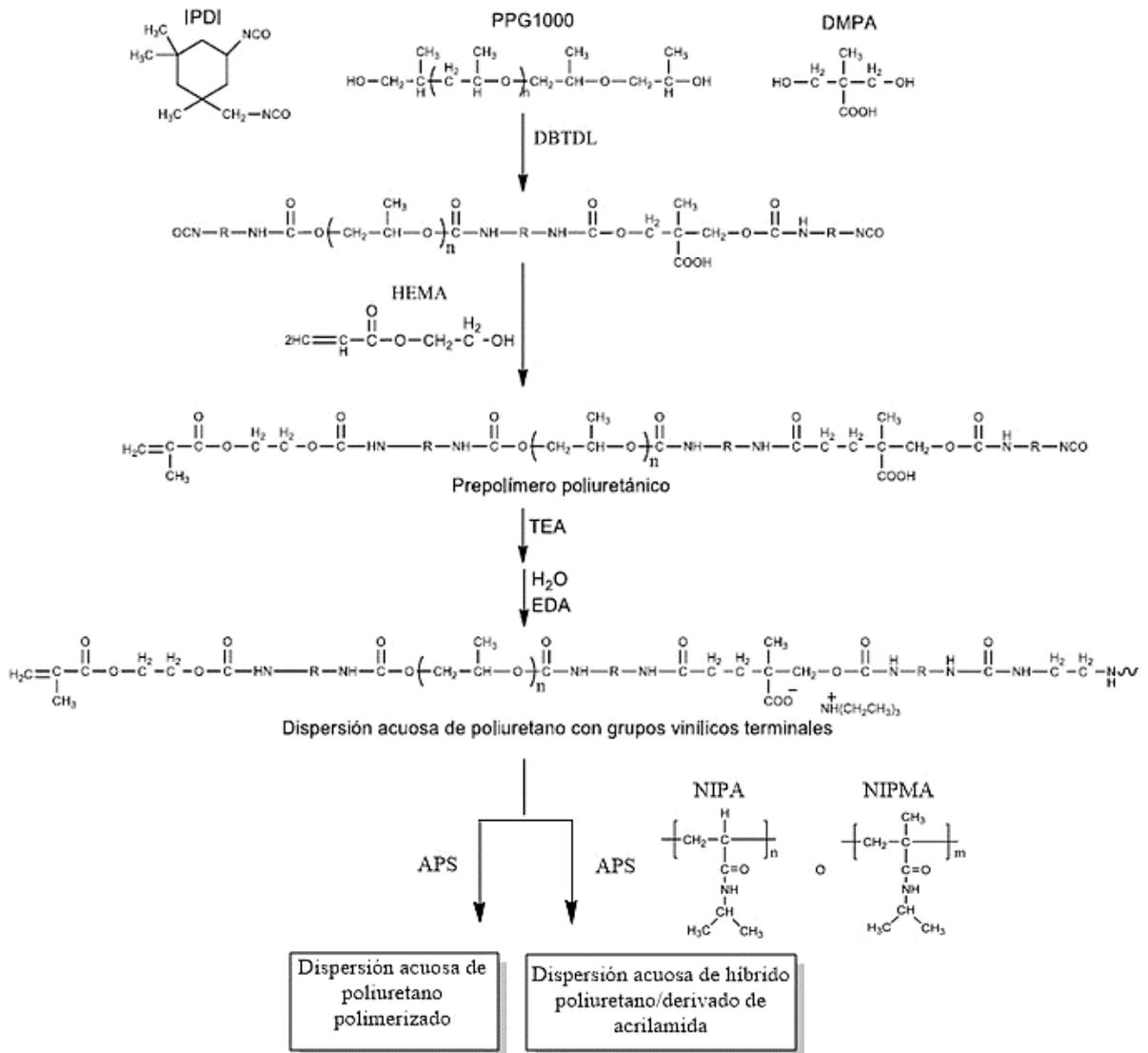


Figura 3.i Esquema de la reacción química involucrada en la síntesis de poliuretano polimerizado e híbridos.

Para la denominación de las muestras se utilizó el prefijo “h” para los híbridos, seguido respectivamente del porcentaje utilizado de poliuretano/derivados de la acrilamida y una letra, siendo “b” para la *N*-isopropilacrilamida y “c” para la *N*-isopropilmetacrilamida. Los nombres de las muestras sintetizadas se encuentran en la Tabla 3.d.

Tabla 3.d Denominación y cantidad porcentual de los sistemas sintetizados

Nombre	Cantidad de poliuretano (%)	Cantidad de NIPA (%)	Cantidad de NIPMA (%)
PU	100	0	0
pNIPA	0	100	0
pNIPMA	0	0	100
H9010b	90	10	0
H9010c	90	0	10
H905b5c	90	5	5
H7030b	70	30	0
H7030c	70	0	30
H7015b15c	70	15	15

3.2.4) Contenido de sólidos

Los sistemas sintetizados se realizaron de tal manera que las dispersiones tengan un porcentaje de 10% de sólidos finales (porción no volátil presente en la dispersión, los cuales formarán una película continua). Para ello, luego de cada síntesis, el contenido de sólidos se determinó gravimétricamente mediante el agregado de aproximadamente 1 gramo de dispersión (m_2) a una cápsula de papel aluminio (m_1), la cual posteriormente se colocó en estufa a 60°C hasta obtener peso constante (m_3). El contenido de sólidos se determinó según la siguiente expresión (Pardini, 2010):

$$\%sólidos = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.a}$$

3.3) Conclusiones

Fue posible sintetizar los sistemas poliméricos PU, pNIPA, pNIPMA y los híbridos de PU/NIPA y PU/NIPMA como, a su vez, los híbridos mixtos en diferentes proporciones mediante polimerización radicalaria emulsión-dispersión con el porcentaje de sólidos deseados.

Las dispersiones de todos los sistemas no presentaron precipitados ni agregados durante el tiempo de trabajo.

3.4) Bibliografía

Bakker, F. (1992). Developments and application properties of acrylic and urethane dispersions. *Polymer Paint Colour Journal* 182: 376-377.

Cao, P., Mangadlao, J., y Advincula, R. C. (2015). Stimuli-Responsive Polymers and their Potential Applications in Oil-Gas Industry. *Polymer Reviews*, 55(4), 706–733.

Chung, Y. C., Bae, J. C., Choi, J. W., y Chun, B. C. (2019). Preparation and characterization of hydrophilic temperature-dependent polyurethane containing the grafted poly (N-isopropylacrylamide). *Polymer Engineering and Science*, 59(8), 1719-1728.

Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1 (J. Brooks and D.H. Welte, eds.), Academic Press, London, 299-335 pp.

Dirk, M. (2007). Blends and hybrids. *European Coating Journal* (5), pp. 156

Ege S. (2000). Polimerización de crecimiento por etapas. *Química Orgánica*, 3 ed., Vol. 2, pp. 1278. Editorial Reverté.

Fundueanu, G., Constantin, M., Bucatariu, S., y Ascenzi, P. (2016). Poly (N-isopropylacrylamide-co-N-isopropylmethacrylamide) Thermo-Responsive Microgels as Self-Regulated Drug Delivery System. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(22), 2525-2533.

Kim, B. K. y Lee, J. C (1995). Modification of waterborne polyurethanes by acrylate incorporations. *Journal of Applied Polymer Science* 58(7): 1117-1124.

Kim, J. Y. y K. D. Suh (1996). Preparation of PEG-modified urethane acrylate emulsion and its emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science* 274(10): 920927.

Kokufuta, M. K., Sato, S., y Kokufuta, E. (2012). LCST behavior of copolymers of N-isopropylacrylamide and N-isopropylmethacrylamide in water. *Colloid and Polymer Science*, 290(16), 1671-1681.

Kukanja, D., Golob, A. Zupančič-Valant y M. Krajnc (2000). The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends. *Journal of Applied Polymer Science* 78(1): 67-80.

Lu, Y., y Ballauff, M. (2011). Thermosensitive core-shell microgels: From colloidal model systems to nanoreactors. *Progress in Polymer Science*, 36(6), 767-792.

McCrary, A. L., y McDaniel, R. R. (2017). Manufacture of polymer coated proppants (U.S. Patent No. 9,562,187). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

McDaniel, R. (2011). Coated and Cured Proppants (Patent No. US9040467B2). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

McDaniel, R. (2014). Dual Function Proppants (Patent No. US8763700B2US). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Oertel, G. (2nd ed.). (1993). *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Material, Applications, Properties*. Hanser Publisher.

Pardini, F. M. (2010). Síntesis y caracterización de una matriz polimérica para la liberación controlada de principios activos (Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata).

Pardini, O. R. y J. I. Amalvy (2008). FTIR, ¹H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids. *Journal of Applied Polymer Science* 107(2): 1207-1214.

Park, C. W., Cho, S. M., y Kim, B. K. (2006). Synthesis and properties of thermosensitive polyurethane-b-poly(*N*-isopropylacrylamide). *Reactive and Functional Polymers*, 66(6), 585-591.

Pereira, I. H. L., E. Ayres, P. S. Patrício, A. M. Góes, V. S. Gomide, E. P. Junior y R. L. Oréfice (2010). Photopolymerizable and injectable polyurethanes for biomedical applications: Synthesis and biocompatibility. *Acta Biomaterialia* 6(8):3056-3066.

Peruzzo, P. J. (2009). Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales (Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata).

Reufer, M., Diaz-Leyva, P., Lynch, I., y Scheffold, F. (2009). Temperature-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel particles: A light scattering study. *The European Physical Journal E*, 28(2), 165-171.

Sánchez-Adsuar, M. S. (1996). Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos: aplicación a la formulación de adhesivos (Tesis doctoral, Universidad de Alicante).

Su, G., Zhou, T., Liu, X., y Ma, Y. (2017). Micro-dynamics mechanism of the phase transition behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels revealed by two-dimensional correlation spectroscopy. *Polymer Chemistry*, 8(5), 865-878.

Sycher, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (2nd ed., 2 Vol.). CRC Press.

Thomas, A. (2008). Polyurethane dispersions and polyurethane/acrylic hybrid dispersions for coating and printing applications. *Surface Coatings Australia*: 16-24.

Urošević, M. Z., Nikolić, L. B., Ilić-Stojanović, S. S., Nikolić, V. D., Petrović, S. M., y Zdravković, A. S. (2018). Hydrogels based on *N*-isopropylmethacrylamide and *N*-isopropylacrylamide. *Advanced Technologies*, 7(1), 79-91.

Varga, I., Gilányi, T., Mészáros, R., Filipcsei, G., y Zrinyi, M. (2001). Effect of cross-link density on the internal structure of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(38), 9071-9076.

Capítulo 4

Caracterización de los sistemas poliméricos

4) Caracterización de los sistemas poliméricos

Para evaluar la potencial aplicación de estos sistemas en agentes de sostén debemos conocer las propiedades fisicoquímicas de estos materiales mediante la caracterización de los mismos. En esta sección se realizará la caracterización general de los polímeros sintetizados empleando diferentes técnicas y observando su comportamiento. En principio se analizarán las propiedades espectroscópicas de los sistemas mediante técnicas de espectroscopia UV-Visible y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). También se analizarán las propiedades térmicas determinando las transiciones vítreas de los sistemas, como éstas se modifican en los sistemas híbridos y la estabilidad térmica empleando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC) y análisis termogravimétrico (TGA) respectivamente. En estos casos se usarán películas obtenidas de las dispersiones mediante evaporación del agua.

Por otro lado, también se estudiarán propiedades como el grado de hinchamiento o hidratación y la dinámica de hinchamiento de las películas obtenidas por medio de gravimetría. A su vez, debido a que son polímeros responsivos, se debe caracterizar su estabilidad ante diferentes factores a los que puedan encontrarse expuestos como la fuerza iónica, la temperatura y el pH del medio. Estas propiedades serán analizadas mediante la utilización de dispersión dinámica de luz (DLS) para determinar el tamaño de las partículas y su estabilidad coloidal mediante la determinación del potencial zeta. Además, el colapso o encogimiento de las partículas ante la presencia de iones de diferente carga, se estudiará mediante espectroscopia UV-Visible.

4.1) Caracterización espectroscópica

En esta sección se discutirá la caracterización espectral de los sistemas poliméricos en forma de películas, empleando espectroscopias FTIR y UV-visible.

4.1.1) Introducción

Cuando un material ya sea un sólido, un líquido o un gas es irradiado con una radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas del material, que como consecuencia pasan de un estado de más baja energía o fundamental ψ_0 a un estado de mayor energía o excitado ψ_1 .

Para que se produzca esta absorción, la energía de los fotones excitantes $h\nu$ debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y algún estado excitado del material. Es decir:

$$\Delta E = E(\psi_1 - \psi_0) = h\nu \quad \text{Ecuación 4.a}$$

Por lo tanto, en un haz policromático, solo parte de la radiación es absorbida, y el resto, es transmitida. Esta absorción, en las distintas regiones del espectro electromagnético, produce diferentes transiciones energéticas.

Dado que parte de la energía $h\nu$ de una frecuencia determinada se absorbe, la intensidad de la radiación incidente disminuye, lo que es útil a efectos prácticos para la identificación o cuantificación de compuestos (Faraldos y Goberna, 2021).

4.1.1.1) Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas (Günzler, 2002):

- IR cercano: 12800-4000 cm^{-1}
- IR medio: 4000-400 cm^{-1}
- IR lejano: 400-10 cm^{-1}

Siendo en el IR medio (MIR) donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja son de simple haz y están equipados con sistema de análisis que utilizan la transformada de Fourier. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia (Serrano Martinez, 2012).

En particular, la espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) posee una excelente selectividad molecular, así como una fuerte absorptividad. Sus principales desventajas, por otro lado, están relacionadas con esa sensibilidad extremadamente alta que obliga a utilizar cantidades mínimas de muestra, y a que en general se requiere alguna preparación de muestra. Para mediciones por transmisión se suelen usar el método de la pastilla de bromuro de potasio, el método de pasta con Nujol o Halocarbon para muestras sólidas y celdas selladas en el caso de líquidos. Para mediciones por reflexión se usan los métodos de reflectancia difusa (DRS) y de reflectancia total atenuada (ATR). Con pocas excepciones, la muestra debe estar en contacto directo con el instrumento, y con los métodos de reflectancia sólo se investigan unos pocos micrones del material

desde la superficie, por lo cual es imposible la medición a través del contenedor de la muestra (Serrano Martinez, 2012)

4.1.1.1.1) Reflexión Total Atenuada

La espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR) utiliza el fenómeno de la reflexión interna (Figura 4.a). Un haz de radiación que entra en un cristal experimenta una reflexión interna total cuando el ángulo de incidencia en la interfaz entre la muestra y el cristal es mayor que el ángulo crítico, donde este último es una función de los índices de refracción de las dos superficies. El rayo penetra una fracción de una longitud de onda más allá de la superficie reflectante y cuando un material que absorbe selectivamente la radiación está en estrecho contacto con la superficie reflectante, el haz pierde energía en las longitudes de onda donde el material absorbe. El resultante de la radiación atenuada se mide y representa gráficamente en función de la longitud de onda por el espectrómetro y da lugar a las características espectrales de absorción de la muestra.

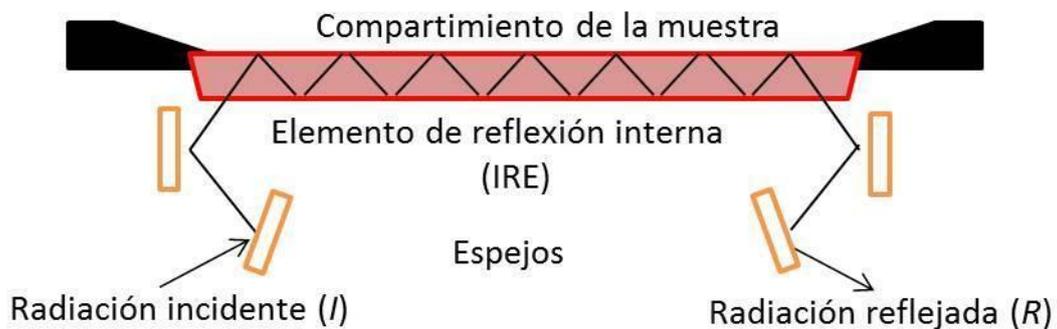


Figura 4.a Esquema representativo de la espectroscopia de reflectancia total atenuada múltiple (ATR).

La profundidad de penetración en la espectroscopia ATR es una función de la longitud de onda, λ , el índice de refracción del cristal, n_2 , y el ángulo incidente de la radiación, θ . La profundidad de penetración, d_p , para un medio no absorbente viene dada por la siguiente expresión (Cortez, 2020):

$$dp = \left(\frac{\lambda}{n_1}\right) / \{2\pi[\sin\theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2]^{1/2}\} \quad \text{Ecuación 4.b}$$

Debido a la simplicidad de la espectroscopia con modo ATR, la obtención de espectros de buena resolución sin la realización de un pretratamiento e independiente del estado físico de las muestras, se optó por utilizar esta metodología para el estudio y la realización de los espectros infrarrojos de los sistemas desarrollados. En todas las muestras se utilizó FTIR en modo ATR con mono reflexión sin corrección por la no incidencia normal de la radiación (corrección ATR).

4.1.1.2) Espectroscopia UV/Visible

En la espectroscopia UV-Visible de líquidos o soluciones líquidas se utiliza una cubeta soporte construida con materiales adecuados. Cuando la radiación electromagnética incide se dan los fenómenos ilustrados en la Figura 4.b.

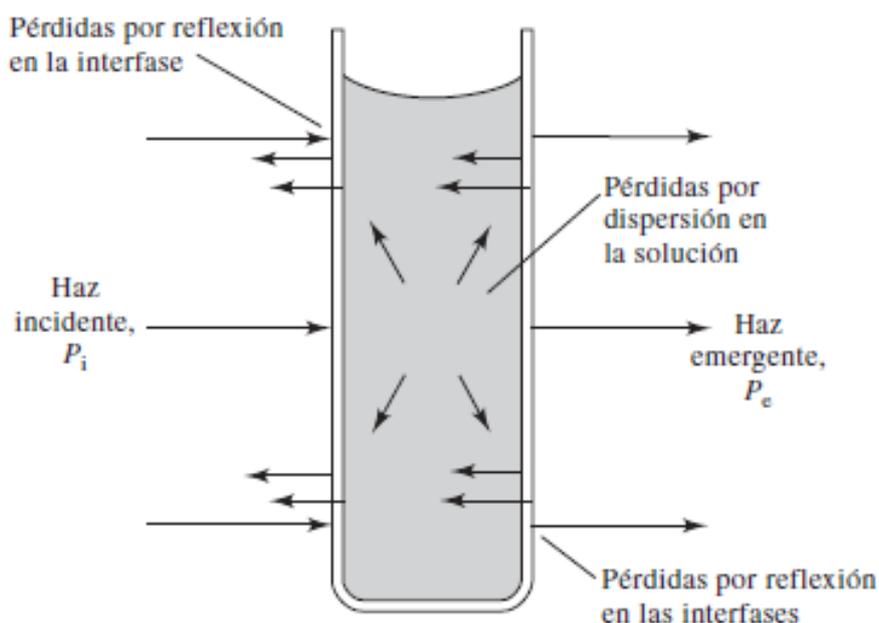


Figura 4.b Esquema de los procesos que se presentan en una cubeta y la radiación electromagnética.

Entonces, la transmitancia y absorbancia experimentales que se aproximan de manera notable a la transmitancia y absorbancia verdaderas se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$T = \frac{P_{\text{solución}}}{P_{\text{solvente}}} \approx \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 4.c}$$

$$A = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solución}}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Ecuación 4.d}$$

Siendo P_0 y P la potencia incidente y la potencia transmitida de la radiación respectivamente (Skoog, 2008).

4.1.2) Parte experimental

4.1.2.1) Espectroscopia FTIR en modo ATR

Se realizaron los espectros infrarrojos de todas las muestras mediante el uso de un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 en conjunto con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) con mono reflexión. Para eso se prepararon películas por deposición (“*casting*”) de las dispersiones acuosas sobre un molde plástico circular previamente nivelado y por posterior evaporación del agua a temperatura ambiente, obteniéndose películas con un espesor de $240 \pm 90 \mu\text{m}$. Los espesores se obtuvieron midiendo con un espesímetro en cinco zonas diferentes de cada película. Luego se cortaron en piezas circulares de 22 mm de diámetro empleando un sacabocados. El rango de medición fue de 4000 a 400 cm^{-1} y el número de barridos usado fue 128.

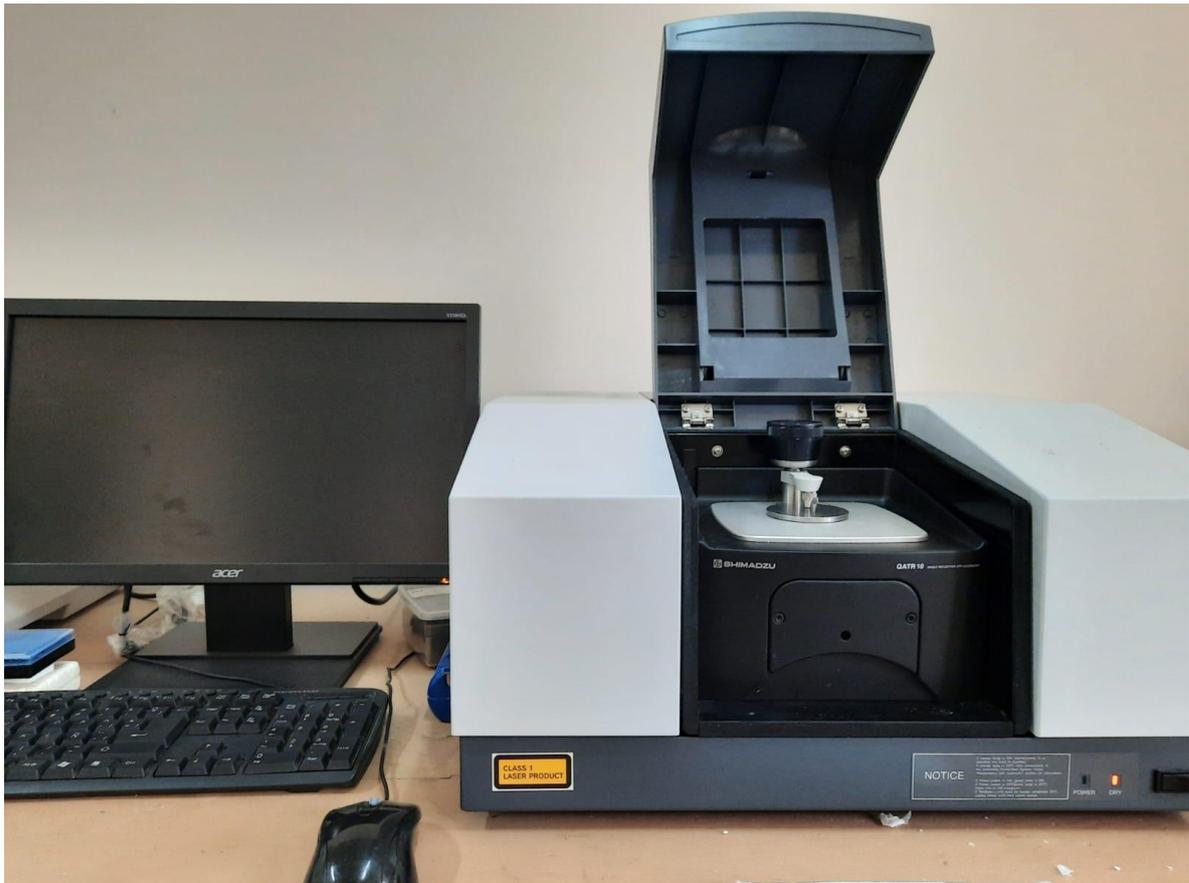


Figura 4.c Equipo de espectroscopia FTIR Shimadzu IR Affinity-1 con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) (CITEMA).

4.1.2.2) Espectroscopia UV/Visible

Se utilizó un espectrómetro UV-Visible UV-1800 Shimadzu del tipo de doble haz compuesto por una lámpara de deuterio y una de tungsteno con un rango de medición de longitud de onda entre 190 y 1100 nm y un detector fotomultiplicador de silicio. Para dicha medición se colocaron las dispersiones en una cubeta plana, donde se dejó evaporar el agua a temperatura ambiente (48 horas a 25°C) formando una película de la muestra con un espesor de 125 μm



Figura 4.d Equipo de espectroscopia UV-Vis UV-1800 Shimadzu (CITEMA).

4.1.3) Resultados y discusión

4.1.3.1) Espectroscopia FTIR en modo ATR

En esta sección se discutirán los espectros FTIR obtenidos para el PU y para los sistemas híbridos de PU/NIPA, PU/NIPMA y sus híbridos. Se comenzará analizando el sistema PU, dado que es el polímero base común a todos los sistemas y que además se utilizará como referencia. Luego se analizarán los espectros de los homopolímeros derivados de acrilamida que conforman cada uno de los sistemas, asignando las bandas características más relevantes para luego continuar discutiendo los espectros obtenidos correspondientes al sistema híbrido en cuestión. En este caso se dará especial atención en las posibles interacciones entre sus componentes y las variaciones espectrales que se producen al combinar los monómeros. También se analizarán los cambios

espectrales que se producen al variar el contenido del monómero derivado de acrilamida.

4.1.4.1.1) Sistema PU

El espectro infrarrojo del sistema PU sintetizado se muestra a continuación en la Figura 4.e

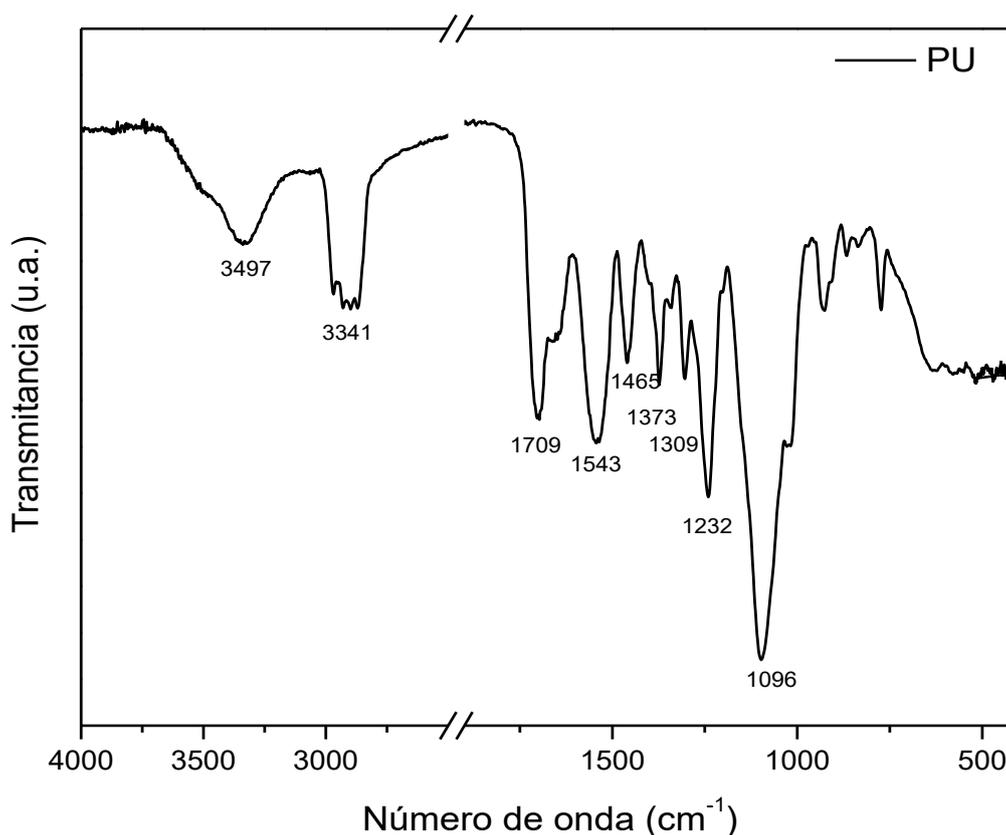


Figura 4.e Espectro FTIR-ATR de homopolímero sintetizado desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.

El espectro de PU puro presenta las bandas típicas correspondientes a los segmentos duros (HS), donde la absorción a 3341 cm^{-1} corresponde a la vibración del estiramiento N-H que interacciona con otros grupos funcionales, mientras que la vibración de estiramiento N-H libre de interacciones aparece como un hombro a aproximadamente 3497 cm^{-1} . La absorción a 1543 cm^{-1} se asigna a una banda de combinación entre la del estiramiento C-N y la de flexión N-H, correspondiente a la banda amida II. Una banda ancha a 1709 cm^{-1} se

asigna al estiramiento de C=O libre y de C=O H-enlazado (principal contribución de los grupos uretano) (Pardini y Amalvy, 2014).

Otras de las bandas principales que se pueden observar son la banda centrada a 1309 cm^{-1} (combinación entre la flexión NH y el estiramiento C-N), la de absorción a 1232 cm^{-1} (combinación entre la flexión NH y el estiramiento C-N, banda amida IV), y una banda a 1096 cm^{-1} que se asigna a la vibración de estiramiento del CO-C del polipropilenglicol. También se pueden apreciar las bandas correspondientes a los segmentos blandos (SS), asignadas principalmente a los grupos C-H: a 1373 cm^{-1} (flexión de los grupos metilo), a 1465 cm^{-1} (flexión antisimétrica del metilo y “*scissoring*” del metileno) (Irusta y Fernández - Berridi 1999) (Shah, Farooqi, Naeem y Siddiq, 2013).

Tabla 4.a Asignación de bandas características del sistema poliuretánico.

Número de ondas (cm^{-1})	Asignación
3341	Estiramiento N-H
3497	Estiramiento N-H libre
1709	estiramiento de C=O libre y de C=O H-enlazado
1543	estiramiento C-N y la de flexión N-H
1465	flexión antisimétrica del metilo y “ <i>scissoring</i> ” del metileno
1373	flexión de los grupos metilo
1309	combinación entre la flexión NH y el estiramiento C-N
1232	combinación entre la flexión NH y el estiramiento C-N, banda amida IV
1096	estiramiento del CO-C

4.1.3.1.2) Sistemas pNIPAy pNIPMA

Los espectros infrarrojos de los homopolímeros pNIPA y pNIPMA se muestran a continuación en las Figuras 4.f y 4.g respectivamente.

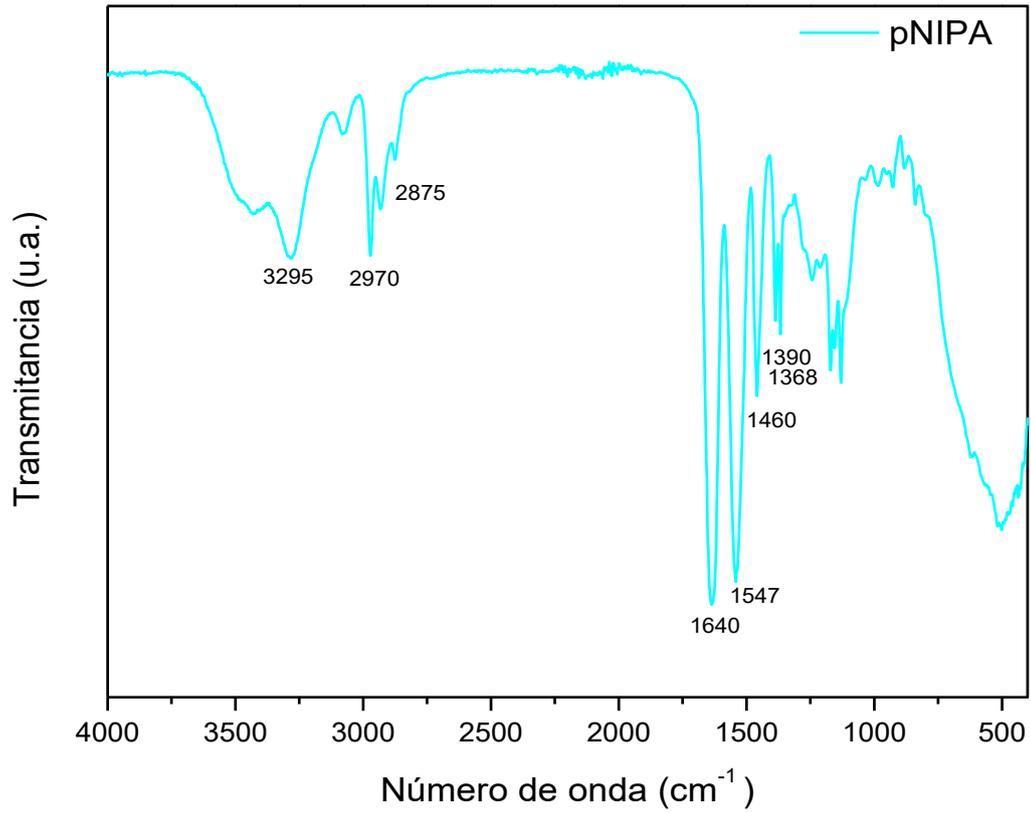


Figura 4.f Espectro FTIR-ATR del homopolímero de *N*-isopropil acrilamida (pNIPA) desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.

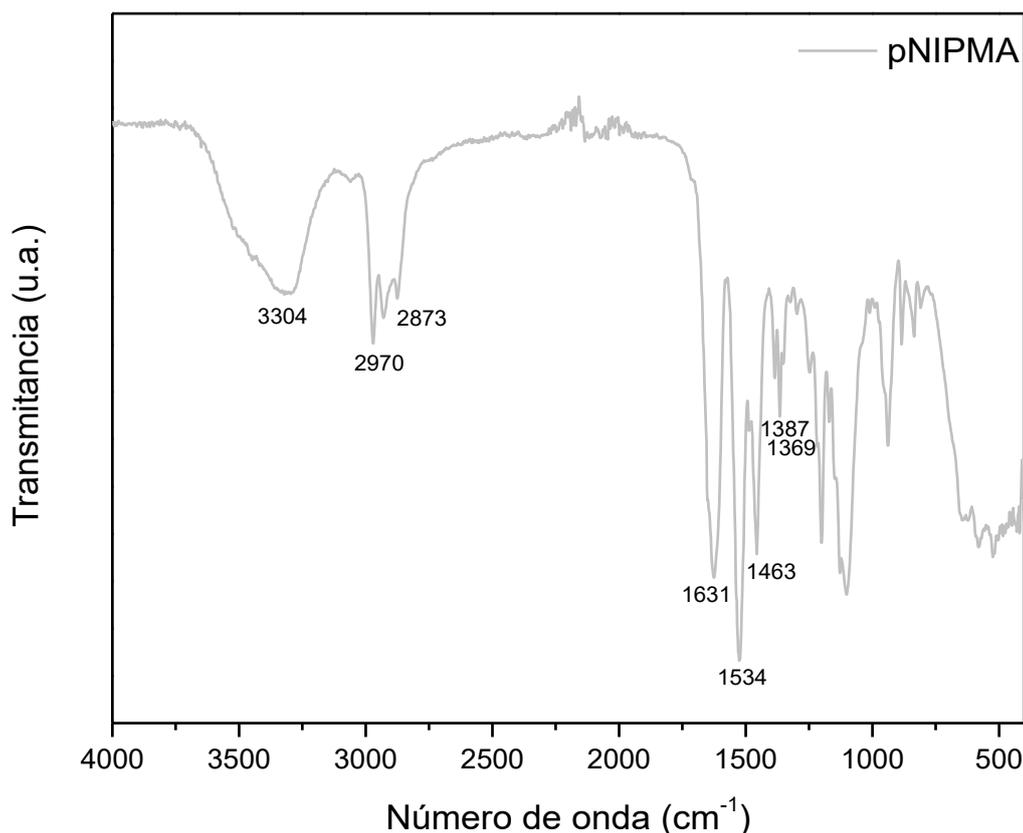


Figura 4.g Espectro FTIR-ATR del homopolímero de *N*-isopropilmetacrilamida (pNIPMA) desde 4000 a 400 cm^{-1} sin corrección ATR.

En los homopolímeros de los derivados de la acrilamida se pueden observar las bandas a: 3304 cm^{-1} para pNIPMA y 3295 cm^{-1} para pNIPA correspondientes al estiramiento N-H, 1640 cm^{-1} para pNIPA y 1631 cm^{-1} para pNIPMA debido al C=O del grupo amida y 1547 cm^{-1} y 1534 cm^{-1} para pNIPA y pNIPMA respectivamente correspondiente al C-N. A 2970 cm^{-1} se aprecia un pico debido al estiramiento asimétrico C-H, 2875 cm^{-1} para pNIPA y 2873 cm^{-1} para pNIPMA correspondiente al estiramiento simétrico C-H. Por otro lado, a 1547 cm^{-1} a la flexión del N-H, a 1368 cm^{-1} (pNIPA) y 1369 cm^{-1} (pNIPMA) al estiramiento C-N. Por último, los picos correspondientes a la vibración de flexión de los grupos –CH₂- y –CH₃ respectivamente se encuentran a 1460 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} para pNIPA, y 1463 cm^{-1} y 1387 cm^{-1} para pNIPMA (Shah y Farooqi, 2013) (Hu y Liu, 2006).

Tabla 4.b Asignación de bandas características de los homopolímeros derivados de la acrilamida.

Número de ondas (cm ⁻¹)		Asignación
pNIPA	pNIPMA	
3295	3304	estiramiento N-H
2970	2970	estiramiento asimétrico C-H
2875	2873	estiramiento simétrico C-H
1640	1631	C=O del grupo amida; N-C=O
1547	1534	C-N; flexión del N-H
1460	1463	vibración de flexión del -CH ₂ -
1390	1387	vibración de flexión del -CH ₃
1368	1369	estiramiento C-N

4.1.3.1.3) Sistemas Híbridos

Como puede apreciarse en la Figura 4.h, en los sistemas híbridos se observa un cambio progresivo en la intensidad de las bandas con el aumento del contenido del derivado de acrilamida. Si bien estos presentan la contribución de las bandas de los componentes poliuretánico y derivados de la acrilamida puros, en adición se observan corrimientos en la región de vibración de estiramiento de C=O y de la banda de estiramiento NH al incrementar la proporción del componente derivado de la acrilamida. Se puede observar un corrimiento a números de ondas más bajos en las bandas de estiramiento NH (de 3341 cm⁻¹ a ~3300 cm⁻¹), a medida que se incrementa el contenido del monómero derivado de acrilamida. Este comportamiento se debe a la ruptura de las interacciones de puente de hidrógeno. La presencia de las diferentes cantidades del derivado de la acrilamida produce un cambio en las interacciones de este tipo. Se observa que a bajas proporciones del monómero derivado de acrilamida (10% en peso) no llega a apreciarse con claridad la modificación de dicha interacción, pero, al incrementar la proporción, se produce un corrimiento del máximo de absorción de la banda NH hacia menores números de ondas, característico de la vibración de estiramiento del NH libre. Además, se observan cambios en la forma de la banda que no pueden ser interpretados como una simple contribución del componente derivado de acrilamida. Por lo tanto, la presencia del o de los

monómeros derivados de acrilamida cambia la interacción que se produce mediante puentes de hidrógeno, que estaba presente en el material poliuretánico puro, lo cual indica que existe una interacción entre los componentes en el material híbrido (Peruzzo, Anbinder y col. 2010).

Por otra parte, en la región del C=O, el espectro muestra que el máximo de dicha banda se corre ligeramente a menores números de ondas a medida que se incrementa la proporción de NIPA y NIPMA. El desplazamiento se produce hacia la posición que ocupa esta banda en el pNIPA y pNIPMA (1640 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} respectivamente), sugiriendo que este corrimiento está asociado a la contribución de la banda C=O como consecuencia del cambio gradual de la composición del material híbrido.

Por otro lado, las bandas de 1232 cm^{-1} y 1096 cm^{-1} se ven disminuidas en intensidad con el agregado del derivado de acrilamida debido a que tanto el NIPA como el NIPMA no poseen absorción a dicho número de ondas.

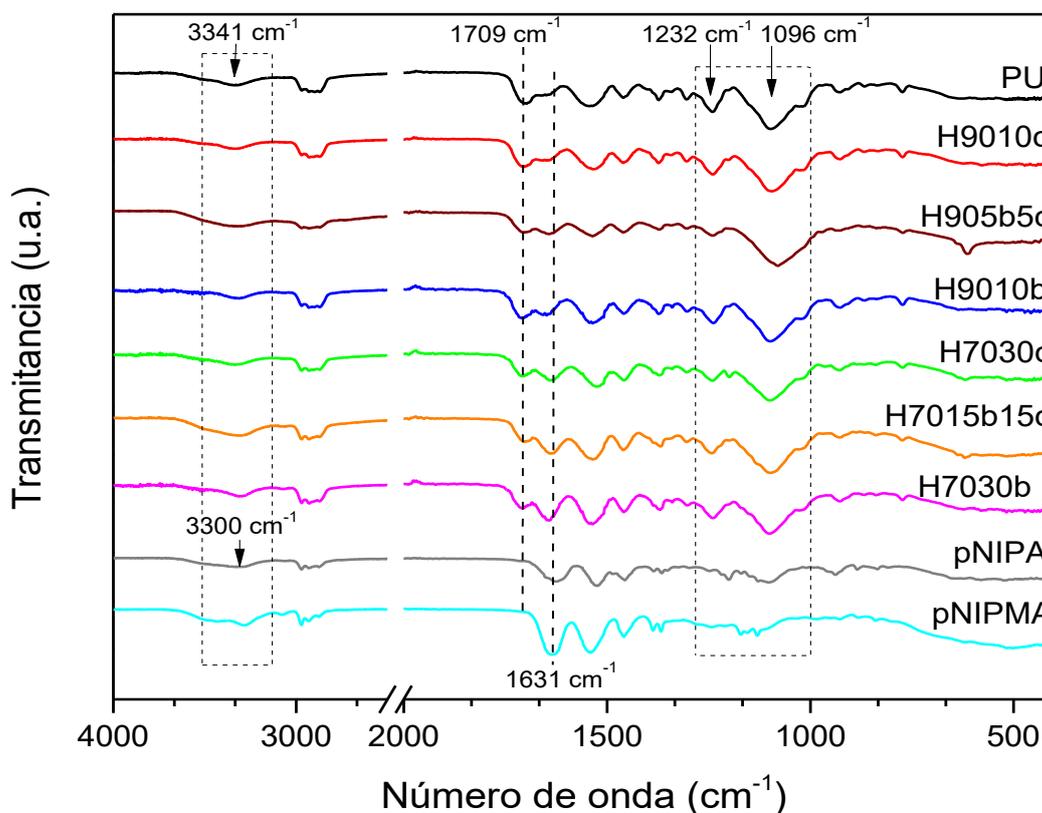


Figura 4.h Espectros FTIR-ATR sin corrección ATR mostrando los corrimientos de las bandas características con el agregado de derivado de acrilamida.

En conclusión, los cambios observados en los espectros híbridos PU/derivado de acrilamida se atribuyen a la ruptura de los enlaces puente de hidrógeno del PU y a la formación de nuevos enlaces de hidrógeno, en este caso, con los derivados de la acrilamida (Peruzzo, Anbinder y col. 2010). Estos cambios indican por lo tanto que hay presentes interacciones entre las cadenas poliméricas del NIPA, NIPMA y PU.

4.1.3.2) Espectroscopia UV-Visible

La banda de absorción del grupo carbonilo en el espectro UV-Visible es sensible al entorno químico por lo que sus características permiten obtener información sobre el entorno existente en la red polimérica. La introducción de un monómero en diferentes proporciones puede inducir cambios en la red y por ende en la simetría del grupo carbonilo. Para evaluar este aspecto, a continuación, se presentan y discuten los espectros UV-Visible de los sistemas híbridos con mayor cantidad del derivado de acrilamida, el PU y de los homopolímeros (pNIPA y pNIPA). Para comparar los espectros, los mismos han sido normalizados por el espesor de la película.

4.1.3.2.1) Estudio de grupos funcionales

Para estudiar la presencia de interacciones que involucran al grupo carbonilo, se realizó un barrido de longitud de onda desde 190 nm a 240 nm y normalizando las curvas por el espesor de las películas.

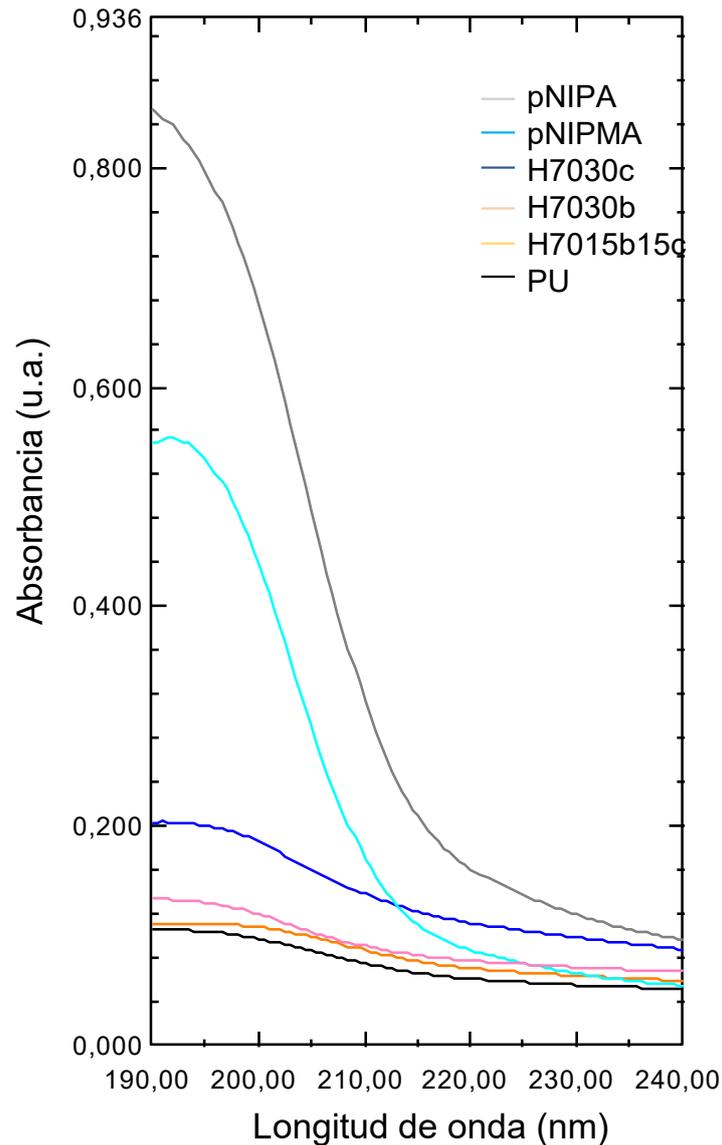


Figura 4.i Variación de la absorbanza normalizada a diferentes longitudes de onda de los homopolímeros y los híbridos con mayor cantidad del componente derivado de la acrilamida.

En la región del UV, comprendida entre los 190 nm y 240 nm se pueden apreciar modificaciones interesantes cuando la composición de derivado de acrilamida se incrementa observándose un aumento de la intensidad de absorción a medida que la proporción de derivado de acrilamida aumenta.

Los grupos insaturados con heteroátomos como el grupo carbonilo, presentan bandas débiles en la región del UV cercano (190 - 400 nm) debido a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Como se puede ver en la figura 4.i, al hacer un barrido en longitudes de

ondas, en la zona de 190 nm aparece una banda debido a la presencia de los grupos carbonilos (C=O) (Ruiz Blanco y Rodríguez Aguilera, 2013). El corrimiento de la banda del carbonilo en UV no puede apreciarse debido a la menor resolución en esta técnica espectroscópica en comparación con FTIR y se encuentran fuera del rango de medición del equipo.

4.1.4) Conclusiones

Tanto en el PU como en los homopolímeros pNIPA y pNIPA fue posible asignar las bandas observadas en los espectros FTIR correspondientes a los grupos característicos y otras resultantes de las interacciones intermoleculares.

En los híbridos se pudo determinar, a partir de la espectroscopia infrarroja, la interacción entre las diferentes partes de la cadena a partir del corrimiento de bandas características. Dichos corrimientos siguieron un cambio progresivo a medida que se incrementó el contenido del derivado de acrilamida.

Los espectros UV-Visible mostraron un aumento de la intensidad de absorción en la región comprendida entre los 190 - 300 nm a medida que se incorporaba el derivado de la acrilamida. Este incremento es consecuencia del aporte de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonílicos pertenecientes a la fracción del componente derivado de acrilamida. Sin embargo, no se pudo observar un corrimiento u otro detalle de la banda espectral, como el observado por FTIR, debido a las limitaciones de la técnica y del equipo utilizado.

4.2) Propiedades térmicas

El análisis del efecto de la temperatura sobre la estructura y morfología de los polímeros es complejo y de una importancia fundamental en las propiedades físicas y químicas de estos. En esta sección se estudian las propiedades térmicas de los polímeros, como son las temperaturas de transición vítrea (T_g), de fusión y degradación, a fin de caracterizar el comportamiento frente a la temperatura de los sistemas poliméricos en el estado sólido.

Para el análisis de las transiciones térmicas, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC), y para el análisis de la estabilidad térmica y determinación de las temperaturas de descomposición se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA).

4.2.1) Introducción

4.2.1.1) Calorimetría Diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC)

Las técnicas de calorimetría diferencial de barrido permiten estudiar el comportamiento térmico de los materiales, y en particular la técnica modulada permite la separación de los fenómenos reversibles y cinéticos (no reversibles) facilitando la interpretación y la determinación de las temperaturas de transición, en particular la transición vítrea en los sistemas poliméricos (Pardini, 2016).

Este es el método de análisis térmico más usado, sobre todo por su rapidez, sencillez y disponibilidad. En la calorimetría de barrido diferencial el equipo mide el flujo de calor de la muestra a estudiar, ubicada en una cápsula metálica cerrada, en comparación con el flujo de calor que alimenta a una cápsula de referencia. Mediante el uso de termocuplas y de calentadores individuales se eleva la temperatura a una velocidad especificada, por ejemplo, $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o bien, se mantiene a una temperatura determinada. La diferencia de calor entregado a la cápsula de la muestra con respecto a la cápsula de referencia se asocia a transiciones endotérmicas o exotérmicas, por lo que necesitará más (o menos) calor que la referencia para mantener las temperaturas iguales (Dean, 1995) (Skoog, 1998).

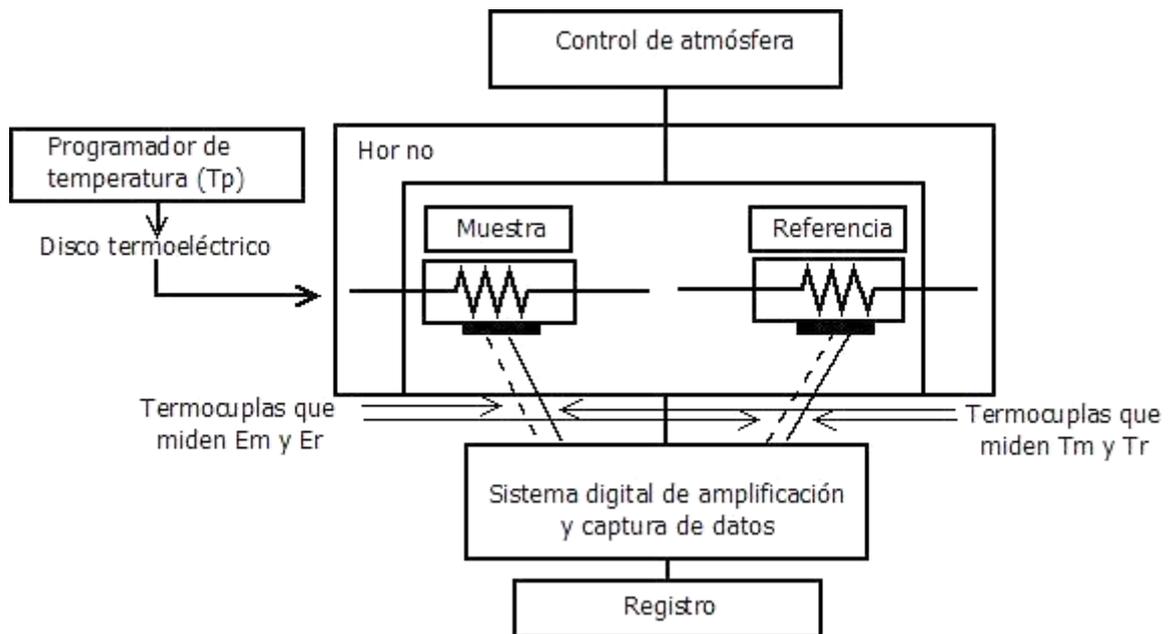


Figura 4.j Esquema general típico de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias. La diferencia de energía ($\Delta E = E_M - E_R$) requerida para mantener los dos pocillos a la misma temperatura, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_P , T_M o T_R), en el caso de experiencias dinámicas, o en función del tiempo a temperatura constante, en el caso de experiencias isotérmicas.

4.2.1.1.1) Temperatura de transición vítrea (T_g)

Los polímeros pueden presentarse en diferentes estados en función de la temperatura y de la historia térmica experimentada. Por debajo de una temperatura de transición característica denominada temperatura de transición vítrea (T_g), los materiales poliméricos sufren un marcado cambio de las propiedades asociado con el virtual cese del movimiento molecular a escala local (Seymour, 1995). Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica. Por debajo de sus temperaturas vítreas, los polímeros tienen muchas propiedades asociadas con los vidrios

inorgánicos ordinarios como la dureza, rigidez, fragilidad y transparencia (Puértolas, 2016).

Estas propiedades sugieren que no hay disponible energía térmica para permitir que segmentos de la cadena se muevan como un todo; los movimientos de los átomos individuales quedan restringidos a pequeñas zonas alrededor de sus posiciones de equilibrio; la estructura resiste la deformación y es rígida y quebradiza. En cambio, a medida que la temperatura se acerca a la T_g se hace disponible (en un intervalo relativamente estrecho de temperatura) suficiente energía térmica para permitir movimientos moleculares mayores, que implican el comienzo del movimiento tipo-líquido de segmentos mucho más largos de las moléculas que requieren más volumen libre que los desplazamientos de corto alcance de los átomos en el estado vítreo (Billmeyer, 1975). En una escala macroscópica el material retiene propiedades de un sólido, pero son posibles grandes deformaciones, a escala microscópica se comporta en cierto sentido como un líquido (Benavente, 1997).

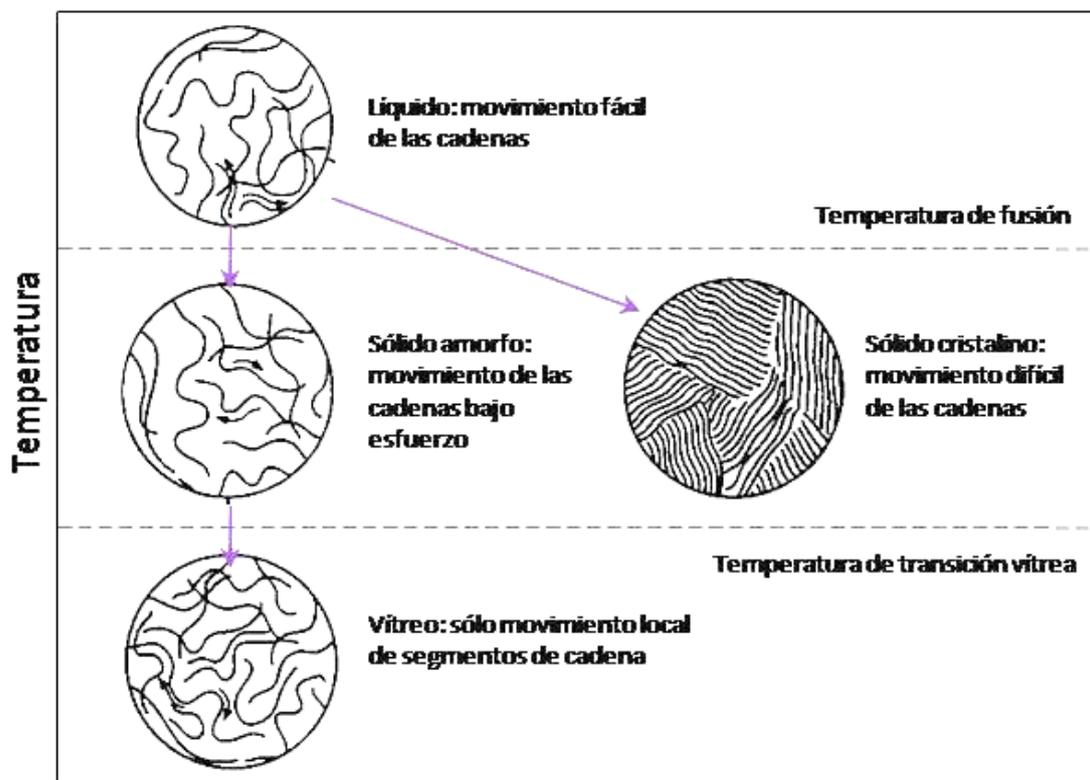


Figura 4.k Representación del estado de las cadenas poliméricas a diferentes temperaturas. Extraído de Askeland, 2016.

Existen diferentes técnicas experimentales para determinar el valor de la T_g , como por ejemplo la dilatometría, el análisis termomecánico (TMA), el análisis dieléctrico (DEA), el análisis mecánico dinámico (DMA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el Test de Compresión Termo Mecánico (TMCT), el Test de Transición de Fase (PTA) y mediante cambios en el índice de refracción (Privalko y Korskanov 1999) (Bilyeu, Brostow y col. 2001) (Soares y col. 2001) (Menard y Menard 2002) (Plattner y col., 2001).

La técnica más ampliamente utilizada por su accesibilidad y sencillez es DSC. El análisis DSC permite identificar transiciones tanto de primer como segundo orden. En las primeras se detecta un cambio de fase, picos endotérmicos bien definidos y se identifican con una fusión, picos endotérmicos poco definidos relacionados con reacciones de descomposición, disociación o evaporaciones, picos exotérmicos causados por un cambio de fase cristalina y picos exotérmicos ocasionados por reacciones químicas. Otras posibilidades entre las muchas que aporta esta técnica son las siguientes: determinación de la entalpía de un proceso, determinación de la pureza de distintos compuestos, estabilidad a la oxidación, grado de cristalinidad de polímeros semicristalinos, temperatura de transición vítrea, cinéticas de reacción, procesos de envejecimiento, compatibilidad entre polímeros, etc (López-Beceiro, 2011).

Una variante de esta técnica es la calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC o MDSC). Esta técnica consiste en aplicar, sobre un programa de calentamiento lineal típico de un DSC, una perturbación sinusoidal donde la temperatura oscila alrededor de una temperatura promedio, sin segmentos de enfriamiento, y se incrementa con los cambios en la rampa de velocidad. Esto conlleva la introducción simultánea en un mismo ensayo de dos escalas de tiempo diferentes: una escala de largo plazo correspondiente a la velocidad de calentamiento “subyacente” y otra de corto plazo correspondiente con el periodo de la modulación (Kraftmakher, 2004).

En este caso el flujo de calor total es equivalente al obtenido con el DSC. Sin embargo, la ventaja que presenta el MDSC es que la modulación de la temperatura permite separar el flujo de calor total en: el flujo de calor reversible, y el flujo de calor no-reversible. El primer caso, es el flujo de calor correspondiente a los procesos que son reversibles durante el calentamiento

modulado. Estos procesos se deben a las transiciones térmicas capaces de responder directamente a los cambios generados durante la rampa de calentamiento, como son la transición vítrea y la fusión de las regiones cristalinas de polímeros semicristalinos. En cambio, los procesos que generan un flujo de calor no reversible son: la entalpía de relajación (o pico de histéresis) que ocurre en la transición vítrea, la evaporación, la descomposición, el curado, la oxidación y otras reacciones químicas (Mencczel y Prime, 2009).

Se optó por utilizar MDSC ya que la principal ventaja que ofrece es la posibilidad de separar procesos solapados cuando uno de ellos aparece en la señal reversible y el otro en la no reversible. Por ejemplo, la transición vítrea puede coincidir con distintos procesos dificultando el análisis. Entre estos procesos se puede citar la relajación entálpica, una reacción exotérmica de curado o incluso una cristalización en calentamiento. Además, el MTDSC mejora simultáneamente la sensibilidad y la resolución ya que utiliza dos velocidades de calentamiento independientes. En modo cuasi-isotérmico, donde la velocidad subyacente es cero, permite medir los cambios en la capacidad calorífica mientras se produce alguna reacción o fenómeno cinético (López-Beceiro, 2011).

4.2.1.1.2) Modelos de variación de la T_g con la composición del polímero

Se han propuesto numerosos modelos (Luengo Rico 1993) con el objetivo de describir la variación de T_g con la composición de los polímeros y las mezclas poliméricas. Dichos modelos permiten estimar el grado de miscibilidad que tendrán los polímeros, en función de la composición de los componentes de estos. Entre los más conocidos están el modelo de Gordon-Taylor (Gordon y Taylor 1952) y Fox (Fox, 1956). Estos se describen a continuación.

4.2.1.1.2.1) Modelo de Fox

Uno de los modelos más utilizado es el de Fox, que deriva de la hipótesis de aditividad de volúmenes libres, y la suposición de continuidad de la entropía de transición. El modelo de Fox, representado por la Ecuación 4.e, describe la relación entre la inversa de la temperatura de transición vítrea y el promedio de

la fracción másica de cada componente. Se asume que el producto de la T_g con el cambio en el calor específico, son idénticos para todos los componentes (Fox, 1956).

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{x_i}{T_{gi}} \quad \text{Ecuación 4.e}$$

Donde T_g y T_{gi} son las temperaturas de transición vítrea de la mezcla y del componente i , y x_i es la fracción másica del componente i .

4.2.1.1.2.2) Modelo de Gordon-Taylor

En los casos de mayor complejidad, se requiere el empleo de otros modelos que permiten una correcta descripción del sistema como es la ecuación de Gordon-Taylor (GT) (Brostow, Chiu y col. 2008) (Celeghin, 2004).

El modelo Gordon y Taylor se basa en dos asunciones básicas: la aditividad del volumen libre y la relación lineal entre el volumen libre y la temperatura.

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + k_{GT} x_2 T_{g2} + k_{GT} x_3 T_{g3}}{x_1 + k_{GT} x_2 + k_{GT} x_3} \quad \text{Ecuación 4.f}$$

Donde x es la fracción másica de los componentes en la fase amorfa. 1, 2 y 3 representan a los componentes, en este caso al poliuretano y a los homopolímeros de los derivados de la acrilamida. T_g , T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de la mezcla, del componente 1, del componente 2 y el componente 3 respectivamente. El parámetro k_{GT} es un parámetro termodinámico de interacción, que se determina mediante el ajuste de los datos experimentales, y representa la contribución desigual de los componentes de la mezcla (Gordon y Taylor, 1952) (Fox, 1956) (Kwei, 1984) (Brostow, Chiu y col. 2008) y está dado por la relación entre las densidades (ρ_i) y la diferencia entre los coeficientes de expansión de las fases fundida y vítrea ($\Delta\alpha_i = \alpha_{fusión} - \alpha_{vítreo}$) de ambos componentes presentes en la mezcla (Schneider 1997):

$$k_{GT} = \frac{\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)}{\left(\frac{\Delta\alpha_1}{\Delta\alpha_2}\right)} \quad \text{Ecuación 4.g}$$

Una simplificación común consiste en dejar a k_{GT} ser un parámetro de ajuste de la curva (Ross, 2010). Dicha constante, adopta el valor de uno cuando las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre el estado gomoso y vítreo son similares para ambos compuestos. En este caso la T_g varía linealmente con la fracción en peso de los componentes (Schneider, 1997).

Debido a que las suposiciones en el modelo de Fox no son suficientes para describir sistemas más complejos, generalmente no se ajusta a los valores obtenidos experimentalmente (Schneider 1997) (Rozsa, Danay y col. 2004). En este trabajo de tesis la complejidad de los sistemas se produce por la presencia del monómero entrecruzador, el cual modifica el volumen libre del polímero con respecto al de los homopolímeros y por tal razón se utilizó el modelo de Gordon-Taylor para el ajuste de los datos experimentales.

4.2.1.2) Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termo gravimétrico (TGA) es una técnica utilizada para medir el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura permitiendo medir simultáneamente los cambios másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en un material a lo largo de un tratamiento térmico (Skoog, 2017).

El equipo termogravimétrico consta de un horno programable dentro del cual se coloca la muestra en un platillo, soportado en el extremo del brazo de una balanza de precisión, que cuenta con una termocupla que permite censar la temperatura de la muestra. Al aumentar la temperatura del horno con un programa determinado, se puede conocer la temperatura real y la masa de la muestra, pudiendo calcularse las pérdidas de masa debidas a la calcinación y los rangos de temperatura en los que estas suceden (Rouquerol, Rouquerol y Llewellyn 2006).

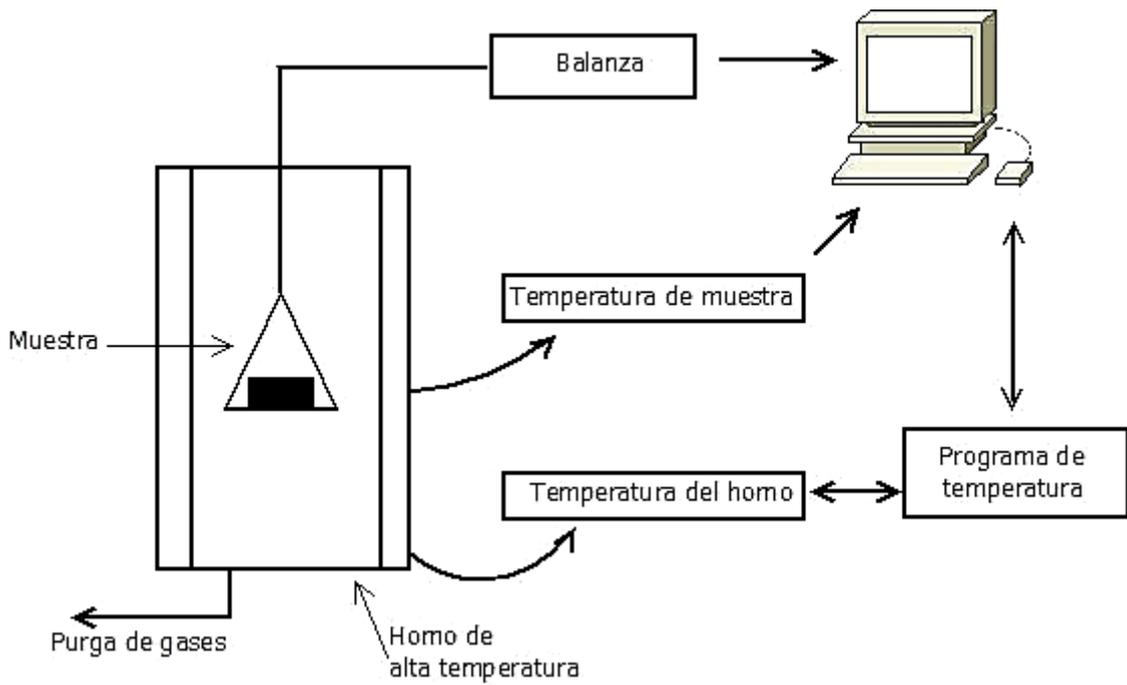


Figura 4.1 Esquema general de un equipamiento de análisis termo gravimétrico (TGA).

Inicialmente la muestra tiene un peso W_i pero cuando comienza a descomponerse, a una temperatura T_i , adquiere un valor W_f . Bajo estas condiciones de calentamiento, la descomposición tiene lugar usualmente sobre un rango de temperatura de T_i a T_f (Smotherly Chiang, 1958) (West, 1984).

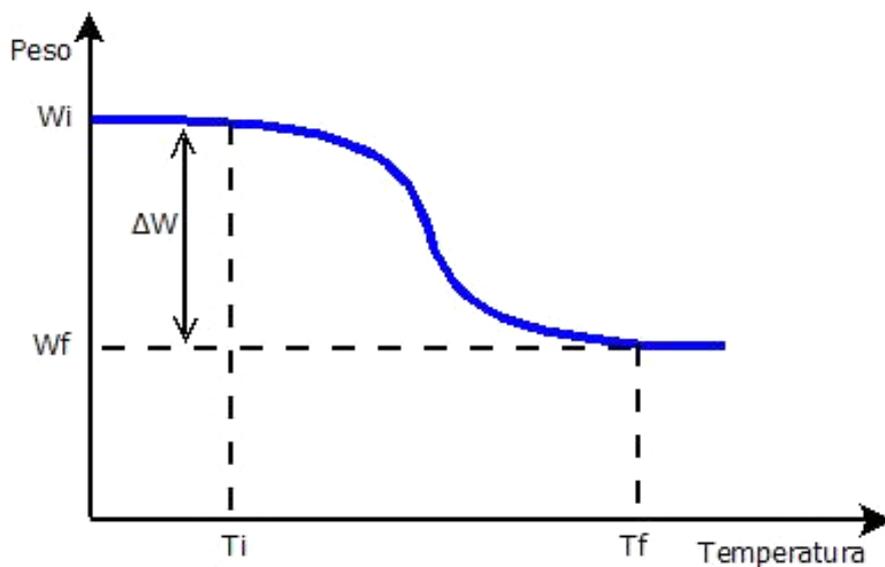


Figura 4.m Determinación de pérdida de peso en relación con la temperatura.

Por lo tanto, el análisis termo gravimétrico (TGA) es una técnica de caracterización de propiedades térmicas que permite estudiar la evolución de la masa de una muestra en función de la temperatura. Así, podemos determinar las pérdidas o ganancias de masa, dadas por procesos químicos, pérdidas de agua, descomposiciones, oxidaciones, etc.

4.2.2) Parte Experimental

4.2.2.1) Calorimetría Diferencial de barrido modulada en temperatura (MDSC)

Los ensayos de DSC modulado fueron realizados en atmósfera de N₂ a 30 mL/min, usando una cápsula vacía como referencia a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 2,5°C/min, modulación sinusoidal con una amplitud de 1°C y un período de 60 segundos en el rango de temperatura desde -80°C a 160°C. Las películas utilizadas fueron preparadas por deposición (“*casting*”) de las dispersiones acuosas sobre un molde plástico circular previamente nivelado y por posterior evaporación del agua a temperatura ambiente, obteniéndose películas con un espesor de 240 ± 90 μm. Los espesores se obtuvieron midiendo con un espesímetro en cinco zonas diferentes de cada película. Para las mediciones, se utilizó un equipo DSC marca TA modelo 2500 y se realizaron en instalaciones de YPF Tecnología (YTEC) Las muestras se prepararon cortando las películas de forma de tener una masa aproximada de 6 mg.



Figura 4.n Equipo TA 2500 para el análisis de DSC utilizado (gentileza YTEC).

4.2.2.2) Análisis termo gravimétrico

Se realizó el análisis termo gravimétrico desde temperatura ambiente a 550°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de N₂.

Las películas fueron preparadas por deposición (“*casting*”) de las dispersiones acuosas sobre un molde plástico circular previamente nivelado y por posterior evaporación del agua a temperatura ambiente, obteniéndose películas con un espesor de 240 ± 90 μm. Los espesores se obtuvieron midiendo con un espesímetro en cinco zonas diferentes de cada película. Las muestras se prepararon cortando las películas de forma de tener una masa aproximada de 6 mg.

Mediante esta técnica se puede analizar la estabilidad térmica de los sistemas sintetizados. Generalmente, utilizando diferentes valores obtenidos de las curvas de TGA como las temperaturas de degradación inicial (TDI), la temperatura del 5% (T₅) y del 50% (T₅₀) de pérdida de peso son una forma común y práctica de expresar la estabilidad térmica (Pardini y Amalvy 2008, Wang, Niu y col. 2016).

Además, en el caso de procesos de síntesis en medios acuosos, como es nuestro caso, suele tenerse en cuenta también la temperatura de deshidratación (T_d) y el porcentaje de agua residual del polímero.

En las mediciones realizadas para este trabajo se utilizó un equipo TGA marca TA modelo 5500 y se realizaron en instalaciones de YPF Tecnología (YTEC).

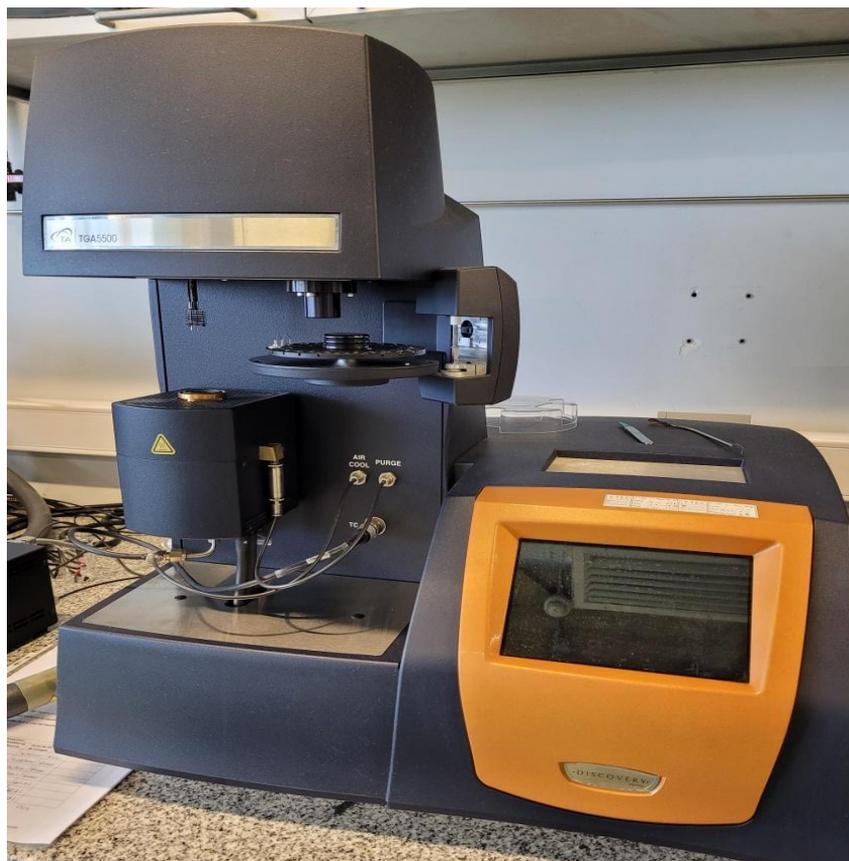


Figura 4.o Equipo TA modelo 5500 utilizado para los ensayos de TGA (gentileza YTEC).

4.2.3) Resultados y Discusiones

4.2.3.1) Determinación de la Temperatura de Transición vítrea (T_g)

Luego de realizar el ensayo de calorimetría diferencial de barrido, el programa presenta un termograma donde se visualiza el flujo de calor en función de la temperatura apreciándose todas las transiciones térmicas que ha sufrido la

muestra. En la Figura 4.p se muestran de forma simplificada las transiciones que pueden observarse por esta técnica.

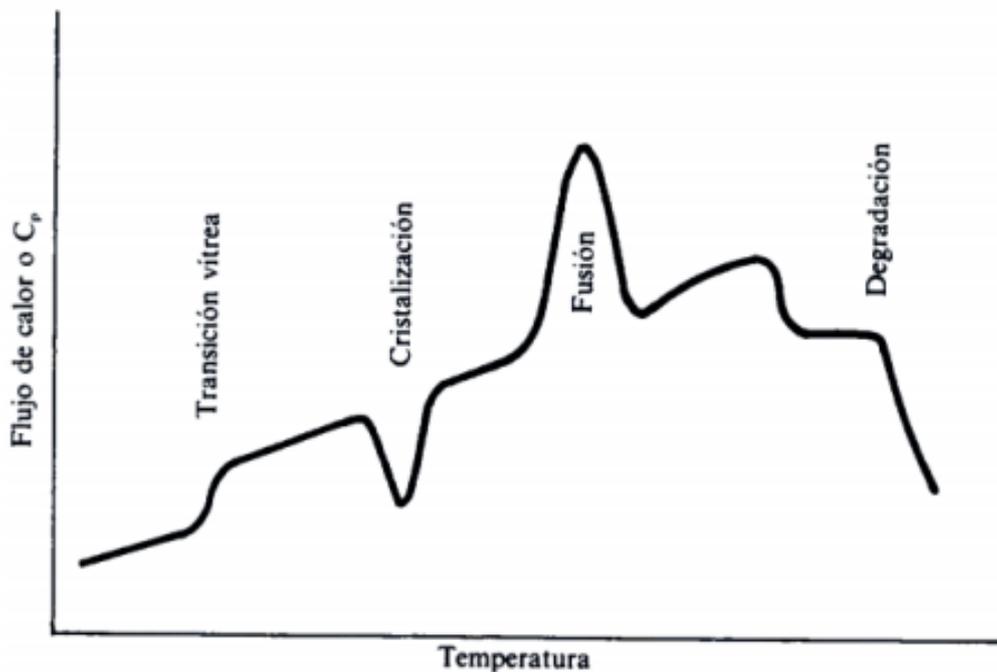


Figura 4.p Simplificación de las transiciones observadas en un diagrama de resultados de DSC para un polímero semicristalino (Llorente Uceta y Horta Zubiaga, 1991).

Como ya se ha comentado, el fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde el valor de la T_g que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra y, particularmente, de la velocidad de enfriamiento (que es la que determina el estado vítreo del polímero), así como la de la posterior velocidad de calentamiento del equipo durante la obtención del termograma.

Existen diferentes criterios para determinar el valor de T_g :

- I. **Temperatura umbral (onset)**. Consiste en extrapolar la línea base antes de la transición y la línea durante el salto (tangente a la curva), el corte de ambas rectas es la T_g .

- II. **Temperatura a la mitad de la altura ΔC_p .** Consiste en extrapolar la línea base antes, durante y después del salto. La bisectriz de la línea que une los dos puntos obtenidos es la T_g .
- III. **Temperatura en el punto de inflexión de la curva.** Consiste en derivar la curva y determinar el punto de inflexión de esta.

Debido a que en estos sistemas las transiciones son menos definidas se utilizó la extrapolación de la línea base antes y después del salto (criterio I) para la medición de la temperatura de transición vítrea.

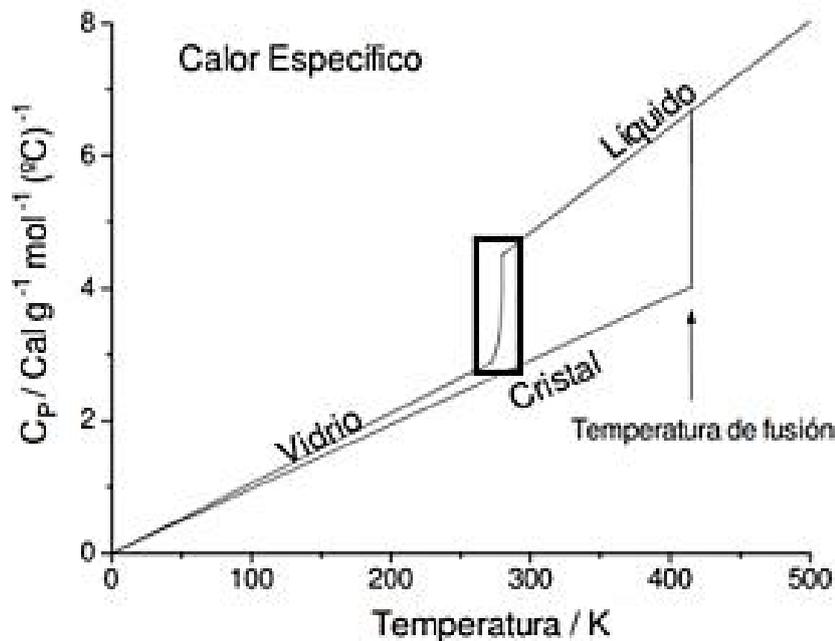


Figura 4.g Determinación de la temperatura de transición vítrea utilizando calorimetría diferencial de barrido. Fuente: Caffarena (1996).

4.2.3.1.1) Sistema PU

Los poliuretanos en general presentan múltiples transiciones relacionadas con los segmentos duros (HS) y los segmentos blandos (SS). La curva MDSC de la muestra PU se presenta en la siguiente figura. En este caso, el poliuretano polimerizado muestra una transición vítrea (T_g) perteneciente a los SS ubicada a

-34°C junto con otras dos transiciones a aproximadamente 80°C y 127°C. Estos resultados demuestran la naturaleza segmentada de estos polímeros, los cuales están separados en fases amorfas de SS y dominios parcialmente cristalinos de HS (Peruzzo, 2009).

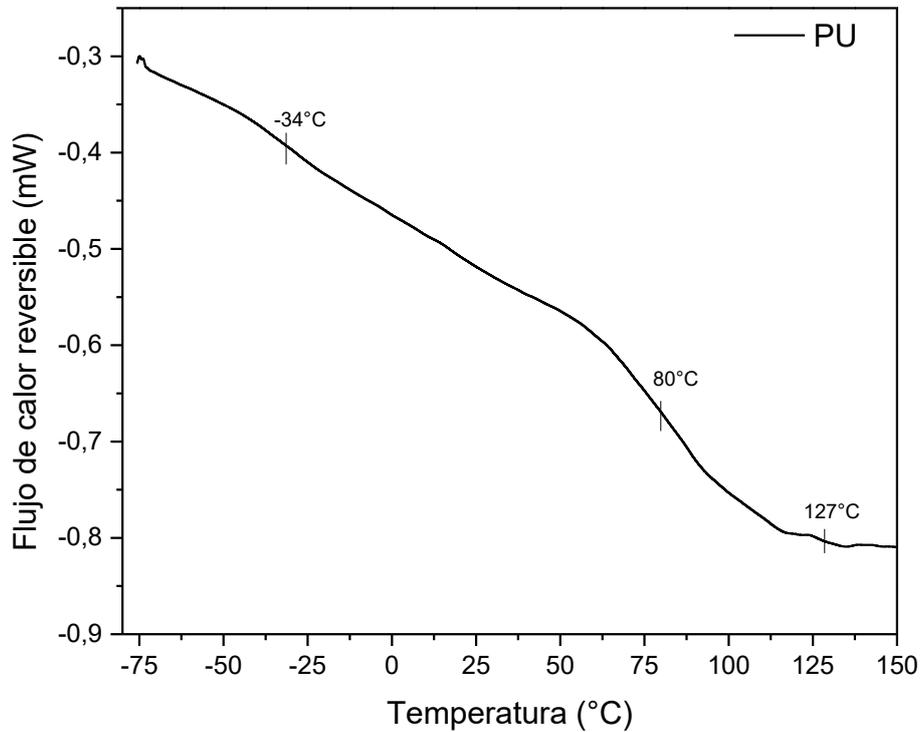


Figura 4.r Termograma MDSC del poliuretano.

4.2.3.1.2) Sistemas híbridos

A continuación, se muestra el termograma (Figura 4.s) correspondiente a todos los híbridos sintetizados. Los datos de las T_g de baja temperatura (T_{g1}) se encuentran en la Tabla 4.c

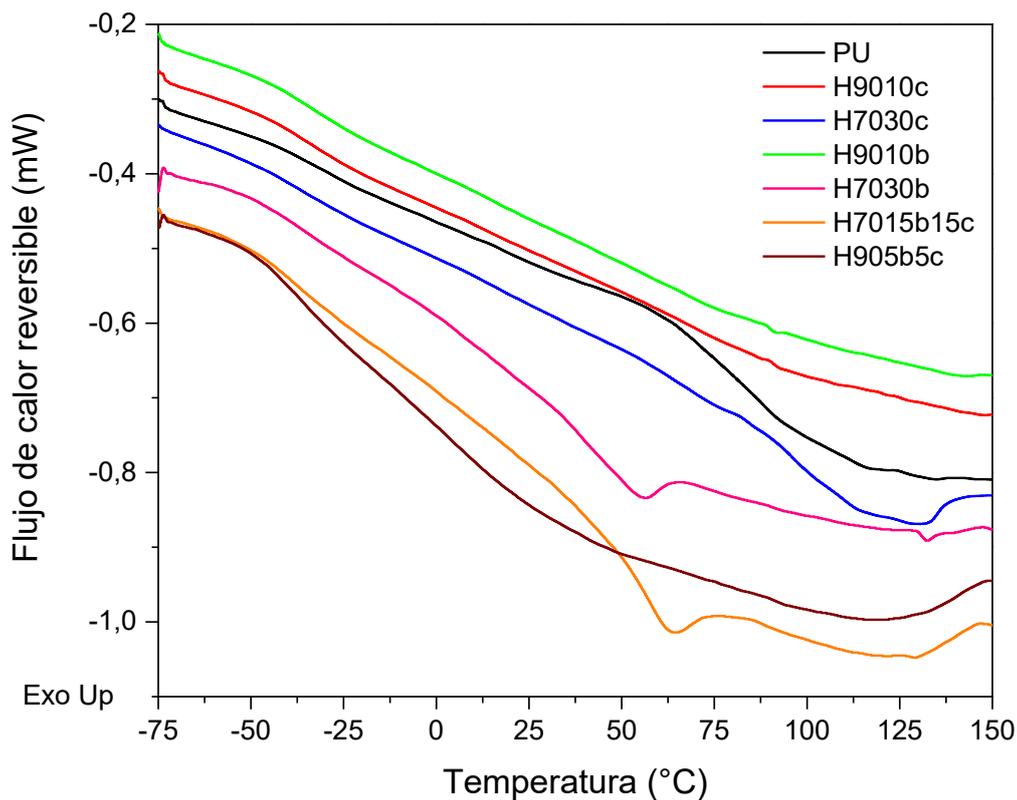


Figura 4.s Termogramas MDSC de los sistemas sintetizados.

Tabla 4.c Transiciones térmicas de baja temperatura de los sistemas sintetizados determinadas a partir de los termogramas.

Sistema	T _{g1} (°C)
PU	-34
H9010b	-28
H9010c	-30
H7030c	-22
H905b5c	-25
H7015b15c	-22
H7030b	-20

Como se indicó la dependencia de la T_g con la composición de un copolímero se debe a muchos factores como las interacciones entre ambos monómeros que lo conforman, el arreglo conformacional del copolímero y la compatibilidad o miscibilidad del sistema (Luengo Rico, 1993). Como se aprecia en las curvas

MDSC, los híbridos presentan valores de T_g dentro del rango de los valores de T_g correspondientes a cada homopolímero. Este hecho indica que ambos compuestos son miscibles entre sí y que poseen una conformación aleatoria (Luengo Rico, 1993). En este caso se espera que la T_g varíe de acuerdo con la curva esquematizada en la Figura 4.s para sistemas miscibles, donde el único valor de T_g que se aprecia varía con la concentración. Por el contrario, en el caso de sistemas donde los compuestos sean compatibles, pero no totalmente miscibles, se observarán dos valores de T_g que dependerán de las concentraciones de cada compuesto; mientras que, en sistemas incompatibles, y por lo tanto inmiscibles, se observarán dos valores de T_g constantes, que no variarán con la composición de la mezcla y que corresponderán a los valores de T_g de cada compuesto (Brostow, Chiu y col. 2008). Con respecto a las demás transiciones que se observan en la figura, se aprecia que al incrementar la cantidad del monómero derivado de la acrilamida del 10% al 30%, las curvas se asemejan a la de los homopolímeros (ver Apéndice Figura 8.h y 8.i). En el caso de los híbridos con los dos derivados de la acrilamida, se puede observar la influencia de ambos monómeros tanto en el valor de T_g como en el resto de las transiciones.

Con el fin de modelizar los valores experimentales, se optó por ajustar las T_{g1} observadas mediante la ecuación de Gordon-Taylor, a fin de evaluar si dicho modelo permite predecir la variación de la temperatura de transición vítrea T_{g1} con la composición del sistema considerado como un copolímero.

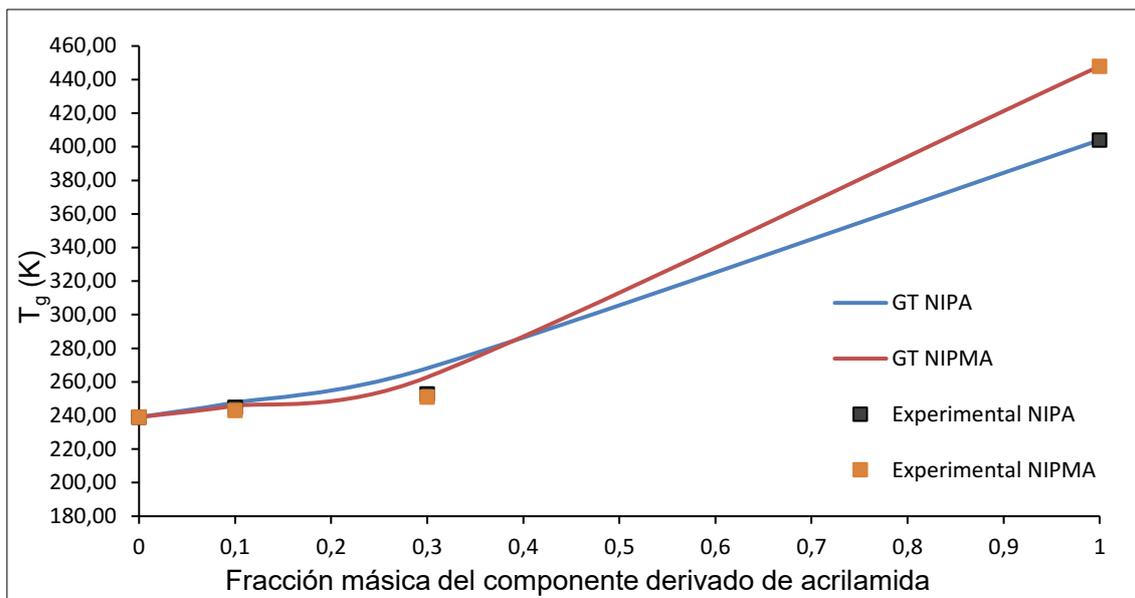


Figura 4.t Temperatura de transición vítrea (T_g) versus fracción másica del componente derivado de acrilamida y ajuste de Gordon-Taylor de los valores experimentales obtenidos para sistemas con NIPA y NIPMA.

En la Tabla 4.d se comparan los valores de T_{g1} calculados con esta ecuación con los valores experimentales. Se puede apreciar un acuerdo aceptable entre los valores experimentales y teóricos según Gordon-Taylor. Esto evidencia una buena miscibilidad de los componentes durante la polimerización, en el intervalo de composiciones estudiado. Los valores de k_{GT} obtenidos fueron de 0,5 y 0,3 para los sistemas PU/NIPA y PU/NIPMA respectivamente. Valores de $k_{GT} > 1$, indican que la interacción entre los componentes del polímero es fuerte (Rozsa, Danay y col. 2004) (Pradeep, 2017). En este caso se obtuvieron valores por debajo de 1, lo que indica que no hay una fuerte interacción. De todas maneras, se pudo corroborar la existencia de interacciones mediante FTIR y el cual fue discutido en la sección correspondiente.

Como era de esperar, la T_g de los sistemas híbridos aumentaron cuando se incrementó el contenido del componente derivado de la acrilamida debido a que las T_g y la temperatura de transición LCST de NIPA y NIPMA (transición que aparece en los diagramas de los homopolímeros derivados de la acrilamida) se producen a valores mayores que las transiciones correspondientes a los segmentos blandos del PU (Kokufuta, Sato y Kokufuta, 2012) (Van Durme, Van

Assche y Van Mele, 2004) (Otake, Inomata, Konno, y Saito, 1990) (Shibayama, Mizutani y Nomura, 1996).

Adicionalmente, Díez-Peña en su trabajo de tesis para copolímeros de ácido metacrílico (MAA) y NIPA, observó que con pequeñas proporciones de NIPA los copolímeros formaban complejos muy estables debido a interacciones moleculares por puentes de hidrógeno entre los grupos amida y carboxílico, que da lugar a desviaciones de los modelos clásicos en el comportamiento de T_g versus la composición (Díez Peña 2002). Cualquier aspecto que incremente la magnitud de los enlaces intermoleculares, debido a dipolos o enlaces tipo puente de hidrógeno, incrementará la temperatura de transición vítrea T_g , al aumentar las fuerzas de atracción entre las moléculas. Por ejemplo, la mayor polaridad de los grupos laterales actúa en este sentido (Pardini, 2016).

Los valores correspondientes al ajuste de la variación de la T_{g1} con la composición deben ser considerados solo como orientativos debido a que, a pesar de que el acuerdo con los datos experimentales es bueno, el número de puntos empleados para el ajuste es reducido. A continuación, se presentan los valores de T_g que arroja la ecuación resultante del ajuste con el modelo de Gordon Taylor para la T_{g1} .

Tabla 4.d Temperatura de transición vítrea, T_{g1} , obtenidas experimentalmente versus las obtenidas por ajuste del modelo de Gordon-Taylor.

Dispersión	T_{g1} experimental (K)	T_{g1} Gordon Taylor (K)
PU	239,00	239,00
H9010b	245,00	247,68
H9010c	243,00	245,64
H7030b	253,00	268,12
H7030c	251,00	262,81
H905b5c	248,00	248,84
H7015b15c	251,00	272,00
pNIPMA	448,00	448,00
pNIPA	404,00	404,00

4.2.3.2) Estabilidad térmica

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos por el análisis TGA, para los polímeros híbridos, PU y los homopolímeros pNIPA y pNIPMA.

Mediante esta técnica se puede analizar la estabilidad térmica de los sistemas sintetizados. Utilizar diferentes valores de las curvas de TGA como las temperaturas de degradación inicial (TDI), la temperatura del 5% (T_5) y del 50% (T_{50}) de pérdida de peso es una forma conveniente y aceptada de expresar la estabilidad térmica (Pardini y Amalvy 2008, Wang, Niu y col. 2016).

Además, en el caso de procesos de síntesis en medios acuosos, como es nuestro caso, suele tenerse en cuenta también la temperatura de deshidratación (T_d) y el porcentaje de agua residual del polímero.

4.2.3.2.1) Sistema PU

En la Figura se presenta la curva de TGA obtenida para el poliuretano (homopolímero PU). Como se remarcó en el diagrama, se observa que la degradación ocurre en dos etapas, una primera etapa bien definida donde se descompone casi el 90% del polímero, debido a la ruptura de los enlaces uretano. La temperatura de degradación inicial (TDI) se encuentra a aproximadamente 224°C y la T₅₀ a aproximadamente 341°C. Adicionalmente, se produce una segunda etapa de degradación del homopolímero la cual comienza a aproximadamente 418°C con una pérdida cercana al 4,6%. También se puede observar dos pérdidas de masa de valores muy pequeños. Entre la temperatura ambiente y 120°C se aprecia una leve pérdida de masa que se corresponde con el agua residual de las películas y, en los valores altos de temperatura, luego de la segunda etapa donde el proceso final de descomposición corresponde a los residuos carbonosos.

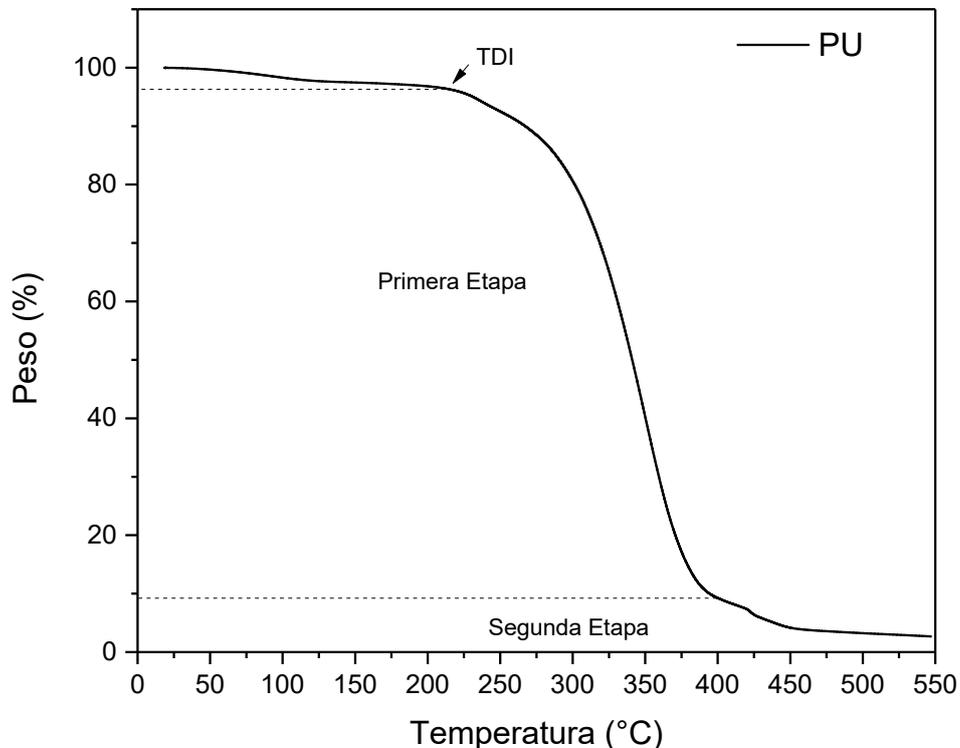


Figura 4.u Curva termogravimétrica del poliuretano.

Por otra parte, si se analiza la forma de la curva de TGA se aprecia que la velocidad de degradación de la muestra no es constante, y esto se debe a la superposición de varias etapas simultáneas de descomposición. Para determinar los límites de cada una de ellas y cuantificar la pérdida de masa asociada a las mismas se aplicó, a las curvas de TGA, la primera derivada con respecto a la temperatura (DTGA). De esta forma, además, se obtuvo la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima para cada etapa (T_{max}), con valores de 350 y 424°C para la primera y segunda etapa de degradación del poliuretano respectivamente.

Los valores de temperatura obtenidos en las diferentes etapas de degradación de la película PU, indican la elevada estabilidad que posee este polímero en el rango analizado.

4.2.3.2.2) Sistema pNIPA

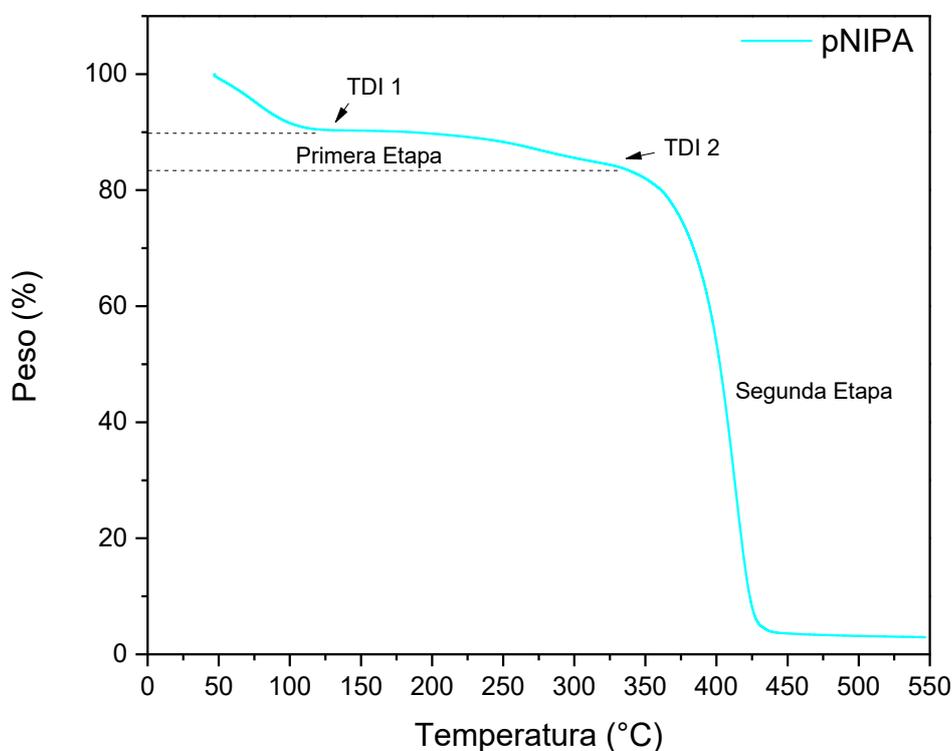


Figura 4.v Curva termogravimétrica del homopolímero pNIPA.

En el análisis termogravimétrico del homopolímero que contiene *N*-isopropilacrilamida, se observa una degradación inicial bastante abrupta hasta los 107°C que conlleva una pérdida de masa de 9% aproximadamente debido a la presencia de agua en la estructura. Luego de esta pérdida, entre 107°C (TDI 1) y 333°C, ocurre una etapa donde solamente ocurre una pérdida del 8-9% con una T_{max} de 273°C.

El resto del análisis se puede dividir nuevamente en una etapa de gran pérdida de masa (un 84%) alrededor de los 340°C (TDI 2) con una T_{max} en 412°C seguida de un proceso de descomposición final. La literatura reporta temperaturas de degradación para pNIPA entre 410°C (Ribeiro, 2012), 423°C (Feijó, Magalhaes, 1999), 431°C (Sousa, Magalhaes y Freitas, 1998) y 450°C (Alli y Hazer, 2008). La temperatura T_{50} en este caso es de 403°C.

4.2.3.2.3) Sistema pNIPMA

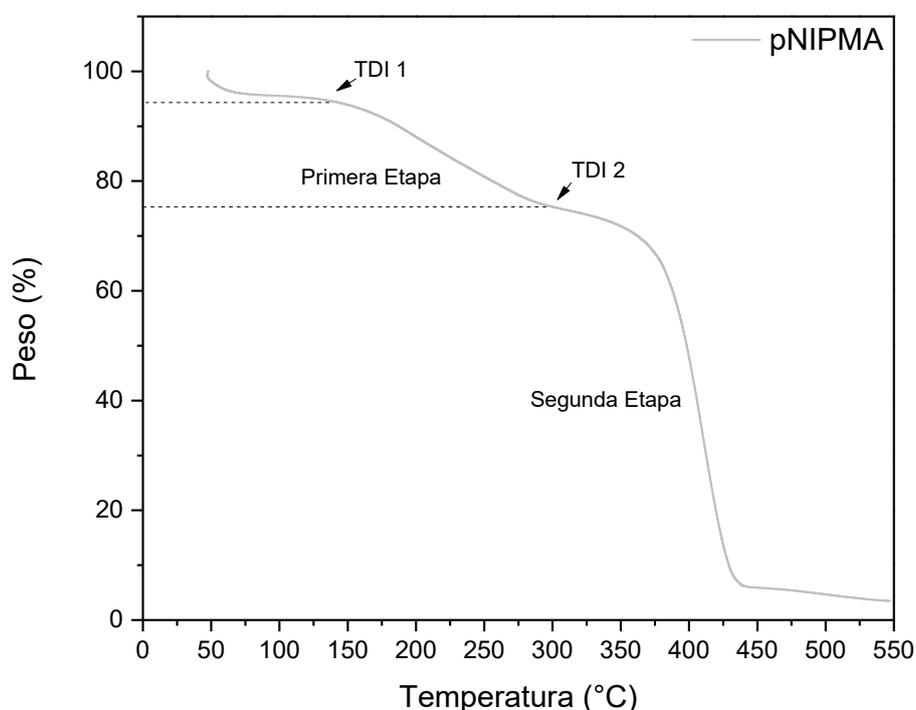


Figura 4.w Curva termogravimétrica del homopolímero pNIPMA.

Se puede observar de la Figura 4.w que el comportamiento térmico del homopolímero se puede segmentar en varias etapas al aumentar la temperatura donde existen etapas con una baja degradación (2-4% de pérdida másica) seguidas de etapas de pendientes pronunciadas. La T_{50} para este sistema es de 399°C y llega a degradarse un 97% a 550°C. Además, a partir de las derivadas del peso en función de la temperatura (DTGA), se obtuvo T_{max} con valores de 196°C y 410°C para la primera y segunda etapa de degradación del homopolímero respectivamente.

Esta variación en las pendientes, perdiendo mayor masa a bajas temperaturas y con una T_{50} más alta que la del homopolímero PU, es sumamente influyente en el comportamiento de los demás sistemas híbridos.

4.2.3.2.4) Mezclas Híbridas

Se puede observar en la Figura 4.x dos comportamientos diferentes con el aumento de temperatura. Inicialmente las mezclas híbridas se degradan más fácilmente que el poliuretano (PU). Sin embargo, cuando se produce la descomposición debido a la primera etapa, este comportamiento se invierte donde se puede observar, mediante el cambio de pendientes, que las mezclas híbridas se descomponen más lentamente al aumentar la temperatura.

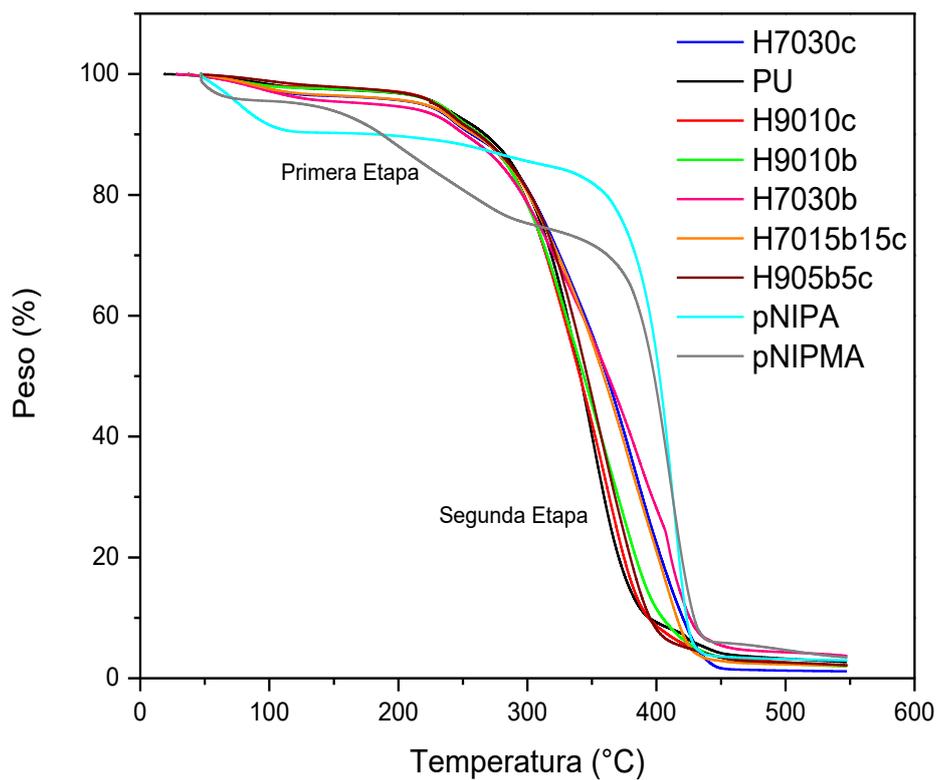


Figura 4.x Curvas termogravimétricas de los homopolímeros y sistemas híbridos sintetizados.

A continuación, en la Tabla 4.e se resumen y presentan los valores de temperaturas y porcentajes de pérdida de peso de las diferentes etapas de descomposición de los sistemas mencionados junto a otros datos relevantes del proceso.

Tabla 4.e Valores de temperatura de degradación inicial (TDI), temperatura de 50% de pérdida másica (T_{50}), temperatura máxima (T_{max}), porcentajes de polímero y agua residuales de los sistemas sintetizados.

Sistema	Primera Etapa		T_{50} (°C)	Segunda Etapa		Polímero Residual (%en peso)	Agua Residual (%en peso)
	TDI/ T_{max} (°C)	Degradación (%)		TDI/ T_{max} (°C)	Degradación (%)		
PU	224/350	90,60	341	418/424	4,60	4,10	0,70
pNIPA	107/273	7,85	402	340/412	79,09	4,57	8,49
pNIPMA	105/196	22,66	398	337/410	67,54	6,34	3,46
H9010b	212/240	5,04	344	253/364	86,91	5,25	2,80
H9010c	203/236	7,04	341	260/362	84,85	5,48	2,63
H7030b	214/241	7,25	363	265/359	83,01	5,07	4,67
H7030c	209/239	6,47	366	266/355	85,26	3,58	4,69
H905b5c	212/242	11,19	346	285/356	82,15	3,38	3,28
H7015b15c	208/240	6,10	359	264/376	85,73	4,01	4,16

El comportamiento descrito se observa, por lo tanto, en los valores de temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima para cada etapa (T_{max}) ya que es de 236°C para el híbrido H9010c y 239°C para el híbrido H7030c. Mientras que para los sistemas con agregado de NIPA la T_{max} es de 240°C y 241°C para H9010b y H7030b respectivamente. Este cambio de la pendiente de peso vs temperatura se aprecia más con el agregado de NIPMA (componente c).

Las temperaturas donde se produce el 50% de pérdida de peso (T_{50}) aumentan con el agregado del derivado de acrilamida, siendo para los híbridos con NIPA 344°C para H9010b y 363°C para H7030b, mientras que para los híbridos con NIPMA el T_{50} es 341°C para H9010c y 366°C para H7030c. A partir de estos valores, vemos que la T_{50} , además de aumentar con el incremento del derivado de acrilamida, aumenta en el caso que el agregado es NIPMA.

Luego, en la segunda etapa de degradación, el comportamiento vuelve a ser el mismo que a temperaturas inferiores donde la curva de PU se encuentra por encima de las mezclas híbridas. Las T_{max} son de 364°C para H9010b y 359°C para H7030b, mientras que para H9010c y H7030c las T_{max} son 362°C y 355°C respectivamente.

Por otro lado, podemos analizar las T_{max} los híbridos que contienen ambos componentes derivados de la acrilamida (H905b5c y H7015b15c). En estos sistemas, hay una T_{max} de 240°C en la primera etapa y 376°C para la segunda etapa del híbrido H7015b15c, mientras que para H905b5c se observa una T_{max} de 242°C y 356°C para la primera y segunda etapa respectivamente.

Esto indica que la degradación del sistema varía con el agregado del derivado de la acrilamida siendo más lenta, en una primera etapa, con el aumento de concentración del mismo mientras que, al seguir aumentando la temperatura, este comportamiento se revierte otorgando una mayor velocidad al proceso de degradación a las muestras que contienen mayor cantidad del derivado de acrilamida con relación al poliuretano (segunda etapa).

4.2.4) Conclusiones

Mediante la utilización de estas técnicas fue posible caracterizar las propiedades térmicas del poliuretano puro y de los híbridos obtenidos con derivados de la acrilamida. Mediante MDSC pudo determinarse las temperaturas de transición vítrea de los sistemas y como la de menor valor (T_{g1}) varía con la composición. Esta T_g se encuentra dentro del rango de los valores correspondientes al PU y a cada homopolímero indicando así que ambos compuestos (PU – derivado de la acrilamida) son miscibles entre sí y que poseen una distribución aleatoria.

Además, los valores de esta temperatura de transición vítrea se pudieron ajustar correctamente con el modelo de Gordon-Taylor con valores para la constante k_{GT} de 0,7 y 0,6 para los sistemas con NIPA y NIPMA respectivamente.

En cuanto a la estabilidad térmica, tanto el PU como los híbridos obtenidos presentaron dos etapas de descomposición bien definidas que se ven modificadas por el agregado del derivado de acrilamida, su porcentaje y el derivado de acrilamida en particular incorporado, provocando un aumento de la estabilidad térmica del sistema al aumentar la temperatura. Este incremento en estabilidad térmica puede asociarse a un aumento en la energía de cohesión como consecuencia de las interacciones entre los diferentes componentes que surgen al incorporar los derivados de la acrilamida.

4.3) Grado y dinámica de hinchamiento

4.3.1) Introducción

Muchas de las propiedades de los polímeros responsivos, como las mecánicas, de superficie y permeabilidad entre otras, son influenciadas por la dinámica y el grado de hinchamiento de éstos. Esto lleva a que el análisis y estudio de estos dos factores sea de gran importancia e interés para la caracterización de los sistemas sintetizados.

Tanto el grado de hinchamiento (GH) como la dinámica de hinchamiento (DH) se verán modificados por el grado de entrecruzamiento, los grupos iónicos presentes en el polímero, el estado de estos grupos (ionizados o no), la estructura química de la red polimérica y, también, las características del solvente donde el sistema/polímero está expuesto. Estas características serán dependientes del tipo de solvente utilizado, la fuerza iónica, el pH y la temperatura del medio (Brannon-Peppas y Peppas 1988, 1991).

En este apartado se estudiará como la temperatura y el reordenamiento de la estructura polimérica modifica el GH y la DH del poliuretano y los híbridos sintetizados.

4.3.2) Parte experimental

4.3.2.1) Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento (GH) o *swelling ratio* de los sistemas híbridos con sus diferentes proporciones de PU/Derivado de acrilamida se determinó empleando la técnica gravimétrica.

La técnica gravimétrica se basa en pesar películas antes y después de estar sumergidas en el solvente (en este caso agua destilada) a diferentes tiempos utilizando una balanza analítica (precisión 0,01 mg). En cada caso utilizando una pinza adecuada se extrajo la película del recipiente y con un papel tisú se retiró el excedente de agua superficial, y luego se determinó el peso hidratado de la película (P_h).

Las películas fueron preparadas por deposición (“*casting*”) de las dispersiones acuosas sobre un molde plástico circular previamente nivelado y por posterior evaporación del agua a temperatura ambiente, obteniéndose películas con un espesor de $240 \pm 90 \mu\text{m}$. Los espesores se obtuvieron midiendo con un espesímetro en cinco zonas diferentes de cada película. Luego se cortaron en piezas circulares de 22 mm de diámetro empleando un sacabocados. Posteriormente las películas se colocaron en recipientes con 20 mL de agua, se cerraron y se colocaron en un baño termostatzado con movimiento oscilante a 20 rpm.



Figura 4.y *Etapas del proceso de preparación de las películas.*

Se continuó con el proceso de pesado con el fin de evaluar el aumento de peso de cada disco con el tiempo en que estos permanecieron sumergidos en agua.

El primer registro del peso se realizó a los 2,5 min y luego cada 5 minutos durante la primera hora del ensayo con el fin de evaluar el comportamiento inicial de cada uno. Luego de esta hora, se realizó el pesaje aumentando paulatinamente el intervalo de las medidas con el transcurso del tiempo hasta los 300-380 minutos donde los valores obtenidos eran cuasi-constantas. Posteriormente el intervalo de tiempo entre pesajes fue de 24 horas tomando este dato como valor final de la medida ya que, en ese lapso, los sistemas se encontraron en equilibrio.



Figura 4.z Película híbrida (H7030b) antes (izquierda) y después (derecha) de inmersión en agua.

El grado de hinchamiento (GH) o *Swelling Ratio* fue calculado como (Farasat, 2017):

$$\text{Grado de hinchamiento}(\%) = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.h}$$

Donde P_h corresponde al peso del sistema en estado hinchado y P_s al sistema seco.

4.3.2.2) Dinámica de hinchamiento

Para la determinación de la dinámica de hinchamiento (DH), las películas secas se sumergieron en agua destilada a 20°C y 50°C. Luego, a tiempos estipulados, se retiraron las muestras con una pinza y se pesaron en balanza analítica de igual forma que en el método de GH.

La dinámica de hinchamiento a tiempo t (DH,t) se determinó utilizando la Ecuación 4.i:

$$\text{Dinámica de hinchamiento} (\%) = \frac{(P_{h,t} - P_s)}{P_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.i}$$

donde $P_{h,t}$ es el peso de la película hidratada a tiempo t .

4.3.3) Resultados y discusión

4.3.3.1) Sistema PU

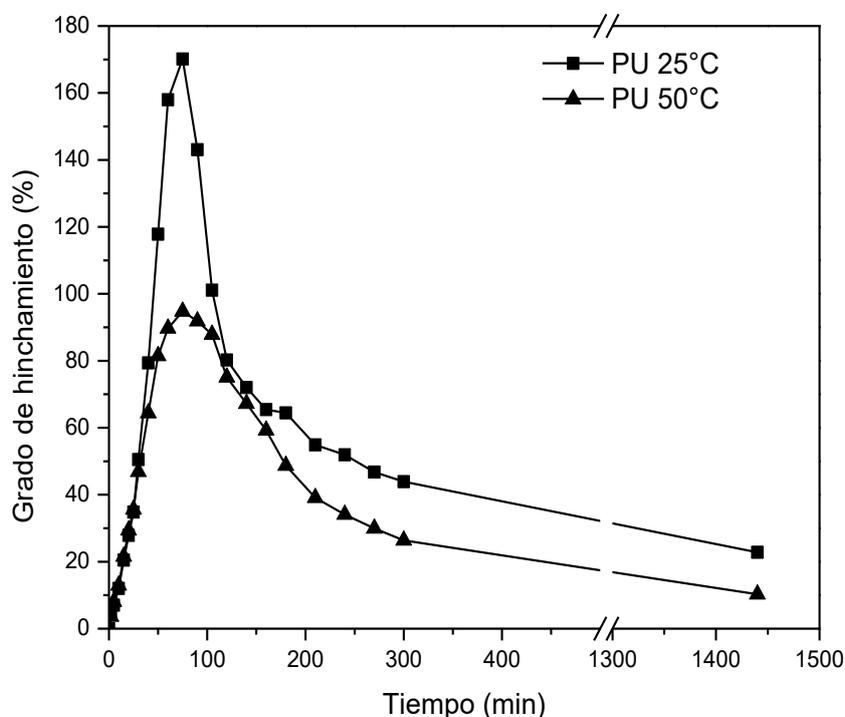


Figura 4.aa Variación temporal del grado de hinchamiento porcentual de poliuretano a 25°C y 50°C.

En la Figura 4.aa se observa que el grado de hinchamiento aumenta con el tiempo con un aumento inicial de la absorción de agua, un valor máximo y finalmente una pérdida posterior. Este fenómeno, donde el sistema absorbe más agua que la que corresponde al equilibrio, se conoce como *overshooting* y en este caso es bastante marcado, provocando un máximo de absorción de agua de 180% y 100% para temperatura ambiente (25°C) y 50°C respectivamente alrededor de los 100 minutos del inicio del ensayo. Este incremento en la absorción de agua luego cae considerablemente hasta valores bastante bajos siendo, en este caso, de 40% y 20% respectivamente. El tiempo de máxima absorción de agua es similar para ambas temperaturas ya que se parte del mismo sistema, indicando que la penetración de agua en ambos casos ocurre a

aproximadamente la misma velocidad. El valor máximo de absorción de agua es afectado por el cambio de las interacciones entre las cadenas poliméricas y el solvente (agua) al elevar la temperatura.

Este comportamiento de hinchamiento – deshinchamiento (*overshooting effect*) en matrices poliméricas fue reportado en varios sistemas tanto en solventes no polares (Smith y Peppas, 1985) (Peppas y Urdahl, 1988), solventes no iónicos hidrofílicos (Shieh y Peppas, 1991) (Lee y Shieh, 1999) y en soluciones acuosas (Xu, Wang, Chen, Yue y Zhang, 2008) (Yin, Ji, Dong, Ying y Zheng, 2008). Este comportamiento ha sido atribuido a procesos de relajación de las cadenas poliméricas, efectos producidos por la reticulación iónica y efectos de reticulación causados por la formación de enlaces de hidrógeno (Anbinder, Peruzzo y Amalvy, 2016).

Algunos autores propusieron que, en dicho efecto, el agua difunde en la red antes de que las cadenas se relajen (valor máximo en la curva de hinchamiento). Cuando las cadenas se relajan, el sistema alcanza el equilibrio y el agua que se encontraba en exceso abandona el hidrogel (Peppas y col 1985, 1987 y 1988) (Lee y col 1999).

Otra explicación encontrada fue que se generan fuerzas intermoleculares que aumentan el grado de entrecruzamiento pudiendo dar así entrecruzamientos físicos adicionales por formación de enlaces de hidrógeno (Diez-Peña, 2003) o por pares iónicos (Valencia, 2002)

También se propuso que este fenómeno se basa en el hecho de que durante la formación de *clusters* de moléculas de agua (aglomerados de moléculas) en la matriz del hidrogel, las celdas de hidratación ión-dipolo se aproximan y se superponen originando una expulsión de moléculas de agua debido a compatibilidad termodinámica (Bhardwaj, 2000).

Por lo tanto, a partir de lo observado en la Figura 4.aa, la velocidad de difusión del agua sería superior a la de relajación de las cadenas poliméricas produciendo de esa forma, a tiempos cortos, el efecto *overshooting* a ambas temperaturas. Por otro lado, se observa que el efecto *overshooting* es menor al realizar el ensayo de absorción de agua a 50°C posiblemente debido a que se produce un reordenamiento en conjunto con la relajación de las cadenas lo que provoca una

menor absorción de agua como así también cambios de las interacciones de los grupos uretano del PU con el agua

El comportamiento del poliuretano se tomó como base para la realización de los análisis de los híbridos obtenidos.

4.3.3.2) Variación del hinchamiento en agua con respecto al contenido de derivado de la acrilamida

La dinámica, el grado de hinchamiento máximo y el grado de hinchamiento de equilibrio de los híbridos a diferentes temperaturas se aprecia en la Figura 4.ab y en la Tabla 4.f:

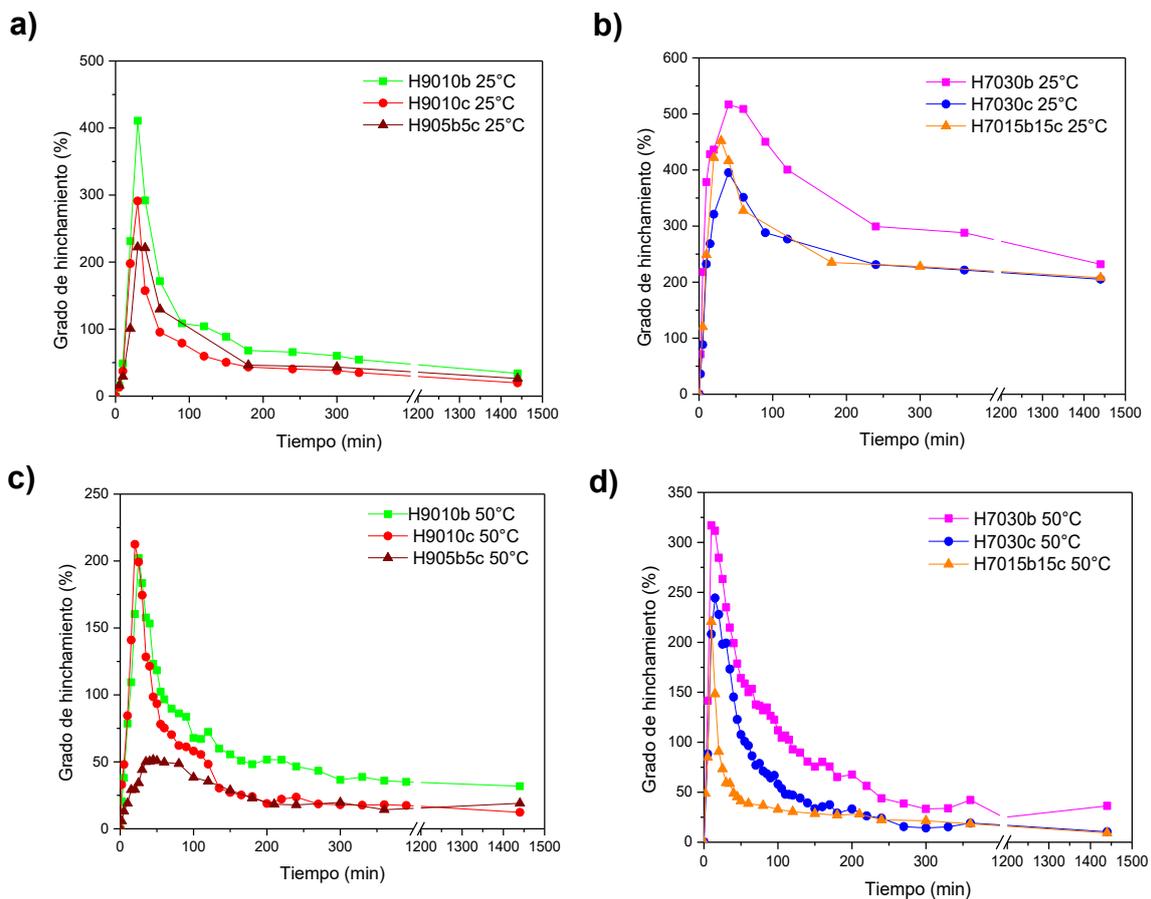


Figura 4.ab Dinámica y grado de hinchamiento de los híbridos con diferentes porcentajes de los derivados de la acrilamida a) 10% en peso a 25°C, b) 30% en peso a 25°C, c) 10% en peso a 50°C y d) con 70% en peso a 50°C

Tabla 4.f Grado de hinchamiento máximo y a 24 horas de inmersión en agua de los sistemas sintetizados.

Muestra	Temperatura (°C)	GH máx. (%)	GH 24 h (%)
PU	25	170,15	22,77
	50	94,74	10,25
H9010b	25	410,77	33,97
	50	202,22	31,82
H9010c	25	291,12	19,87
	50	212,44	12,31
H7030b	25	516,63	231,80
	50	316,94	36,31
H7030c	25	395,43	205,14
	50	244,35	10,44
H905b5c	25	222,33	26,29
	50	51,52	19,01
H7015b15c	25	452,17	207,97
	50	220,75	9,35

En la Figura 4.ab se observa como el grado de hinchamiento aumenta con el porcentaje del derivado de la acrilamida utilizado, tanto para los sistemas con NIPA como para híbridos con NIPMA. En los híbridos H905b5c y H7015b15c los porcentajes de hinchamiento varían con respecto a los sistemas híbridos conteniendo solo uno de los componentes derivados de la acrilamida. También se observa que los sistemas que contienen NIPA tienen una mayor absorción de agua que los que contienen NIPMA a ambas temperaturas debido a que la presencia del grupo metilo en la estructura del NIPMA confiere propiedades más hidrofóbicas al sistema ocasionando por lo tanto un menor grado de hinchamiento (Díez-Peña, Quijada-Garrido y Barrales-Rienda, 2002 y 2003) (Jung y Bae, 2009) (Fomenko, Pospíšil, Sedlakova, Pleštil y Ilavský, 2002).

Por otro lado, en todos los sistemas estudiados se aprecia que el comportamiento que el grado de hinchamiento aumenta con el tiempo con un aumento inicial de la absorción de agua, un valor máximo y finalmente una pérdida posterior. Este efecto *overshooting* se detalló en el sistema poliuretánico

por lo que es de esperarse que, debido a la presencia de poliuretano en las muestras híbridas, aparezca este fenómeno en los híbridos. De todas maneras, un aumento de temperatura ocasiona que el efecto *overshooting* se vea disminuido debido al reordenamiento de las cadenas del polímero a la vez que se produce un cambio hidrofílico-hidrofóbico de la estructura de las acrilamidas utilizadas por encontrarse sometidas a una mayor temperatura que su temperatura de solución crítica inferior (LCST) (d'Oliveira, Davoy, Arche, Malfreyt y Ghoufi, 2017) (Panayiotou, 2004).

Estos cambios en el hinchamiento de las películas nos permitirían tener un control del grado de hinchamiento al poder variar la proporción y el derivado de la acrilamida utilizado de tal manera de ajustarlo a las condiciones que se requieran en el pozo.

4.3.3.3) Efecto de la exposición a una segunda hidratación

Para estudiar el comportamiento de las películas a una segunda exposición en agua, se procedió a secar hasta su peso original mediante evaporación de agua a temperatura ambiente las películas sometidas a una primera hidratación. Luego de corroborar que alcanzaron peso constante, se introdujeron nuevamente en un recipiente de 20 mL con agua destilada y se procedió a medir la dinámica y el grado de hinchamiento por gravimetría.

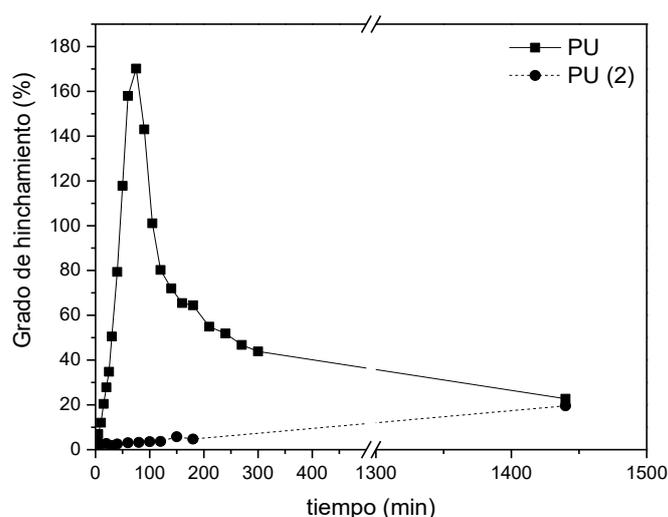


Figura 4.ac Dinámica y grado de hinchamiento de la primera y segunda hidratación del sistema poliuretano.

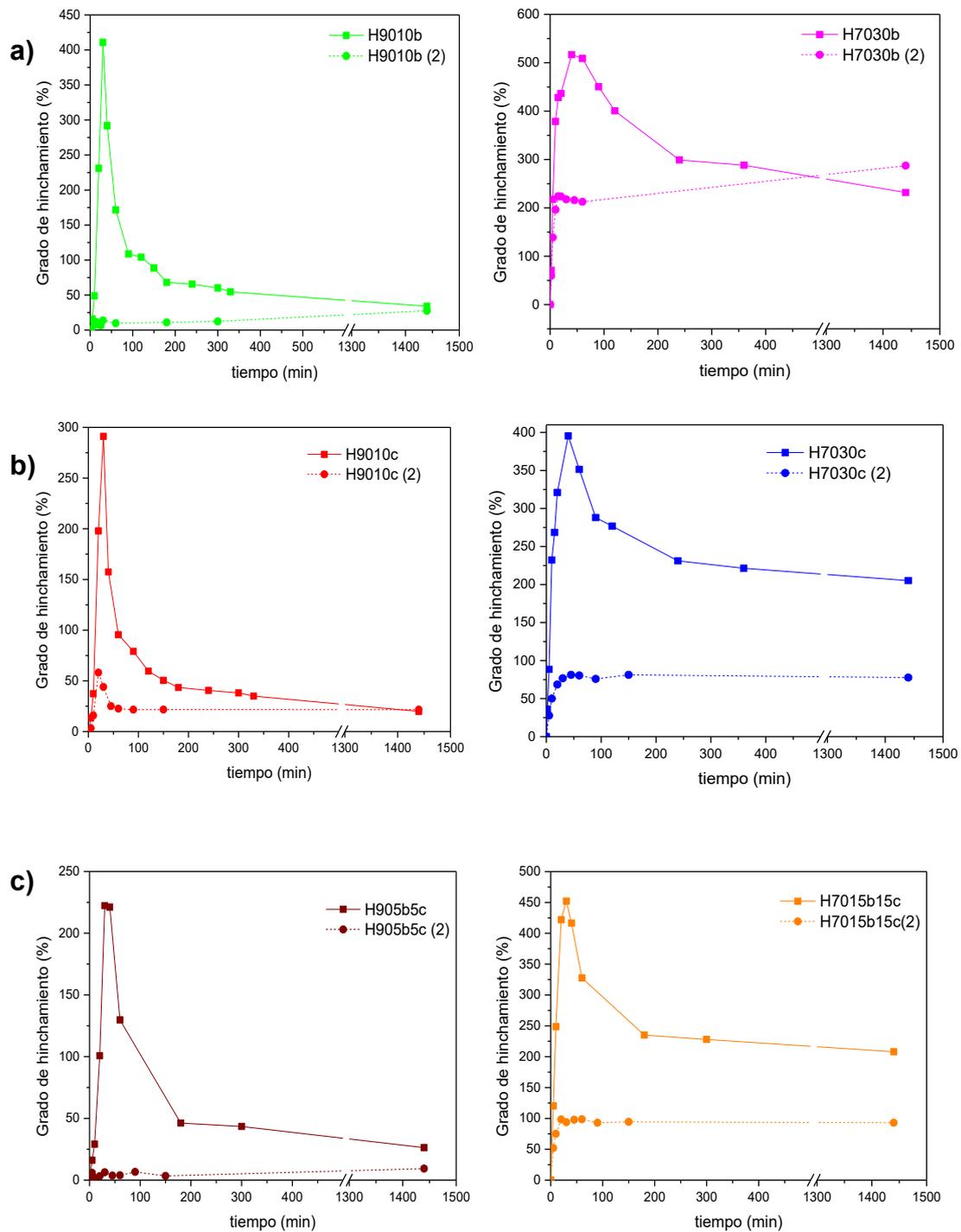


Figura 4.ad Dinámica y grado de hinchamiento de la primera y segunda hidratación del sistema poliuretano, sistema con 10% y 30% de derivados de la acrilamida.

Tabla 4.g Grado de hidratación máximo y a 24 horas del primer y segundo ensayo de inmersión en agua.

Sistema	GH máx. (%)		GH 24 h (%)	
	1° hidratación	2° hidratación	1° hidratación	2° hidratación
PU	170,15	19,57	22,77	19,57
H9010b	410,77	27,55	33,97	27,55
H7030b	516,64	287,34	231,80	287,34
H9010c	291,12	58,16	19,87	21,64
H7030c	395,43	81,27	205,14	77,68
H905b5c	222,33	9,36	26,29	9,36
H7015b15c	452,17	98,59	207,97	93,05

Se observa en la Figura 4.ac y 4.ad que la exposición a una segunda hidratación produce, en comparación con los datos obtenidos en la primera exposición en agua, la pérdida del efecto *overshooting* debido al reordenamiento de las cadenas poliméricas en la primera hidratación (Anbinder, 2011). A su vez, se detalla en la Tabla 4.g que el aumento de la cantidad del derivado de acrilamida produce un mayor grado de hinchamiento en las películas debido a la afinidad hidrofílica (interacciones puente de hidrógeno con el grupo amida) de las cadenas de NIPA y NIPMA donde, en la mayoría de los sistemas estudiados, el grado de hinchamiento máximo en la segunda hidratación es el mismo que el obtenido posterior a las 24 horas de inmersión en agua (Yan Lu, 2011) (Mallikarjuna, 2011).

4.3.4) Conclusiones

Tanto el poliuretano como los sistemas híbridos presentaron un comportamiento termo-responsivo al someter las películas a una temperatura inferior (20°C) y a una temperatura superior (50°C) a la LCST de los derivados de acrilamida, *N*-isopropilacrilamida y *N*-isopropilmetacrilamida las cuales son 37°C y 42°C respectivamente. Esta diferencia en el GH corresponde a la transición hidrofílica-hidrofóbica que presentan los derivados de la acrilamida lo que afecta la afinidad del agua por la matriz polimérica.

Por otro lado, se observó que todos los sistemas presentan en una primera hidratación el efecto *overshooting*, el cual no se observa en una segunda hidratación, debido al reacomodamiento de las cadenas de la estructura polimérica durante la primera.

4.4) Estabilidad coloidal y tamaños de partículas

4.4.1) Introducción

En la presente sección se estudia la estabilidad de las soluciones coloidales obtenidas y el tamaño de las partículas presentes. Mediante la utilización de un equipo de Dispersión dinámica de luz (DLS) se pudieron determinar ambas propiedades y evaluar cómo afectan diversos factores como el pH, temperatura y fuerza iónica a la estabilidad coloidal de las partículas en las dispersiones. También se evalúa como la presencia de cationes con diferentes cargas afectan la velocidad de coagulación de las dispersiones, mediante la determinación de la transmitancia en el tiempo a una longitud de onda determinada empleando el equipo de espectroscopía UV-Visible.

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica que permite determinar tamaños de partículas en sistemas coloidales. Se basa en mediciones del ensanchamiento Doppler de la luz dispersada Rayleigh como resultado del movimiento browniano (difusión de traslación) de las partículas. Este movimiento térmico causa fluctuaciones de tiempo en la intensidad de la dispersión y un ensanchamiento de la línea de Rayleigh.

En estas condiciones, el ancho de la línea de Rayleigh es directamente proporcional al coeficiente de difusión traslacional D_t (Santonja García, 2019).

El tamaño de partícula se obtiene a partir del coeficiente de difusión traslacional D_t y de la información de la forma de la partícula. Para una partícula esférica, se usa la relación de Stokes-Einstein para calcular el diámetro hidrodinámico D_h .

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_t} \quad \text{Ecuación 4.j}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del medio (Santonja García, 2019). La ecuación se cumple para partículas de forma esférica que no interactúan. Para partículas no esféricas, el diámetro hidrodinámico es el de una esfera hipotética que tendría el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula no esférica.

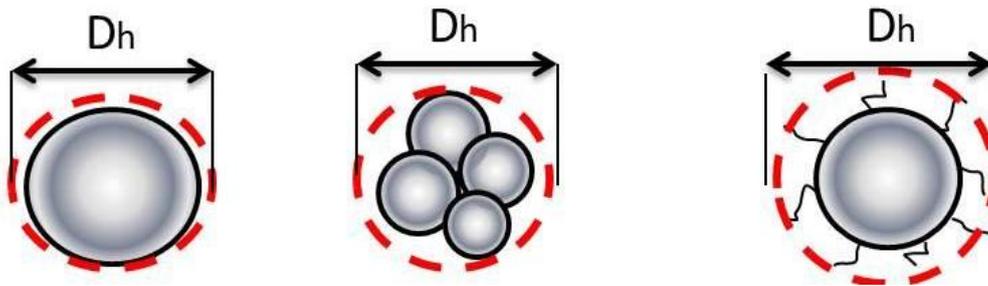


Figura 4.ae Esquema de la determinación del diámetro hidrodinámico de partículas con diferentes formas (Maravieski, 2019).

Un instrumento de DLS consta de una fuente láser, una celda de muestra, un fotodetector y una computadora con un autocorrelador. La fuente láser incide en la muestra que por lo general es una suspensión. La radiación dispersada que contiene la información de ensanchamiento Doppler incide en un tubo fotomultiplicador. Se emplea procesamiento de señal de conteo de fotones. La función de autocorrelación de la señal de dispersión se calcula y usa para obtener el coeficiente de difusión traslacional D_t , que se relaciona con el tamaño de partícula con la ecuación de Stokes-Einstein (Skoog, 2008).

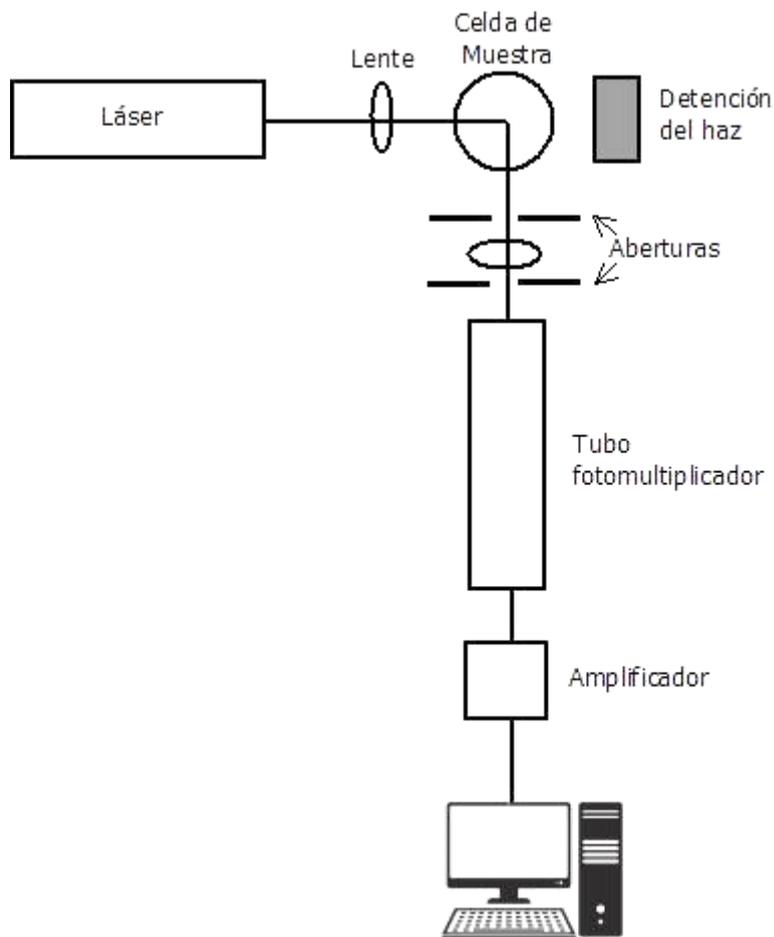


Figura 4.af Esquema general de un equipo de dispersión de luz dinámica (DLS).

4.4.2) Parte experimental

4.4.2.1) Dispersión Dinámica de luz

Para los ensayos de Dispersión de Luz Dinámica se utilizó un equipo NICOMP Z3000 de la empresa Randon S.A.



Figura 4.ag Equipo de Dispersión de Luz Dinámica NICOMP Z3000 (gentileza Randon S.A.).

Para la determinación de tamaños de partículas las condiciones utilizadas fueron las siguientes: 3 ciclos de 3 minutos cada uno con valores de viscosidad del líquido de 0,9 cp, índice de refracción de agua 1,333 junto a un ángulo de fibra externa y ángulo de dispersión de 90 ° y una longitud de onda del láser de 632,8 nm. Las muestras fueron diluidas en una relación 1:100 con agua destilada.

4.4.3) Resultados y discusión

4.4.3.1) Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

4.4.3.1.1) Determinación de LCST de pNIPA y pNIPMA

Mediante el equipo de DLS se midió el comportamiento con la temperatura en estado coloidal de los homopolímeros pNIPA y pNIPMA para establecer la temperatura de solución crítica inferior (LCST) en agua.

Tanto el pNIPA como pNIPMA muestran una temperatura de transición crítica (LCST) donde, la estructura del derivado de acrilamida pasa de una conformación de cadena extendida por debajo de la LCST mientras que colapsa en un glóbulo por encima de la LCST (d'Oliveira, Davoy, Arche, Malfreyt y Ghoufi,

2017). La LCST de estos derivados de la acrilamida están sumamente estudiadas donde LCST de pNIPA es 37°C (Park y Cho, 2008) y para pNIPMA es 38-42°C (Netopilik y Bohdanecky, 1997) (Kreuzer, Widmann, Hohn y Pantle, 2020).

Esta diferencia en la LCST de ambos polímeros se debe al impedimento estérico del grupo metilo en la estructura del pNIPMA donde, la presencia de estos grupos metilo en la cadena principal, provoca que las interacciones hidrofóbicas se vean modificadas, por lo que es necesario una temperatura mayor para que precipite el pNIPMA con relación al pNIPA (Fundueanu, Constantin, Bucatariu y Ascenzi, 2016).

Se pudo corroborar la LCST de los homopolímeros derivados de la acrilamida mediante DLS como se puede observar en la Figura 4.ah y 4.ai

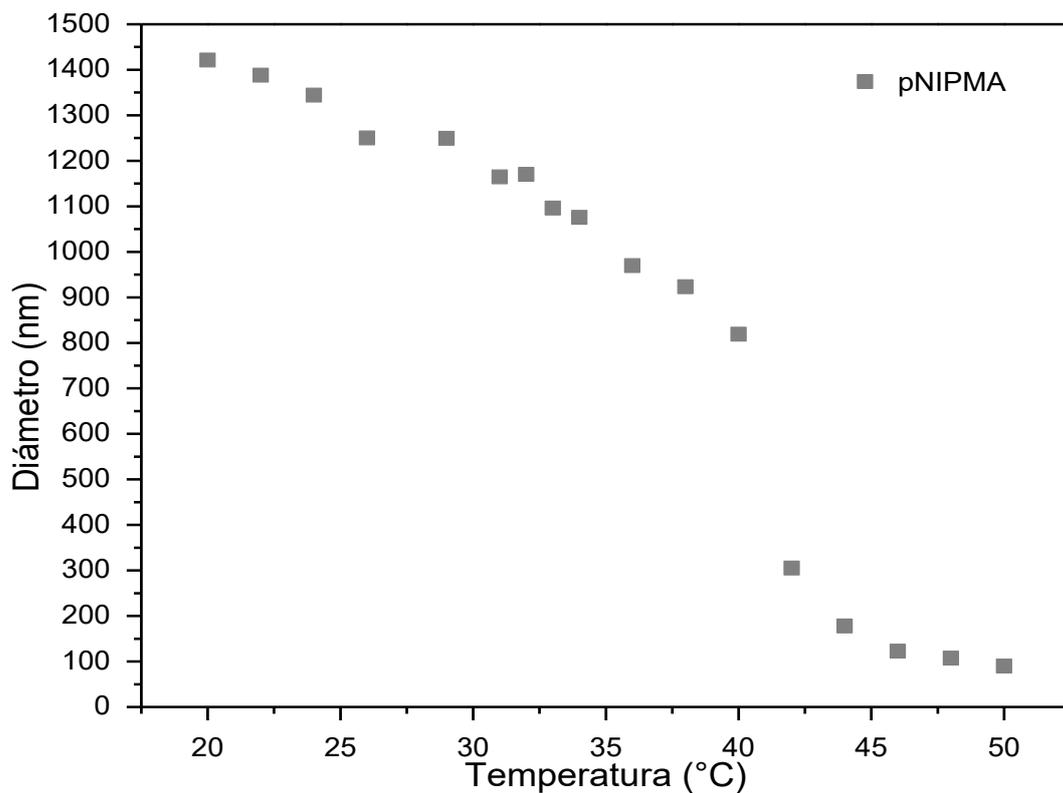


Figura 4.ah Variación del diámetro de partículas de una dispersión de pNIPMA con la temperatura.

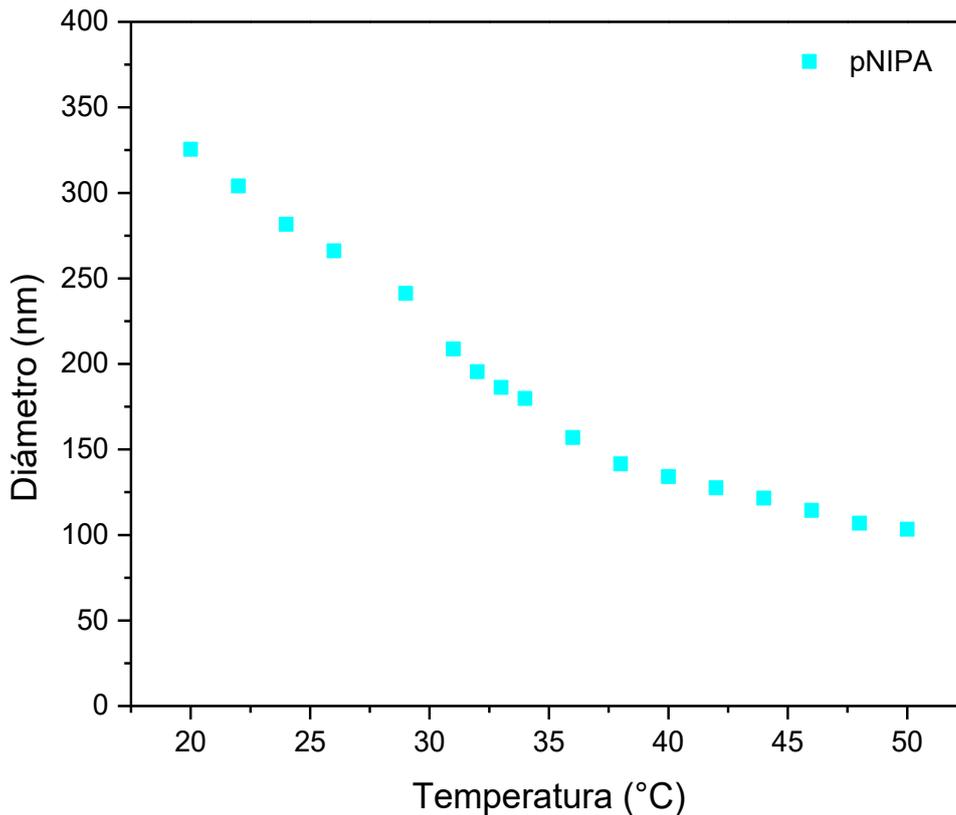


Figura 4.ai Variación del diámetro de partículas de una dispersión de pNIPA con la temperatura.

4.4.3.1.1.2) Variación del tamaño de partícula con la temperatura

A partir de los valores de LCST de los homopolímeros, se decidió estudiar los demás sistemas a 25°C y 50°C para realizar las mediciones en un rango alejado de los puntos críticos. Junto con estos valores de tamaño de partícula se calculó el cambio del diámetro de forma de evaluar la magnitud de este, utilizando la fórmula:

$$\text{Cambio de diámetro}(\%) = \frac{|D_{50} - D_{25}|}{D_{25}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.k}$$

Siendo D_{50} y D_{25} los diámetros a 50°C y 25°C respectivamente.

Por último, se sabe que los derivados de la acrilamida en cuestión son también pH responsivos (Chen, Liu, Gao, Zhang y Liu, 2013) por lo que se evaluaron los

cambios de diámetro en agua y en buffer fosfato de sodio a valores de pH 5,8; 7,14 y 8,07.

Dado que la doble capa eléctrica depende de la fuerza iónica del medio, se ajustó con KCl (Mora, 2006) de tal manera de tener una fuerza iónica $I = 0,12$.

El cálculo de la fuerza iónica se realizó mediante la fórmula $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$

Donde I es la fuerza iónica, C_i es la concentración molar del ion i en la solución y Z_i la carga correspondiente (Harris, 2001).

Tabla 4.h *Diámetros de partículas de los sistemas sintetizados a 25°C, 50°C y la relación porcentual del cambio relativo.*

Dispersión	Diámetro 25°C (nm)	Diámetro 50°C (nm)	Cambio de diámetro (%)
PU	551,2	231,1	58,07
H9010b	554,8	185,4	66,58
H905b5c	480,9	186,2	61,28
H9010c	393,1	163,8	58,33
H7030b	630,6	180,6	71,36
H7015b15c	601,5	196,9	67,26
H7030c	587,7	197,3	66,42

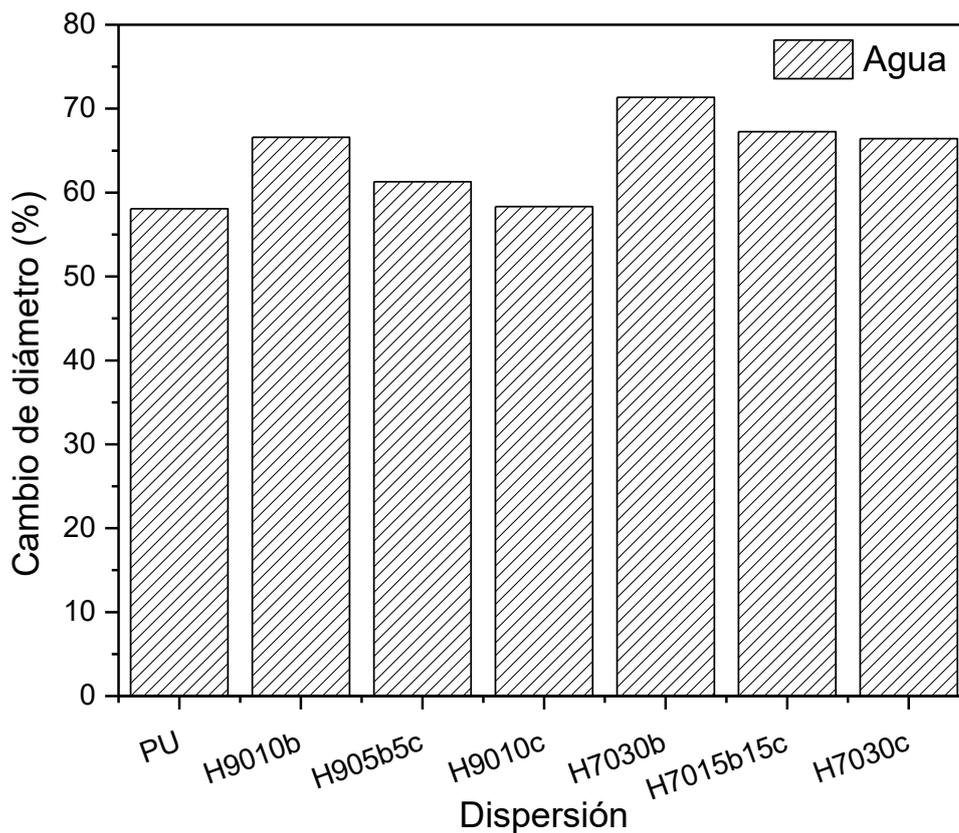


Figura 4.aj Cambio porcentual relativo de los diámetros de las partículas de las dispersiones sintetizadas al pasar de 25°C a 50°C en agua.

Analizando los gráficos anteriores, se puede observar que el incremento de la concentración del derivado de acrilamida, tanto NIPA como NIPMA, provoca un mayor cambio porcentual en el diámetro de partícula al someterse a una temperatura tanto por debajo y por encima del LCST (25°C y 50°C respectivamente). Este cambio en los valores de tamaño de partícula se debe a que, tanto el NIPA como el NIPMA, pasan de una conformación hidrofílica (donde predominan las interacciones hidrofílicas debido a las interacciones puente de hidrógeno con el grupo amida) a una hidrofóbica (predominio de interacciones hidrofóbicas por la presencia del grupo isopropilo) con el aumento de temperatura por lo que el agua alojada dentro de la matriz polimérica es expulsada de la misma al superar la temperatura LCST. De esta forma, llega a un estado colapsado de menor volumen (Yan Lu, 2011) (Mallikarjuna, 2011) (Khozhunova, 2019) (Manzano, 2015).

A su vez, la inclusión de un grupo metilo en la estructura, como en el caso del NIPMA con respecto a NIPA, conduce a un colapso relativo menor con el aumento de la temperatura, fenómeno observado también en el ensayo de hinchamiento (capítulo 4.3) donde las muestras que contienen NIPMA tienen un menor porcentaje de grado de hinchamiento debido al impedimento estérico y mayor hidrofobicidad que provoca el grupo metilo adicional.

4.4.3.1.1.3) Variación del tamaño de partícula con el pH

Tabla 4.i Diámetros de partículas de los sistemas sintetizados a 25°C a diferentes pHs.

Dispersión	Buffer pH 5,8	Buffer pH 7,14	Buffer pH 8,07
PU	241,9	396	487,4
H9010b	530,5	475,8	486,6
H905b5c	363,5	496,5	456,4
H9010c	467,5	504,8	528,4
H7030b	-	638,0	723,7
H7015b15c	-	669,2	624,0
H7030c	-	638	587,2

En la Tabla 4.i se puede observar que la variación del diámetro es diferente al someter las muestras en agua o en buffer de diferentes valores de pH. Según el pH del medio, los grupos amida y los grupos carboxílicos presentes en los sistemas híbridos pueden encontrarse en la forma protonada o ionizada. Además, la presencia de las especies iónicas de los sistemas buffers, altera la conformación de la doble capa eléctrica y la fuerza iónica del medio apantalla las fuerzas iónicas alterando el ingreso del agua a las partículas. Al igualarse las cargas positivas como negativas, los geles se compactan por lo que el grado de hinchamiento (o tamaño de partícula) será bajo. Mientras que, al aumentar el pH, los grupos carboxílicos se encontrarán en su forma ionizada, estableciéndose una repulsión electrostática, lo que da lugar a un aumento de tamaño de

partícula, y en consecuencia una expansión de la matriz (Yin, 2010) (Hu y Liu, 2006).

Los valores de las conformaciones con 30% de los derivados de la acrilamida en buffer pH 5,8 no se informan debido a que, en dicho pH, las dispersiones colapsan imposibilitando la correcta medida de la distribución del tamaño de partícula.

4.4.3.1.1.4) Variación del tamaño de partícula con la fuerza iónica del medio

La influencia de la fuerza iónica sobre el diámetro de partículas se estudió utilizando agua (pH 6,8) como solvente (Maya-Toro,2020) (Bratcher, 2021). Para las medidas se utilizaron soluciones de NaCl y CaCl₂ con concentraciones crecientes de tal manera que la fuerza iónica sea 0,015; 0,075 y 0,150. Los híbridos utilizados fueron los sistemas H9010 ya que son los menos susceptibles a coagular.

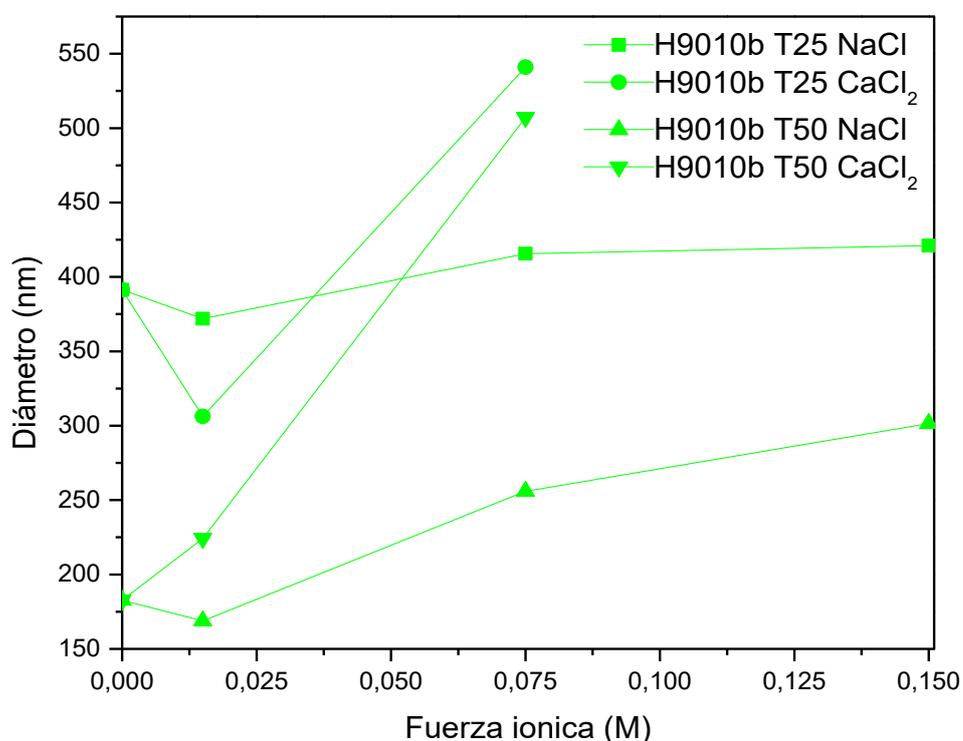


Figura 4.ak Variación del diámetro de partículas de los sistemas con 10% de NIPA en presencia de cationes mono y divalentes a diferentes valores de fuerza iónica del medio.

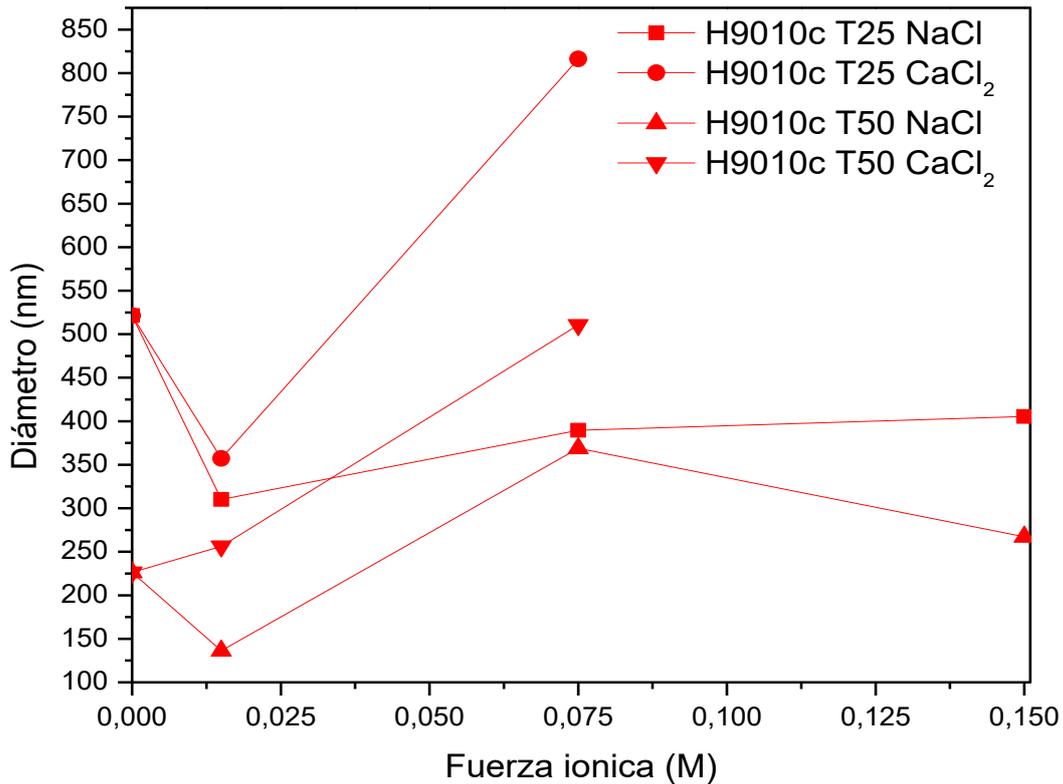


Figura 4.a1 Variación del diámetro de partículas de los sistemas con 10% de NIPMA en presencia de cationes mono y divalentes a diferentes valores de fuerza iónica del medio.

De las figuras anteriores, se observa que un incremento de la fuerza iónica provoca un mayor tamaño en los híbridos tanto en soluciones acuosas de cationes monovalentes (NaCl) como divalentes (CaCl₂). Sin embargo, a bajos valores de fuerza iónica, se observa una disminución en los diámetros (punto 1 → 2) debido a la compresión de la capa dieléctrica y a la interacción adicional entre la red polimérica cargada con los iones del medio, que no permiten que la red se hinche más, lo que conduce al comportamiento observado en el cambio del diámetro de las partículas (Roy, Swami, Kumar y Rajagopal, 2011).

El incremento de la fuerza iónica por el agregado de una sal provoca un descenso en la energía potencial de repulsión (V_R) de las partículas y una disminución en la barrera de energía potencial lo que ocasiona que, al colisionar las partículas coagulen, desestabilizando el sistema coloidal. El aumento de

concentración de iones de una sal puede alcanzar una concentración que produce la coagulación del sistema, y se la denomina Concentración Crítica de Coagulación (CCC) donde todos los choques son eficaces debido a la anulación de la barrera energética y por lo tanto el sistema se vuelve inestable (Meyers, 1999) (Shaw ,1980).

Esto se observa en las soluciones expuestas a CaCl_2 donde (a partir de una fuerza iónica de 0,075) se produce una coagulación incipiente mientras que para iones monovalente como en el caso del Na^+ , el aumento de la fuerza iónica no provoca un colapso drástico en los sistemas. Este comportamiento se observa tanto en los híbridos con NIPA como los que contienen NIPMA.

4.4.3.1.2) Estabilidad coloidal

El potencial zeta es un parámetro de los sistemas coloidales que indica el potencial electro-cinético y se denota por lo general con la letra griega zeta, ζ y es un indicador de la estabilidad de la dispersión. El módulo (no el signo de la carga) del potencial zeta proporciona información sobre la repulsión electrostática que tiene lugar entre las partículas o gotas en la suspensión. Un valor de potencial zeta más elevado indica que la suspensión será más estable respecto de una que tenga un valor de potencial zeta cercano a cero. Cuando el potencial zeta es cercano a cero la suspensión tiene una alta probabilidad de desestabilización, las partículas pueden aglomerarse y la dispersión separarse en fases (Lorenzo-Acosta, 2006) (Betancur, Jimenez, y Linares, 2012).

Desde un punto de vista físico, el potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial; es decir que es el punto donde se unen la capa difusa y la de Stern. También el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria unida a la partícula dispersada. Este valor puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial, no pueden medirse en los fluidos (Mayoral, Moreno y Martínez,2014).

La medida del potencial zeta es de gran utilidad principalmente para determinar la estabilidad de un sistema coloidal. De esta manera, si las partículas en

suspensión poseen un valor de potencial zeta, ya sea negativo o positivo, mayor a 130mV, tenderán a repelerse generando un sistema estable con baja probabilidad de floculación (Tibaquirá, Moran, Otanicary Posner,2007):

El dispositivo usado para medir potencial zeta emplea la técnica de dispersión electroforética de la luz. El sistema mide la desviación Doppler causada por una partícula que es movida electroforéticamente. Un par de electrodos son insertados en la muestra del fluido por medio de los cuales el sistema aplica un campo eléctrico que hace que las partículas alcancen una velocidad, conocida como velocidad electroforética.

Los electrodos positivo y negativo son cambiados de polaridad de tal forma que las partículas se mueven continuamente de un electrodo hacia el otro. La muestra que está entre los electrodos es iluminada con un rayo láser y la dispersión de este rayo láser es usada para determinar la desviación Doppler causada por el movimiento de las partículas. Conociendo esta desviación, las propiedades ópticas y geométricas del dispositivo se determina la movilidad electroforética (μ) mediante la siguiente ecuación (Tibaquirá, Moran, Otanicary Posner,2007):

$$\mu = \frac{\Delta\omega\lambda_0}{4\pi n E \sin(\frac{\theta}{2})} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde, μ es la movilidad electroforética; ω el cambio de frecuencia; λ_0 la longitud de onda del láser; n el índice de refracción del medio; E la fuerza del campo eléctrico y θ el ángulo entre el haz incidente y la luz dispersada.

Existen dos modelos que relacionan el potencial zeta (ζ) con la movilidad electroforética (μ); uno es el de Hückel y el otro el de Smoluchowski.

El modelo de Hückel describe el comportamiento de partículas esféricas en soluciones de electrolitos diluidas donde la longitud de Debye (κ^{-1}) es grande en comparación al radio de curvatura de la partícula mientras que el modelo de Helmholtz-Smoluchowski describe el otro límite, donde κ^{-1} es despreciable respecto al radio de curvatura de la superficie de la partícula en cuestión. Esta situación es típica en soluciones concentradas de electrolito, cuyos iones

apantallan intensamente la carga superficial y el potencial cae rápidamente a cero (Fernández, 2019).

La mayoría de los sistemas de interés en ciencia de coloides no se corresponde con ninguno de los dos casos límites. Debido a esto, Henry dedujo una ecuación que responde a la zona de interés y que recupera la forma de las ecuaciones de Hückel y de Helmholtz-Smoluchowski en los límites (Castro, 2011) (Fernández, 2019):

$$\mu = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta_0} f(\kappa\alpha) \quad \text{Ecuación 4.m}$$

Donde, μ es la movilidad electroforética; ζ el potencial zeta; ε la permitividad dieléctrica; η_0 la viscosidad y $f(\kappa\alpha)$ es una función polinómica que se introduce al utilizar la expresión de Debye-Hückel y tiene en cuenta los efectos de retardo electroforético, donde $f(\kappa\alpha) \rightarrow 1$ para el límite de Hückel y $f(\kappa\alpha) \rightarrow 1,5$ en el límite de Smoluchowski (Hiemenz, 1997).

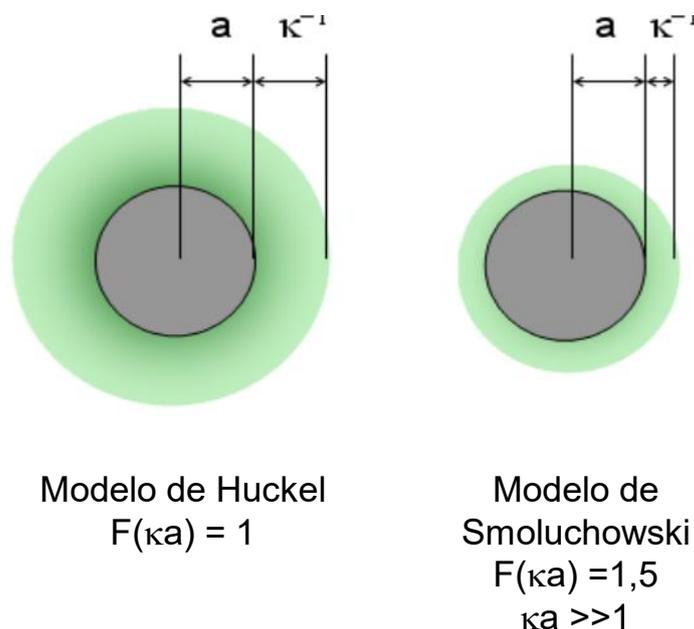


Figura 4.am Esquema comparativo del radio de la partícula (α) con la distancia desde la superficie de la partícula hasta el borde de la doble capa (κ^{-1}) (Bumiller, 2012).

Se ensayaron los diferentes sistemas sintetizados a temperatura ambiente utilizando agua como solvente en una concentración 1:100 donde las condiciones de los ensayos fueron los indicados en la Tabla 4.j:

Tabla 4.j Condiciones de ensayo en *Dispersión Dinámica de Luz*.

Temperatura	23°C
Viscosidad del líquido	0,933 cP
Índice de refracción del líquido	1,333
Longitud de onda del láser	632,8 nm
Ángulo de fibra externo	-19 grados
Ángulo de dispersión	-14,1368 grados
Constante dieléctrica	78,5
Distancia entre electrodos	0,4 cm
Fuerza de campo electrónico	4 V/cm

A partir de estas condiciones los resultados de potencial zeta de las dispersiones expresadas en mV se muestran en la Figura 4.an:

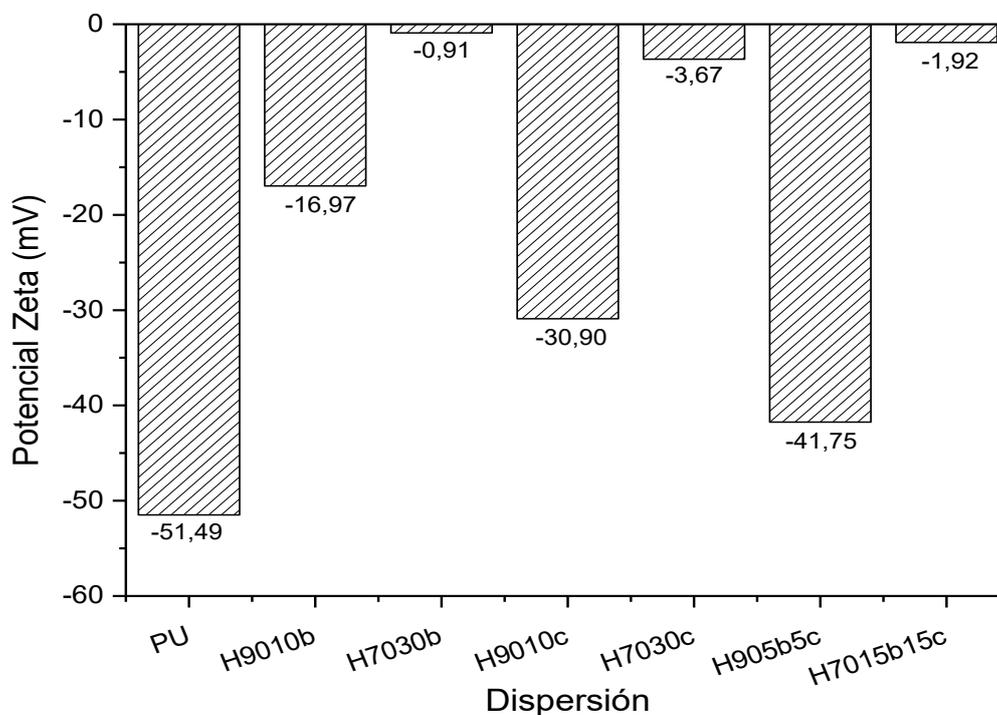


Figura 4.an Valores de potencial zeta de las dispersiones obtenidas.

Como punto de partida se utilizó el homopolímero poliuretánico (PU), el cual, como puede observarse, tiene un potencial zeta de -51,49mV evidenciando la gran estabilidad coloidal de este tipo de sistemas.

Sin embargo, al incrementar la cantidad de NIPA o NIPMA, este potencial rápidamente se acerca a cero correlacionado a que los homopolímeros de estos derivados de acrilamida poseen potenciales cercanos a cero (Hernandez Abril, 2016) (Shi, Yu y Wang, 2014) lo cual determina la poca estabilidad coloidal como se ha observado en los ensayos de variación del tamaño de partícula con la fuerza iónica, donde el potencial zeta cercano a cero indica que las fuerzas repulsivas entre las partículas decrecen por lo que el sistema puede formar aglomerados y eventualmente separarse en fases.

4.4.3.2) Espectroscopía UV-Vis para el estudio de la velocidad de coagulación

Para que un coloide se aglutine (coagule), es necesario que las partículas que lo componen se aproximen a una distancia a la cual la barrera de energía no es suficiente para evitar el colapso. Esto sucede cuando el potencial zeta desciende hasta un punto llamado "punto isoeléctrico" ($\zeta=0$), lo que sucede si se neutraliza la carga q o se incrementa el número de iones en la solución (Aguilar, 2002).

Al aumentar la concentración del electrolito, se incorporan contraiones en la capa difusa, disminuye la magnitud de las fuerzas repulsivas permitiendo la eliminación de la barrera de energía provocando una compresión de la doble capa eléctrica y que el sistema coagule (Fúquene y Yate, 2018) (Salcedo, 2008) (Valencia, 1992) (Salanger, 1987 y 2007).

Mediante un equipo de espectroscopia UV-Visible UV-1800 Shimadzu (apartado 4.1.2.2) se estudió la dinámica de coagulación de los híbridos mediante turbidimetría cronometrando el descenso de la transmitancia de la muestra al encontrarse en presencia de iones mono y divalentes.

A pesar de que las velocidades de colapso son en tiempos muy cortos (0,5-1,5 segundos) se puede ver como la utilización de soluciones de iones divalentes

como el Ca^{+2} provoca, como era de esperar, que las muestras colapsen en menor tiempo que con iones Na^+ . Esta diferencia de tiempos se vuelve más marcada en las muestras de mayor cantidad del derivado de acrilamida.

Por un lado, la velocidad de colapso de los híbridos al ser sometidos a diferentes fuerzas iónicas. En estos estudios se sometió a las muestras a un ión monovalente, como el Na^+ proveniente del NaCl , y a la presencia de iones divalentes Ca^{+2} , provenientes de soluciones de CaCl_2 en agua. En esta experiencia se prepararon soluciones de NaCl y CaCl_2 en agua con una fuerza iónica de 0,15 y se midió la señal obtenida a 420 nm en el tiempo (Amalvy, 1998).

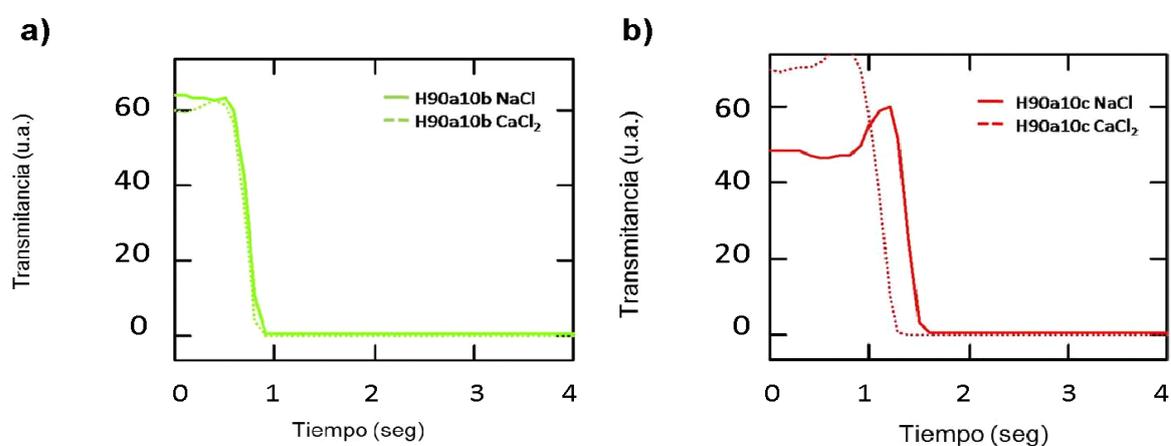


Figura 4.ao Variación de la transmitancia en función del tiempo de los sistemas H9010 con a) NIPA y b) NIPMA en presencia de iones mono y divalentes.

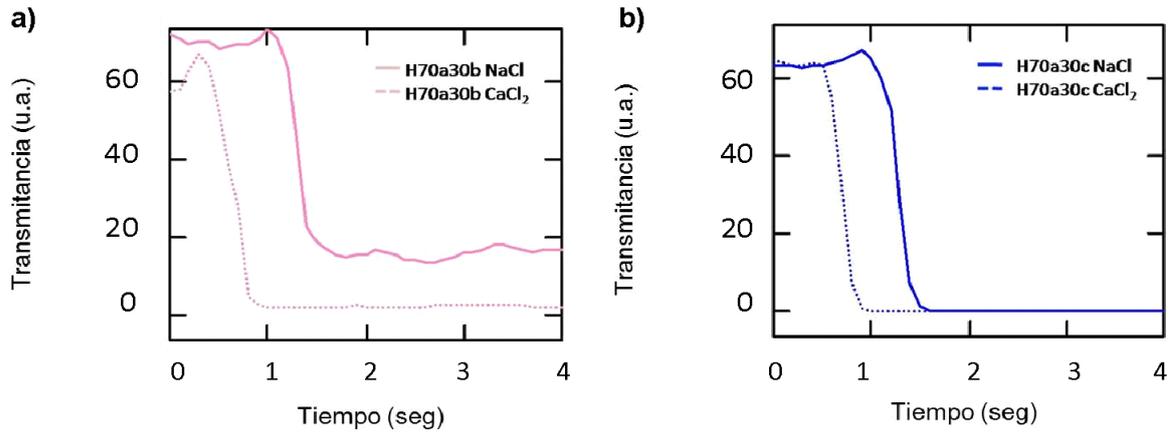


Figura 4.ap Variación de la transmitancia en función del tiempo de los sistemas H7030 con a) NIPA y b) NIPMA en presencia de iones mono y divalentes.

Por otro lado, el cambio en la temperatura de transición del pNIPA cambia según la concentración y la sal utilizada (Inotama, Goto y Saito, 1992). Las sales siguen aproximadamente la serie de Hofmeister y pueden ser clasificados de acuerdo con su eficiencia en la disminución de la temperatura de transición:

$Cs^+ < Rb^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ba^{2+}$ (Dhara y Chatterji, 2000).

Según los resultados observados los sistemas coagulan en menores tiempos en presencia de iones divalentes pudiéndose apreciarse con mayor énfasis en los sistemas H7030b y H7030c.

4.4.4) Conclusiones

Mediante la utilización de las técnicas de dispersión dinámica de luz y espectroscopia UV-Visible se pudo determinar el comportamiento de los sistemas coloidales frente a varios estímulos como fueron la temperatura, el pH y la fuerza iónica. También se evaluó la estabilidad coloidal en agua mediante la determinación del potencial zeta de los sistemas en dispersión, utilizando el poliuretano como referencia.

Al someter a los sistemas frente a cambios en la temperatura se pudo evaluar el carácter responsivo de ellos y el efecto que ejerce, primero la proporción del derivado de acrilamida (NIPA y NIPMA) y segundo, el efecto del grupo metilo adicional en la estructura del NIPMA.

La exposición frente a diferentes valores de pH permitió evaluar como el carácter hidrofílico de los sistemas varía con el grado de ionización de los grupos funcionales de las moléculas.

Se estudió el comportamiento de los sistemas coloidales frente a la presencia de diferentes concentraciones de iones (fuerza iónica) y la presencia de cationes con distinta carga.

4.5) Bibliografía

Aguilar, M. I. (2002). Tratamiento fisicoquímico de aguas residuales: coagulación-floculación. Editum.

Alli, A., y Hazer, B. (2008). Poly (*N*-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *European Polymer Journal*, 44(6), 1701-1713.

Amalvy, J. I. (1998). Colloidal and film properties of carboxylated acrylic latices-effect of surfactant concentration. *Pigment and Resin Technology*. 27 (1) 20–27.

Anbinder, P. S., Peruzzo, P. J., Amalvy, J. I. (2016). Effect of food additives on the microstructure, mechanical and water transport properties of polyurethane films. *Progress in Organic Coatings*, 101, 207-215.

Askeland, D. y Wright W. (2016). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (7ma ed.). International Thomson Editores. pp.588-589.

Benavente, R. (1997). Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristales líquidos y orientación. En A. Varela Lafuente (Coord.), *Elementos estructurales con materiales polímeros* (pp. 49-63). Universidade. ISBN: 84-89694-35-4.

Betancur, B., Jimenez, D. M., y Linares, B. G. (2012). Zeta potential as a criterion for optimization of coagulant dosage in a drinking water treatment plant. *Dyna*, 79(175), 166-172.

Bhardwaj, Y. K., Sabharwal, S., y Majali, A. B. (2000). Dynamic swelling kinetics of radiation polymerized poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) and 2-hydroxy ethyl methacrylate-co-ionic hydrogels – Part I: Swelling in aqueous solution. *International Journal of Polymeric Materials*, 17(3), 239-252.

Billmeyer, F. (1975). *Ciencia de los Polímeros*. Reverté. España.

Bilyeu, B., W. Brostow y Menard K. P. (2001). Compuestos epóxidos termoestables y sus aplicaciones III. Ecuaciones cinéticas. *Journal of Materials Education* 23: 201 - 219.

Brannon-Peppas, L. y Peppas N. A. (1988). Structural analysis of charged polymeric networks. *Polymer Bulletin* 20(3): 285-289.

Brannon-Peppas, L. y Peppas N. A. (1991). Time-dependent response of ionic polymer networks to pH and ionic strength changes. *International Journal of Pharmaceutics* 70 (1-2): 53-57.

Bratcher, J. C., Kaszuba, J. P., Herz-Thyhsen, R. J., y Dewey, J. C. (2021). Ionic Strength and pH Effects on Water–Rock Interaction in an Unconventional Siliceous Reservoir: On the Use of Formation Water in Hydraulic Fracturing. *Energy y Fuels*, 35(22), 18414-18429.

Brostow, W., R. Chiu, I. M. Kalogeras y A. Vassilikou-Dova (2008). Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Materials Letters* 62(17– 18): 3152-3155.

Bumiller, M. (2012). Review: ISO 13099 colloidal systems—Methods for zeta potential determination. Horiba. Retrieved January 30, 2023, from https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Particle_Characterization/Webinars/Slides/TE019.pdf.

Caffarena, E. R., y Grigera, J. R. (1997). Glass transition in aqueous solutions of glucose. Molecular dynamics simulation. *Carbohydrate Research*, 300(1), 51-57.

Castro, N. A. (2011). Procesos de migración de contaminantes asociados a coloides en un almacenamiento geológico de residuos radiactivos (Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid). <https://repositorio.uam.es/handle/10486/6516>.

Celeghin A. y Rubiolo A., (2004). Variación de las características de formulaciones con edulcorantes similares a las de caramelos duros de bajas calorías con el contenido de agua. *Revista FABICIB*. Centro de Publicaciones de la Universidad Nacional del Litoral. (Santa Fe), 8: 205-217.

Chen, J., Liu, M., Gao, C., Lü, S., Zhang, X., y Liu, Z. (2013). Self-assembly behavior of pH and thermo-responsive hydrophilic ABCBA-type pentablock copolymers synthesized by consecutive RAFT polymerization. *RSC advances*, 3(35), 15085-15093.

Cortez, P. M. M. (2020). El accesorio de reflexión total atenuada (ATR). En *Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*. México: CIATEJ.

Dean, J. A. The Analytical Chemistry Handbook. New York. McGraw Hill, Inc. 1995. pp. 15.1–15.5

Dhara, D., y Chatterji, P. R. (2000). Phase transition in linear and cross-linked poly (*N*-isopropylacrylamide) in water: effect of various types of additives. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 40(1), 51-68.

Díez-Pena, E., Quijada-Garrido I. y Barrales-Rienda J.M., (2002) On the water swelling behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)], their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs), Polymer ,43 (16) 4341-4348.

Díez-Peña, E., Quijada-Garrido, I., y Barrales-Rienda, J. M. (2003). Analysis of the Swelling Dynamics of Cross-Linked P (N-iPAAm-c o-MAA) Copolymers and Their Homopolymers under Acidic Medium. A Kinetics Interpretation of the Overshooting Effect. Macromolecules, 36(7), 2475-2483.

Faraldos, M., y Goberna, C. (2da ed.) (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. 1-1052. Editorial del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España.

Farasat, A., Sefti, M. V. y Sadeghnejad, S. (2017). Effects of reservoir temperature and water salinity on the swelling ratio performance of enhanced preformed particle gels. Korean Journal of Chemical Engineering 34, 1509-1516

Feijó, F. D., Magalhães, W. F., Freitas, R. F., y Sousa, R. G. (1999). Study of the influence of monomer and crosslinking agent concentrations in poly (*N*-isopropylacrylamide) gel structure through Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. Polímeros, 9, 33-38.

Fernández, F. A. (2019). Construcción y evaluación funcional de ensamblados supramoleculares electroactivos de poliaminas modificadas con centros de ferroceno (Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata).

Fomenko, A., Pospíšil, H., Sedlakova, Z., Pleštil, J., y Ilavský, M. (2002). Phase transition in swollen gels Part 32: Temperature transition in charged poly(*N*-isopropylmethacrylamide) hydrogels in water and aqueous NaCl solutions. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(18), 4360-4367.

- Fox T., G. (1956). Bulletin of the American Physical Society, 1, 123.
- Fundueanu, G., Constantin, M., Bucatariu, S., Ascenzi, P. (2016). Poly (*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-isopropylmethacrylamide). Thermo-Responsive Microgels as Self-Regulated Drug Delivery System. Macromolecular Chemistry and Physics, 217(22), 2525-2533.
- Fúquene, D. M., y Yate, A. V. (2018). Ensayo de jarras para el control del proceso de coagulación en el tratamiento de aguas residuales industriales. Documentos de Trabajo ECAPMA, 2 (1).
- García Manzano, M. F. (n.d.). Materiales poliméricos funcionalizados: síntesis, modificación y estudios de propiedades. (Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza) <http://hdl.handle.net/10803/401671>.
- García, M. (2016). Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS). Repositorio Universidad Autónoma Del Estado de México. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500,11799,68318>.
- Gordon M., y Taylor J. S. (1952). Journal of Applied Chemistry, 2, 495.
- Günzler, H., y Gremlich, H. U. (2002). IR spectroscopy. An introduction.
- Harris, D. C. (2001). Efecto de la fuerza iónica en la solubilidad de sales. In Análisis Químico Cuantitativo (2da ed., pp. 173-176). Editorial Reverté.
- Hernandez Abril, P. A. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas híbridas termosensibles de PNIPAM-quitosano-FL y su aplicación potencial en liberación controlada de fármacos (Tesis de maestría, Universidad de Sonora, México). <http://hdl.handle.net/20.500.12984/6194>.
- Hiemenz, P. C. (1997). Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3ed.; Marcel Dekker, C. New York,
- Hu, J. L., Liu, B. H., y Liu, W. G. (2006). Temperature/pH dual sensitive *N*-isopropylacrylamide/polyurethane copolymer hydrogel-grafted fabrics. Textile Research Journal, 76(11), 853-860.
- Inomata, H., Goto, S., Otake, K., y Saito, S. (1992). Effect of additives on phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels. Langmuir, 8(2), 687-690.

Irusta, L., y Fernandez-Berridi, M. J. (1999). Photooxidative behavior of segmented aliphatic polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability*, 63(1), 113-119.

Jung, S. C., y Bae, Y. C. (2009). The effects of interaction energy on the volume phase transition of *N*-isopropylacrylamide-co-*N*-isopropylmethacrylamide nano-sized gel particles: Applicability of molecular simulation technique. *Polymer*, 50(20), 4957-4963.

Kokufuta, M. K., Sato, S., Kokufuta, E. (2012). LCST behavior of copolymers of *N*-isopropylacrylamide and *N*-isopropylmethacrylamide in water. *Colloid and Polymer Science*, 290(16), 1671-1681.

Kozhunova, E. Y., Vyshivannaya, O. V., y Nasimova, I. R. (2019). "Smart" IPN microgels with different network structures: Self-crosslinked vs conventionally crosslinked. *Polymer*, 176, 127-134.

Kraftmakher, Y. (2004). *Modulation Calorimetry: Theory and Applications* (1 ed). (S.S. Media, Ed.) Heidelberg, Alemania.

Kreuzer, L. P., Widmann, T., Bießmann, L., Hohn, N., Pantle, J., M rkl, R., M ller-Buschbaum, P. (2020). Phase transition kinetics of doubly thermoresponsive poly (sulfobetaine)-based diblock copolymer thin films. *Macromolecules*, 53(8), 2841-2855.

Kwei, T. K. (1984). The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 22(6), 307-313.

Lee, W. y Shieh, C. (1999). pH-thermoreversible hydrogels. II. Synthesis and swelling behaviors of *N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid-co-sodium acrylate hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1955-1963.

López-Beceiro, J. (2011). Modelización de la transición vítrea con relajación entálpica a partir de datos térmicos. (Tesis doctoral, Universidad da Coruña).

Lorenzo-Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 40(2), 10-17.

Lu, Y., y Ballauff, M. (2011). Thermosensitive core-shell microgels: From colloidal model systems to nanoreactors. *Progress in Polymer Science*, 36(6), 767-792.

Lucas, E. F., Soares, B. G., y Monteiro, E. (2001). *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, Brazil: E-papers.

Luengo Rico, G. (1993). *Mezcla de polímeros: Estudio de su compatibilidad*. (Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid)

Luo, Wang y Ying (1997). Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer. *Macromolecules* 30(15): 4405-4409.

Mallikarjuna, B., Rao, K. M. S., Prasad, C. V., Rao, K. C., Rao, K. K., y Subha, M. C. S. (2011). Synthesis, characterization, and use of Poly (*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-vinylcaprolactam) crosslinked thermoresponsive microspheres for control release of Ciproflaxin hydrochloride drug. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 1 (6), 171-177.

Maravieski, S. P. (2019) *Teorias e Métodos da Biofísica*. Atena. 1 (10), 98-111.

Maya-Toro, G. A., Cardona, L., Rueda, M., y Cortés, F. (2020). Effect of ionic strength in low salinity water injection processes. *CTyF-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 10(2), 17-26.

Mayoral, J. B., Moreno, A. C., y Martínez, E. S. M. (2014). Potencial zeta en la determinación de carga superficial de liposomas. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8(4), 19.

Mele, B. (2004). Kinetics of demixing and remixing in poly (*N*-isopropylacrylamide)/water studied by modulated temperature DSC. *Macromolecules*, 37(25), 9596-9605.

Menard, K. P. y Menard N. R. (2002). *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley y Sons, Inc.

Menczel, J. D., y Prime R. B. (2009). *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. Wiley.

Meyers, D. (1999). Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications. Wiley-VCH. Alemania.

Mora, C. P., Tello, M. E., y Martínez, F. (2006). Validación de una metodología analítica para la cuantificación de naproxeno en estudios de reparto líquido/líquido mediante espectrofotometría ultravioleta. Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas, 35(1), 81-105.

Netopilik M., Bohdanecky M., Chytrý V y Ulbrich K. (1997), Cloud point of poly(*N*-isopropylmethacrylamide) solutions in water: is it really a point?, Macromolecular Rapid Communications, 18, 107-111.

Nistor, M. T., Chiriac, A. P., Vasile, C., Verestiuc, L., y Nita, L. E. (2011). Synthesis of hydrogels based on poly (NIPAM) inserted into collagen sponge. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 87(2), 382-390.

Otake, K., Inomata, H., Konno, M., y Saito, S. (1990). Thermal analysis of the volumetric phase transition with *N*-isopropylacrylamide gels. Macromolecules, 23(1), 283-289.

Panayiotou, M. (2004). Synthesis and Characterization of Thermoresponsive Polymers, Hydrogels and Microgels, based on Poly (N-substituted acrylamides) (Doctoral dissertation, Université Polytechnique Athènes).

Pardini, F. M. (2016). Híbridos poliuretano/acrílico pH-responsivos: Síntesis, caracterización y aplicaciones potenciales (Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata).

Pardini, F. M., y Amalvy, J. I. (2014). Synthesis and swelling behavior of pH-responsive polyurethane/poly [2-(diethylamino) ethyl methacrylate] hybrid materials. Journal of Applied Polymer Science, 131(2), 5-6.

Pardini, O. R., y Amalvy, J. I. (2008). FTIR, ¹H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids. Journal of Applied Polymer Science, 107(2), 1207-1214.

Park, C. W., Cho, S. M., y Kim, B. K. (2006). Synthesis and properties of thermosensitive polyurethane-*b*-poly(*N*-isopropyl acrylamide). Reactive and Functional Polymers, 66(6), 585-591.

Peppas, N. A., y Urdahl, K. G. (1988). Anomalous penetrant transport in glassy polymers—VIII. Solvent-induced cracking in polystyrene. *European Polymer Journal*, 24, 13.

Peruzzo, P. J. (2009). Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales (Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata).

Peruzzo, P. J., Anbinder, P. S., Pardini, O. R., Costa, C. A., Leite, C. A., Galembeck, F., y Amalvy, J. I. (2010). Polyurethane/acrylate hybrids: Effects of the acrylic content and thermal treatment on the polymer properties. *Journal of applied polymer science*, 116(5), 2694-2705.

Peruzzo, P. J., Anbinder, P. S., Pardini, O. R., Vega, J., Costa, C. A., Galembeck, F., y Amalvy, J. I. (2011). Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 429-437.

Plattner, B., Strahm, B., y Rausch, K. (2001). The phase transition analyzer and its impact on extrusion processing of foodstuffs. ASAE Paper No. 016067. St. Joseph, Mich.: ASAE.

Pradeep, S. A., Kharbas, H., Turng, L. S., Avalos, A., Lawrence, J. G., y Pilla, S. (2017). Investigation of thermal and thermomechanical properties of biodegradable PLA/PBSA composites processed via supercritical fluid-assisted foam injection molding. *Polymers*, 9(1), 22.

Privalko, V. P., y Korskanov, V. V. (1999). Thermoelastic Behaviour of Amorphous Polymers Above and Through the Glass Transition Interval I. Polystyrene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55(3), 741-750.

Ribeiro, C. A. (2012). Síntese e caracterização de Hidrogéis termossensíveis baseados em Poli (*N*-isopropilacrilamida). (Dissertação de Mestrado em Ciência de Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá).

Ross, Y. H. (2010). Glass transition temperature and its relevance in food processing. *Annual Review of Food Science and Technology*, 1, 469–496.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., y Llewellyn, P. (2006). *Handbook of Clay Science*. 12.11, 1003-1018. Elsevier Science.

- Roy, P. K., Swami, V., Kumar, D., y Rajagopal, C. (2011). Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4), 2415-2423.
- Rozsa, C., Danay, D., Galego, N., Cyras, V., y Vázquez, A. (2004). Miscibilidad de mezclas poliméricas de polihidroxialcanoatos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(2), 55-66.
- Salager, J. L. (1987). Doble Capa Eléctrica Interfacial, Cuaderno FIRP N° 610.
- Salager, J. L. (2007). Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski). Mérida: Universidad de los Andes.
- Salcedo, C. F. R. (2008). Uso y control del proceso de coagulación en plantas de tratamiento de agua potable (Vol. 12).
- Santonja García, M. (2019). Caracterización del tamaño de nanopartículas sintéticas mediante fraccionamiento en flujo por campo de flujo asimétrico (AF4) con detector de dispersión de luz dinámica (DLS) (Tesis de Grado, Universidad de Zaragoza).
- Schneider, H. A. (1997). Conformational Entropy Contributions to the Glass Temperature of Blends of Miscible Polymers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2), 229-248.
- Schneider, H. A., Rieger, J., y Penzel, E. (1997). The glass transition temperature of random copolymers: 2. Extension of the Gordon-Taylor equation for asymmetric Tg vs composition curves. *Polymer*, 38(6), 1323-1337.
- Serrano Martínez, J. L. (2012). Instrumentación y métodos de análisis químico: espectroscopia infrarroja (pp. 2-10). Retrieved from http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf.
- Seymour, R. B., y Carraher, C. E. (1995). Introducción a la química de los polímeros. Reverté. pp.33-34.
- Shah, L. A., Farooqi, Z. H., Naeem, H., Shah, S. M., y Siddiq, M. (2013). Synthesis and characterization of poly (*N*-isopropylacrylamide) hybrid microgels with different cross-linker contents. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35, 1522-1529.

Shaw, D. J. (1980). Introduction to Colloid and Surface Chemistry (3ra. ed.) Butterworths.

Shi, S., Yu, Y., y Wang, T. (2014). Poly(methyl methacrylate)/poly(*N*-isopropylacrylamide) core-shell particles prepared by seeded precipitation polymerization: Unusual morphology and thermo-sensitivity of zeta potential. Chinese Journal of Polymer Science, 32, 524–530.

Shibayama, M., Mizutani, S. Y., y Nomura, S. (1996). Thermal properties of copolymer gels containing *N*-isopropylacrylamide. Macromolecules, 29(6), 2019-2024.

Shieh, L. Y., y Peppas, N. A. (1991). Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. XI. The dynamic swelling behavior of hydrophilic copolymers containing multiethylene glycol dimethacrylates. Journal of Applied Polymer Science, 42, 1579.

Skoog, D. A., Holler F. J., y Nieman T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis. 5th ed. New York. (905–908).

Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis. Cengage learning.

Skoog, D. A., Holler, F. J., y Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental.

Smith, M. J., y Peppas, N. A. (1985). Effect of the degree of crosslinking on penetrant transport in polystyrene. Polymer, 26(4), 569-574.

Smothers, W. J., y Chiang Yao. (1958). Differential thermal analysis: Theory and practice. Ohem. Publ. Co.

Sousa, R. G., Magalhães, W. F., y Freitas, R. F. (1998). Glass transition and thermal stability of poly(*N*-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide. Polymer Degradation and Stability, 61(2), 275-281.

Su, G., Zhou, T., Liu, X., y Ma, Y. (2017). Micro-dynamics mechanism of the phase transition behavior of poly (*N*-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels revealed by two-dimensional correlation spectroscopy. Polymer Chemistry, 8(5), 865-878.

Sun, D. W. (1st ed.). (2009). Infrared spectroscopy for food quality analysis and control. Academic press.

Tibaquirá, J. E., Moran, J., Otanicar, T., y Posner, J. D. (2007). Mediciones de potencial zeta de microesferas de vidrio en glicol de etileno y en soluciones tampón de fosfato. *Scientia et technica*, 1(35).

Uceta, M. A. L., y Zubiaga, A. H. (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias.

Urdahl, K. G., y Peppas, N. A. (1987). Anomalous penetrant transport in glassy polymers V. Cyclohexane transport in polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(8), 2669-2687.

Valencia, J., y Piérola, I. F. (2002). Swelling kinetics of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(1), 191-200.

Valencia, J. A. (1992). Teoría de la coagulación del agua.

Verwey, E. J. W., y Overbeek, J. Th. G. (1948). Theory of the stability of lyophobic colloids: The interaction of sol particles having an electric double layer. Elsevier.

Vilanova Gisbert, E., y Sogorb Sánchez, M. A. (2004). Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ediciones Díaz de Santos.

Wang, H., Niu, Y., Fei, G., Shen Y., y Lan J. (2016). In-situ polymerization, rheology, morphology, and properties of stable alkoxy silane-functionalized poly (urethane-acrylate) microemulsion. *Progress in Organic Coatings*, 99, 400-411.

West, A. R. (1984). Solid state chemistry and its applications. John Wiley y Sons, 639-647.

Xu, K., Wang, J., Chen, Q., Yue, Y., Zhang, W., y Wang, P. (2008). Spontaneous volume transition of polyampholyte nanocomposite hydrogels based on pure electrostatic interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 272.

Yin, Y., Ji, X., Dong, H., Ying, Y., y Zheng, H. (2008). Study of the swelling dynamics with overshooting effect of hydrogels based on sodium alginate-g-acrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 71, 682.

Yin, Y., Lv, X., Tu, H., Xu, S., y Zheng, H. (2009). Preparation and swelling kinetics of pH-sensitive photocrosslinked hydrogel based on carboxymethyl chitosan. *Journal of Polymer Research*, 17(4), 471-479. doi:10.1007/s10965-009-9333-4

Capítulo 5

Caracterización de la arena

5) Caracterización de arena

La arena es el agente de sostén por excelencia utilizado para la estimulación hidráulica en el desarrollo de yacimientos de petróleo no convencionales, donde los hidrocarburos se encuentran en la roca generadora o roca de baja permeabilidad, por lo que debe cumplir requisitos específicos para ser utilizada como tal.

Los agentes de sostén tienen una importancia crítica en el éxito de un tratamiento de fractura, y la efectividad de este determina la productividad del pozo tratado. Por lo que debe someterlos a diversos ensayos para conocer sus propiedades físicas.

Los ensayos que generalmente se realizan en el laboratorio para agentes de sostén siguen las especificaciones de la norma Práctica Recomendada ANSI/API API 19 C, o su idéntica, la ISO 13503/2, y complementariamente se encuentran los estudios de conductividad de fractura que se pueden realizar siguiendo la norma API RP 61 (corto plazo), o la Práctica Recomendada ANSI/API 19D (largo plazo), o su idéntica ISO 13503/5 (Peñaranda, 2014).

Se deben analizar cuáles son los requerimientos del pozo y, una vez que estos estén definidos, decidir cuál es el tipo de agente de sostén que se adecúa a lo solicitado considerando además el balance técnico económico. Esto significa evaluar el precio de este y su calidad; ambos parámetros siempre deben considerarse a la par en el momento de la selección.

Como mencionamos, las Normas API (*American Petroleum Institute*) determinan los estándares de calidad que deben cumplir los agentes de sostén para ser aptos para el uso en fracturas hidráulicas. Las propiedades requeridas de los agentes de sostén para fracturación hidráulica consistirían en cumplir con consignas solicitadas por norma en cuanto al tamizado, densidad, solubilidad, turbidez, redondez y esfericidad y resistencia a la compresión, entre otros (American Petroleum Institute, 2008).

5.1) Introducción

5.1.1) Espectroscopia Infrarroja FTIR en modo ATR

Los fundamentos de la espectroscopia FTIR y de la modalidad ATR fueron detallados en el Capítulo 4 en la sección de 1 (Caracterización espectroscópica de los sistemas poliméricos).

5.1.2) Pérdida de masa por ignición (LOI)

Este ensayo consiste en determinar la cantidad de materia orgánica contenida en una muestra de agente de sostén mediante la ignición o calcinación de esta.

Para ello se realizaron las mediciones bajo la norma API RP 19C 2008 *“Recommended Practice for Measurement of Properties of Proppants Used in Hydraulic Fracturing and Gravel-packing Operations”* la cual indica la siguiente metodología a seguir:

Se preacondiciona una serie de crisoles con tapas, en un horno precalentado a 927°C, durante 15 minutos. Luego se coloca los crisoles preacondicionados con tapas en un desecador que contenga desecantes y se los dejó enfriar a temperatura ambiente. El precalentamiento del horno a un mínimo de 927°C es un requisito de importancia.

Luego, se pesan en balanza analítica los crisoles acondicionados con tapa y se anota su masa (m_{crisol}). Posteriormente, se coloca una masa de entre 6 g a 8 g de arena en el crisol y se vuelve a pesar la muestra más el crisol y la tapa en la balanza analítica con cuatro decimales ($m_{\text{crisol} + \text{muestra}}$)

Ya sabiendo la masa del crisol y de la muestra, se coloca el crisol cubierto y la muestra en el horno de mufla a 927°C usando pinzas para su manipulación.

Se mantiene las muestras en el horno durante 2 horas después de que la temperatura del horno se haya restablecido a 927°C.

Habiendo transcurrido las 2 horas, se transfiere el crisol con la tapa y la muestra al desecador y se deja que se enfríe a temperatura ambiente.

(Observación: si dentro del crisol queda algún residuo negro o de color oscuro es posible que el proceso no esté completo por lo que habría que colocar el crisol

y la tapa con la muestra en el horno durante al menos 30 minutos o hasta que los residuos negros se hayan convertido en cenizas blanquecinas o grises)

Para finalizar con el ensayo, se vuelve a pesar el crisol con tapa que contiene la muestra de arena, utilizando la balanza analítica, y se registra la masa ($m_{\text{crisol} + \text{muestra (horno)}}$)

A partir de los datos recolectados, se calcula la pérdida de masa, Δm_{LOI} , por ignición, expresada como porcentaje, como se indica en la Ecuación 5.a:

$$\Delta m_{LOI} = \frac{m_{\text{crisol+muestra}} - m_{\text{crisol+muestra(horno)}}}{m_{\text{crisol+muestra}} - m_{\text{crisol}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.a}$$

5.1.3) Redondez y esfericidad

La esfericidad y redondez son características muy importantes en el momento de analizar la efectividad de los agentes de sostén o apuntalantes en operaciones de fractura hidráulica. Si se tienen valores altos de esfericidad y redondez, el apuntalante que soportará la fractura tendrá mayor facilidad para que los fluidos se desplacen desde el yacimiento hasta la superficie del pozo pues tienen más espacio en el canal creado para poder fluir. Por el contrario, si las partículas son angulares, se hará más tortuoso el camino que deben seguir los fluidos para su extracción (Serrano, 2013).

El objetivo de este ensayo es evaluar las formas del apuntalante utilizado. Para ello se realizaron las mediciones bajo norma API RP 19C 2008 la cual indica que debe utilizarse el gráfico de Krumbien/Sloss (ver Figura 5.a) para determinar la redondez y la esfericidad.

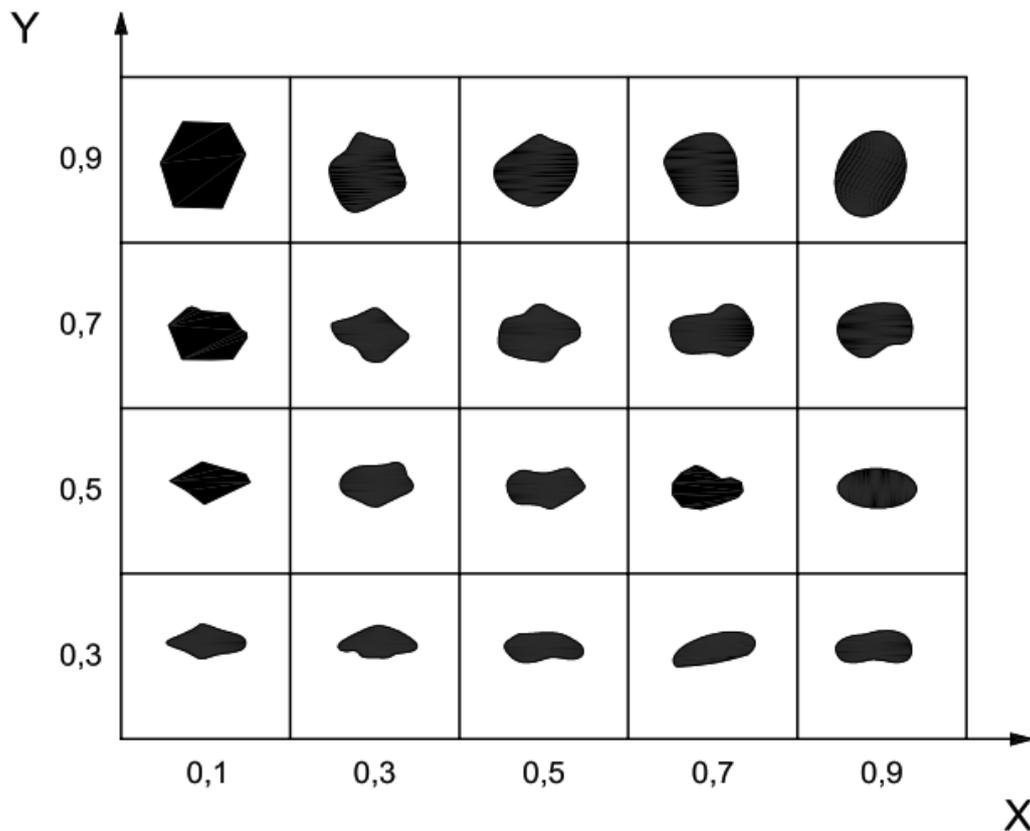


Figura 5.a Gráfico de Krumbien/Sloss donde X es redondez e Y esfericidad.
 Extraído de API RP 19C 2008.

La esfericidad es una magnitud que indica en qué medida la partícula de apuntamiento se aproxima a la forma de una esfera mientras que la redondez es una medida de la nitidez relativa de las esquinas o de la curvatura.

El procedimiento para su determinación es el siguiente (API RP 19C 2008):

- I. Dividir y reducir la muestra varias veces como indica la norma hasta obtener una masa de 1-2 gramos.
- II. Colocar la muestra en un fondo apropiado para luego poder realizar la observación mediante un microscopio o lupa con aumento de entre 10 a 40x.
- III. Seleccionar aleatoriamente al menos 20 partículas individuales para evaluar la esfericidad de las partículas.
- IV. Determinar la esfericidad de cada partícula seleccionada comparándola con el cuadro de Krumbien/Sloss (Figura 5.a) y registrar el número de esfericidad asignado para cada partícula seleccionada.

- V. Calcular el promedio aritmético de los números de esfericidad registrados informando la esfericidad promedio de las partículas.
- VI. Utilizar las mismas partículas individuales seleccionadas para esfericidad, determinar la redondez de cada partícula y calcular el promedio aritmético de los números de redondez registrados.

5.1.4) Distribución granulométrica

En este ensayo se determina la cantidad de material que pasa por diferentes tamices a fin de realizar la determinación de la distribución de tamaños de partículas de los elementos de sostén.

En esta ocasión se realizó la medición bajo la norma ISO 13503-2:2006 *“Petroleum and natural gas industries - Completion fluids and materials. Part 2: Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations”*:

Para ello se apila un mínimo de siete tamices más una bandeja y una tapa, en una torre de tamizado posicionándose de manera decreciente de apertura de tamiz de arriba a abajo. Luego, se pesa cada tamiz y se registra la masa. Posteriormente, se vierte una muestra previamente pesada de arena (80 - 120 g) en el tamiz superior y se deja agitar durante 10 minutos. Transcurrido ese tiempo, se retiran los tamices de la torre se pesan y registran las masas retenidas de muestra en cada uno de los tamices y en el plato. Por último, se calcula el porcentaje de masa de la muestra de apuntalante total retenida en cada tamiz y en la bandeja (fondo).

Tabla 5.a Juego de tamices por designación comercial. Fuente: ISO 135303-02:2006

Tamaño de abertura de tamiz (μm)										
3350/ 1700	2360/ 1180	1700/ 1000	1700/ 850	1180/ 850	1180/ 600	850/ 425	600/ 300	425/ 250	425/ 212	212/ 106
Pilas de tamices normalmente utilizados, N° tamiz ASTM										
6/12	8/16	12/18	12/20	16/20	16/30	20/40	30/50	40/60	40/70	70/140
4	6	8	8	12	12	16	20	30	30	50
6	8	12	12	16	16	20	30	40	40	70
8	10	14	14	18	18	25	35	45	45	80
10	12	16	16	20	20	30	40	50	50	100
12	14	18	18	25	25	35	45	60	60	120
14	16	20	20	30	30	40	50	70	70	140
16	20	30	30	40	40	50	70	100	100	200
fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo	fondo

En la Tabla 5.a se muestran los juegos de tamices con sus respectivos tamaño de abertura por bandas granulométricas utilizadas de mayor a menor diámetro de abertura del tamiz, además en letra negrita se identifican los tamices por los cuales el material queda retenido, es decir para el caso de un material 20/40 el primer número es el tamiz de mayor diámetro por el cual el material debe pasar, por lo que todo lo que queda retenido en ese tamiz es desechado y el segundo número en negrita es el tamiz de abertura menor por el cual el material queda retenido, por lo que todo el material que pase el tamiz también es desechado, de esta manera los tamaños de los granos son definidos por un máximo y un mínimo de tamaño que puede tener por cada banda granulométrica.

5.1.5) Densidad

Es necesario que el apuntalante tenga una densidad adecuada para poder ser transportado por la fractura evitando un asentamiento prematuro mientras que la porosidad permite optimizar la permeabilidad del canal conductivo creado por el *fracking* (Licona Hernández, 2015) (Rosero Bolaños, 1999).

En nuestro caso, se obtuvieron resultados de la densidad *bulk* siguiendo el procedimiento de la norma ISO 13503-2:2006 como se indica a continuación:

- I. Pesar el cilindro seco y vacío y registrar como m_f
- II. La muestra de apuntalante a ensayar debe tener una temperatura no inferior a 18,3°C y no más de 28,4°C. Llenar un vaso de precipitados de 150 ml con la muestra de apuntalante.
- III. Con la salida del embudo cerrada y el cilindro centrado debajo de la salida del embudo, verter la muestra del vaso de precipitados al embudo.
- IV. Mover la bola arriba a la derecha o a la izquierda de la abertura en el fondo del embudo y permitir que el apuntalante caiga libremente para llenar el cilindro.
- V. Inmediatamente después de vaciar el embudo, pasar suavemente una regla una vez que esté en contacto con el borde del cilindro para nivelar la superficie del apuntalante. Es importante evitar vibraciones y golpes o cualquier factor perturbador.
- VI. Pesar el cilindro lleno de apuntalante y registrar como m_{f+p}
- VII. Calcular la densidad aparente, ρ_{bulk} , expresado en gramos por centímetro cúbico, como se indica en la Ecuación 5.b:

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{f+p} - m_f}{V_{cilindro}} \quad \text{Ecuación 5.b}$$

Siendo $V_{cilindro}$ el volumen, expresado en centímetros cúbicos, del cilindro correspondiente al equipamiento utilizado para la medición de densidad *bulk* el cual cumple ciertas características y especificaciones las cuales se encuentran detalladas junto con su calibración en la Sección 10.3 de la norma ISO 13503-2:2006.

5.1.6 Resistencia a la rotura (*Crush test*)

Esta prueba se realiza con el fin de determinar la presión a la cual el apuntalante muestra excesiva generación de finos (>10%) y a partir de estos resultados, establecer los rangos de presión para la aplicación de este. La prueba de resistencia a la rotura o *Crush Test* es una de las más importantes en el momento de elegir el apuntalante adecuado para una operación de fractura hidráulica (Peñaranda, 2014).

Para este ensayo se utiliza una prensa hidráulica que pueda aplicar presiones mayores a 103 MPa (15000 psi) junto a una celda (Figura 5.b) de acero 4340 con una dureza Rockwell mayor a 43.

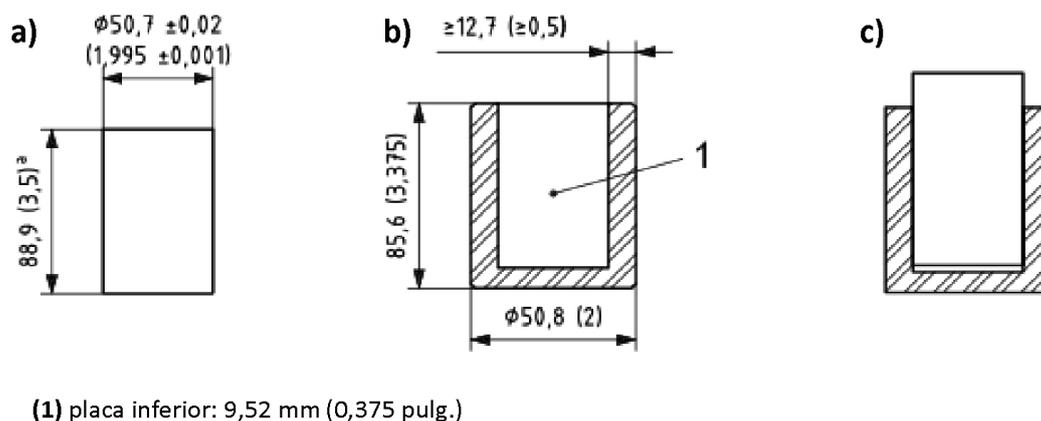


Figura 5.b Diagrama de la celda utilizada para ensayo de resistencia a la rotura. a) Pistón b) Celda c) Ensamblado. Extraído de ISO 13503-2:2006.

El procedimiento se rige por la norma ISO 13503-2:2006, donde:

Inicialmente se pesa la masa exacta (~ 5g) de apuntalante a usar (m_s).

Luego se carga la celda con la muestra de agente de sostén de tal manera de que la superficie de ésta en la celda de prueba esté nivelada y se inserta el pistón sin ejercer fuerza.

Luego, se introduce la celda cargada en la prensa y se aplica la fuerza adecuada según la Tabla 5.b a una velocidad de 13,8 MPa/min (2000 psi/min) hasta alcanzar la presión final.

Tabla 5.b Fuerza a utilizar en ensayo de resistencia a la rotura para diferentes tipos de agente de sostén. Extraído de ISO 13503-2:2006.

Agente de sostén	Nivel de resistencia a la rotura	
	MPa (psi)	
	Mínimo	Máximo
Agente de sostén sintético de fractura	34,5 (5000)	103,4 (15000)
Arena de fractura	13,8 (2000)	34,5 (5000)
Arena (empaquete de grava)	13,8 (2000)	13,8 (2000)

La fuerza aplicada debe mantenerse 2 minutos. Luego de ese tiempo, se libera el estrés y se lleva la muestra a la torre de tamices mencionada en la sección 5.1.4 de este capítulo y se deja agitar durante 10 minutos.

Luego de transcurrido el tiempo se pesa el material triturado en el plato y se registra como m_{pan} .

Utilizando la Ecuación 5.c, se calcula e informa la cantidad de material triturado como porcentaje, m'_{pan} , de la masa de muestra de apuntalante colocada en la celda.

$$m'_{pan} = \frac{m_{pan}}{m_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.c}$$

Donde m_{pan} es la masa de material generado en la prueba y m_s la masa de agente de sostén utilizado inicialmente.

5.2) Parte experimental

5.2.1) Espectroscopia infrarroja FTIR en modo ATR

Se realizaron los espectros infrarrojos de la arena mediante el uso de un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 en conjunto con un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR). El rango de medición fue de 4000 a 400 cm^{-1} y el número de barridos fue de 128.

5.2.2) Pérdida por ignición (LOI)

Mediante el uso de un horno eléctrico mufla O.R.L con pirómetro digital con ciclos de calentamiento y enfriamiento programables (hasta 1200°C) se realizó la medida de pérdida por ignición de la muestra de arena. El equipo utilizado se muestra en la siguiente Figura:



Figura 5.c Mufla O.R.L (CITEMA)

5.2.3) Redondez y esfericidad

Para la determinación de la redondez y esfericidad de los granos de arena, se empleó un microscopio con pantalla digital Biotraza Xsp-167sp (Figura 5.d) mientras que se determinó el tamaño de los granos mediante una lupa Olympus SZ61 (Figura 5.e) provista por el Centro de Investigaciones Viales (LEMaC).



Figura 5.d Microscópio Biotraza Xsp-167sp (CITEMA)



Figura 5.e Lupa Olympus SZ61 (LEMaC)

5.2.4) Distribución granulométrica

El ensayo de granulometría para determinar la distribución de tamaños de partícula de elementos de sostén (arena) por tamizado se realizó siguiendo la norma ISO 13503-2:2006 en una torre vibratoria de tamizado marca COSACOV® (Figura 5.f) provisto por el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).



Figura 5.f Torre de tamizado COSACOV® (CETMIC)

5.2.5) Densidad

La determinación de la densidad *bulk* fue determinada bajo norma ISO13503-2 por personal de YPF-Tecnología (YTEC) siendo los datos aportados por la misma.

5.2.6) Resistencia a la rotura (Crush Test)

La determinación de la resistencia a la rotura de la arena fue medida bajo normas ISO13503-2 a presiones de ensayo de 7000, 6000 y 5000 psi por personal de YPF-Tecnología (YTEC) siendo los resultados aportados por dicha organización.

5.3) Resultados y Discusión

5.3.1) Espectroscopia infrarroja FTIR en modo ATR

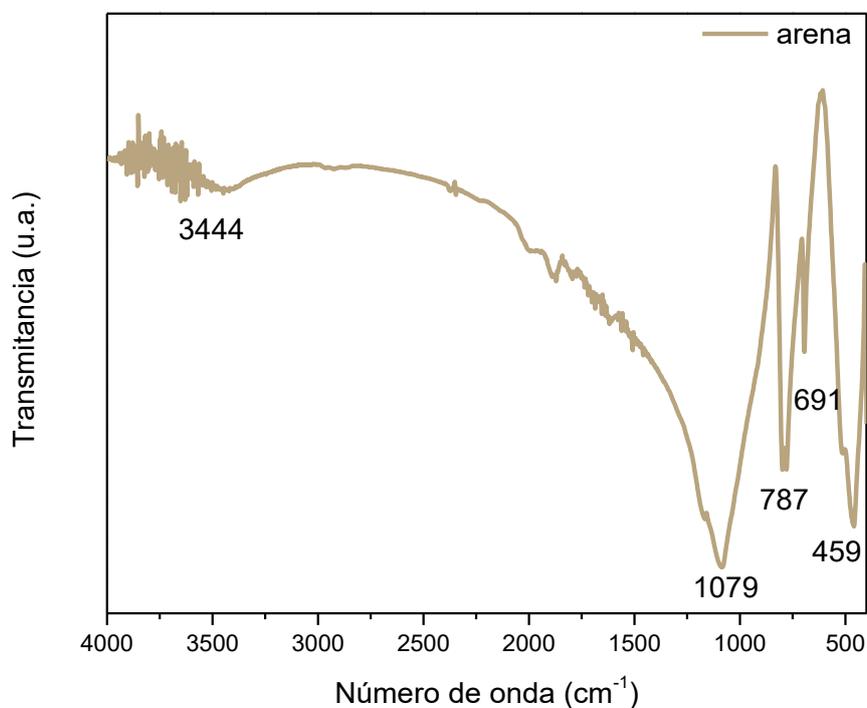


Figura 5.g Espectro FTIR- ATR sin corrección ATR de la arena utilizada desde 4000 a 400 cm^{-1} .

En el espectro de la Figura 5.g se aprecia una banda centrada en 3444 cm^{-1} que se debe a la superposición de los estiramientos O-H provenientes de las moléculas de agua y los grupos silanoles (SiO-H) de la arena. En 1079 cm^{-1} se encuentran bandas intensas asignadas a los modos vibracionales de estiramiento (*stretching*) asimétricos del Si-O-Si. A su vez, los modos vibracionales de estiramiento simétricos del Si-O-Si y los modos vibracionales de flexión (*bending*) se encuentran a 787 cm^{-1} y 459 cm^{-1} respectivamente. Por último, se observan bandas intensas alrededor de los 691 cm^{-1} que se deben a los estiramientos Si-O (Akl, Aly, Soliman, Aref y ElRahman, 2013). Las asignaciones más representativas del espectro se resumen en la Tabla 5.c.

Tabla 5.c Asignación de bandas características de la arena utilizada.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Asignación
3444	estiramientos O-H (agua) y estiramiento SiO-H (arena)
1079	estiramiento (<i>stretching</i>) asimétricos del Si-O-Si
787	estiramiento simétrico del Si-O-Si
691	estiramiento Si-O
459	flexión (<i>bending</i>) Si-O-Si

5.3.2) Pérdida por ignición (LOI)

Se realizó el ensayo de pérdida por ignición (*Loss of ignition - LOI*) bajo la norma API RP 19C 2008 donde se obtuvo un resultado promedio de pérdida por calcinación de $0,257 \pm 0,077\%$ indicando una baja concentración de materia orgánica presente en la muestra de arena. La norma API RP 19C no indica valores requeridos para este ensayo, sin embargo, los datos concuerdan con los esperados por la empresa que nos proveyó la materia prima.

5.3.3) Esfericidad y Redondez

Con la utilización de una lupa Olympus 3Z61, se pudo realizar una fotografía general de los granos de arena con un aumento de 20x donde se aprecia un formato generalizado en el tamaño y en la forma de los granos de arena.

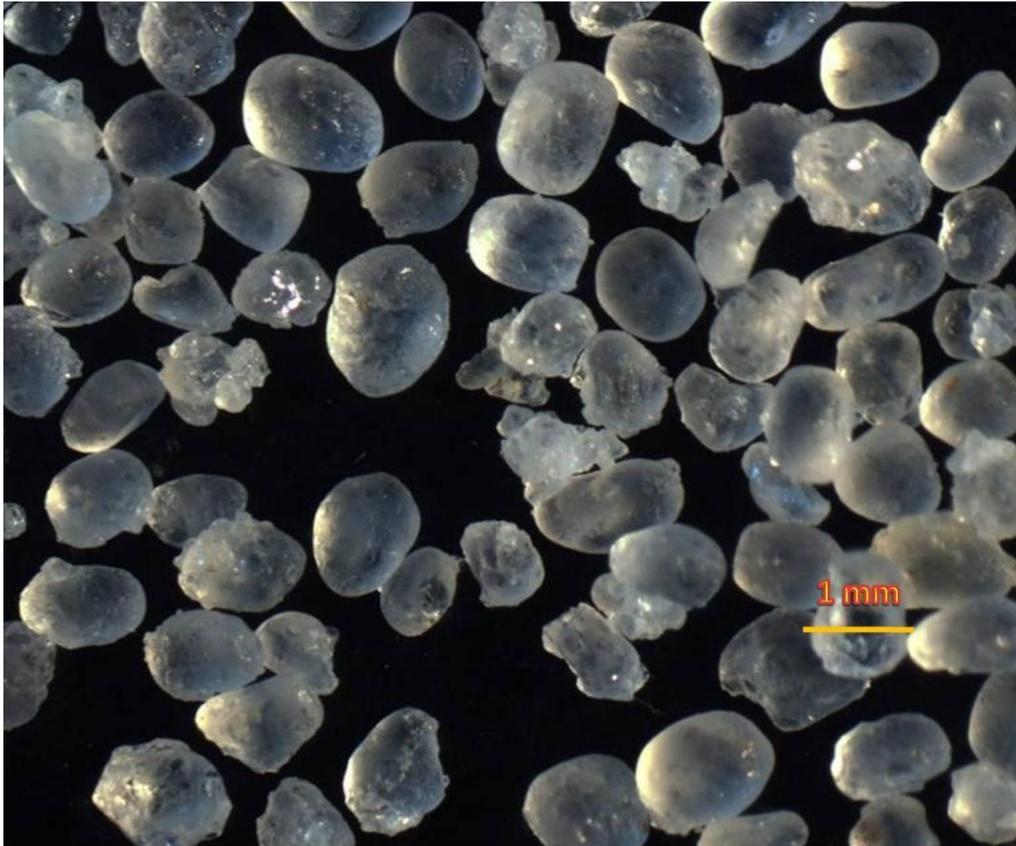


Figura 5.h Imagen de la arena con aumento 20x (Barra: 1mm).

Luego se procedió a elegir al azar 20 granos (Figura 5.i) como indica la norma ISO13503-2 y se procedió a realizar fotografías con un microscopio con un aumento de 40x de tal manera de poder evaluar la esfericidad y redondez de estos mediante la comparación con el gráfico de Krumbien/Sloss.



Figura 5.i Granos de arena elegidos al azar para determinación de esfericidad y redondez.

A partir de los granos seleccionados anteriormente, se dispuso a asignarle un número entre 0 a 1 con respecto a X (redondez) e Y (esfericidad) tal como indica el cuadro de Krumbien/Sloss, dichos valores se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 5.d Valores de X e Y de cada grano de la Figura 5.i según valores de Krumbien/Sloss.

X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,9	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,7	X: 0,5 Y: 0,9
X: 0,5 Y: 0,7	X: 0,9 Y: 0,7	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,9
X: 0,9 Y: 0,9	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,9	X: 0,3 Y: 0,7
X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,7	X: 0,7 Y: 0,9	X: 0,9 Y: 0,9	X: 0,7 Y: 0,9

Como se puede apreciar, la mayoría de los valores encontrados se encuentran entre 0,7 y 0,9 tanto para esfericidad como redondez (zona superior derecha de cuadro de *Krumhien/Sloss*) lo que indica que la arena estudiada es apta para la utilización como agente de sostén (American Petroleum Institute, 2008).

5.3.4) Distribución granulométrica

Se midió la distribución granulométrica de la arena por medio de una torre de tamizado bajo la norma ISO 13503-2:2006

Los datos de la distribución se pueden observar en la Figura 5.j y Tabla 5.e.

Tabla 5.e Distribución granulométrica de la arena.

Tamiz número	Retenido	Tamiz diámetro medio (µm)	Retenido (g)	% retenido	% acumulado
	20	840	0,16	0,2%	0,2%
20	30	715	3,91	4,0%	4,2%
30	40	505	53,95	55,1%	59,2%
40	50	358,5	34,4	35,1%	94,3%
50	60	273,5	3,42	3,5%	97,8%
60	70	231	1,01	1,0%	98,8%
70	100	181	0,79	0,8%	99,6%
100	fondo	≤150µm	0,36	0,4%	100,0%

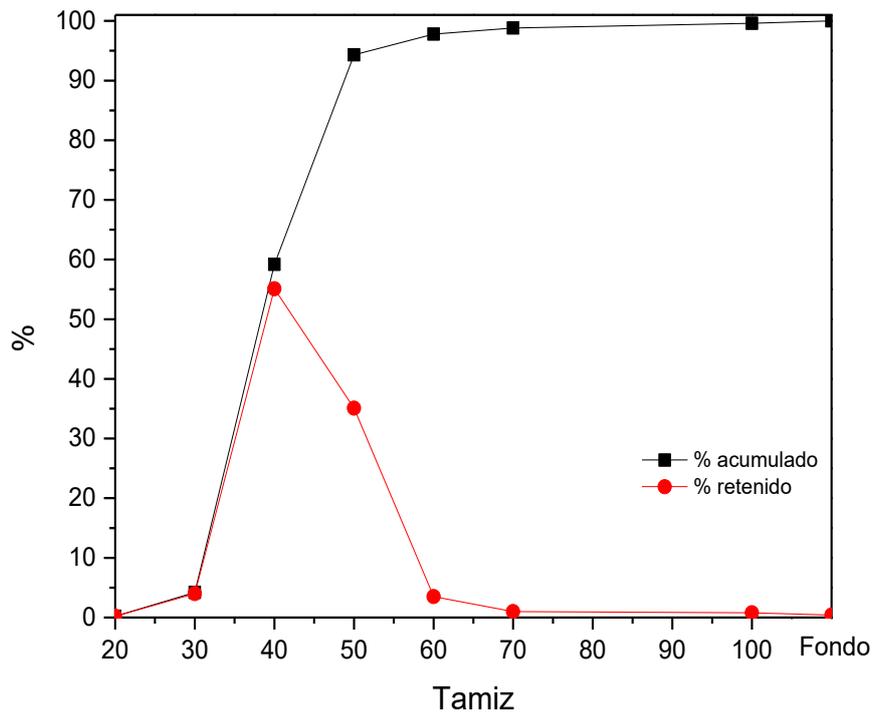


Figura 5.j Distribución granulométrica acumulada y retenida de arena.

Se puede observar que, según los valores obtenidos en los tamices, la arena se puede clasificar como 30/60. Sin embargo, según indica la norma ISO 13503-2, el porcentaje de granos que quedan retenidos en el tamiz número 20 debe ser menor o igual al 0,1% mientras que en este caso este valor es de 0,2%. Si comparamos los porcentajes obtenidos con el resto de la masa de arena, los valores de material fino que se encuentra en el fondo representan un porcentaje menor al 1% y los retenidos en el resto de los tamices representan un porcentaje mayor a 90% cumpliendo de esa manera con los requisitos especificados por la norma.

5.3.5) Densidad

La determinación de la densidad *bulk* de la arena arrojó un valor de 1,46 g/cm³. Dicho valor se encuentra en el rango reportado en muestras de arenas utilizadas como apuntalante (American Petroleum Institute, 2008) (Geneva International, 2017) (Schlumberger, 2018) (De Campos, 2018).

5.3.6) Resistencia a la rotura

En la Tabla 5.f se presentan los resultados del ensayo de resistencia a la rotura realizados en Y-TEC.

Tabla 5.f Resultados obtenidos del ensayo de resistencia a la rotura a diferentes presiones y el porcentaje de finos obtenidos a partir de esta. Resultados realizados en Y-TEC.

Presión del ensayo (psi)	Material fino generado (%)		
7000	Ensayo 1	15,51	Promedio
	Ensayo 2	15,23	15,00
	Ensayo 3	14,26	
6000	Ensayo 1	11,85	Promedio
	Ensayo 2	13,52	12,81
	Ensayo 3	13,05	
5000	Ensayo 1	7,78	Promedio
	Ensayo 2	8,42	7,92
	Ensayo 3	7,56	

Como se puede apreciar en la Tabla 5.f, al aplicar presiones mayores a 5000 psi, la arena genera material fino en un porcentaje mayor al 10%, que corresponde al valor máximo requerido por la norma ISO13503-2/API 19C. Para esos valores de presión, la arena no cumpliría con las especificaciones según la norma, sin embargo, algunos autores como Serrano (2013) consideran este valor como muy exigente pudiendo aceptarse un 30% como valor máximo de material fino generado.

5.4) Conclusiones

A la arena provista se le realizó gran parte de los ensayos requeridos en el estudio de agentes de sostén, así como también una caracterización espectroscópica empleando la técnica de FTIR.

Como se describió, en el espectro FTIR se observaron las bandas características de la arena, ésta contiene un valor reducido de material orgánico, presenta un

valor de densidad *bulk* acorde, una resistencia a la compresión aceptable y los valores de esfericidad y redondez se corresponden con los requeridos para agentes de sostén utilizados para fractura hidráulica (*fracking*).

5.5) Bibliografía

Akl, M. A., Aly, H. F., Soliman, H. M. A., Aref, M. E., y ElRahman, A. (2013). Preparation and characterization of silica nanoparticles by wet mechanical attrition of white and yellow sand. *Journal of Nanomedicine y Nanotechnology*, 4(183), 2.

American Petroleum Institute. (2008). Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations. API RP 19C.

De Campos, V. P. P., Sansone, E. C., y Silva, G. F. B. L. (2018). Hydraulic fracturing proppants. *Cerâmica*, 64, 219-229.

Ferrer Deheza, T., y Montamat, G. (2012). Estudio de prefactibilidad del desarrollo del mercado de proppant en la Argentina. (Tesis de Grado, Instituto Tecnológico de Buenos Aires)
<https://ri.itba.edu.ar/server/api/core/bitstreams/ed2f225f-b98f-4ef3-a750-37841e62f38f/content>

<https://genevainternational.net/minerals-aggregates/frac-sand/>

<https://revistavial.com/arena-como-agente-de-sosten>

<https://www.portaldelpetroleo.com/2011/12/agentes-sosten-usados-racking.html>

<https://www.slb.com/-/media/files/ost/product-sheet/s013-sand-ps>

Licona Hernández, A. M. (2015). Estudio del transporte, colocación y reflujos del apuntalante en operaciones de fracturamiento hidráulico en pozos de hidrocarburos líquidos. (Tesis doctoral, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas).

International Organization for Standardization. (2006). Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations. (ISO 13.503-2).

Peñaranda, V. F. (2014). Arenas. *Petrotecnia*.

Rosero Bolaños, F. (1999). Fracturamiento hidráulico en los campos Gustavo Galindo Velasco (Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral,

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra).
<http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/3441>

Serrano, D. S., Gómez, C. A. P., Rueda, R. C., y Núñez, R. D. C. (2013). Implementación de propantes ultralivianos en el fracturamiento hidráulico de pozos. Fuentes: El reventón energético, 11(1), 5-16.

Capítulo 6

Caracterización de los agentes de sostén

6) Caracterización de agentes de sostén

6.1) Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, el transporte y colocación de apuntalantes es una fase crucial en el proceso de terminación de pozos para estimular la producción en yacimientos de gas y petróleo. El apuntalante (un material granular) se inyecta a lo largo de los fluidos durante la estimulación hidráulica para mantener abiertas las fracturas después de que se inicia la producción de hidrocarburos. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes en la utilización de apuntalantes o agentes de sostén es la deposición de éstos en las fracturas ocasionando la generación de una duna que imposibilita continuar con la extracción.

El comportamiento de agentes de sostén fue estudiado por diversos autores como en el trabajo de Basiuk (2022), donde se estudia el transporte de apuntalante en una celda rugosa vertical escalada que imita una fractura vertical inducida durante la estimulación. Otros autores como Vega (2021) realizaron simulaciones mediante un método acoplado de dinámica de fluidos computacional-método de elementos discretos (CFD-DEM) para suspensiones de partículas de tamaño milimétrico en agua que se comprime entre dos paredes y luego se hace fluir a través de una abertura estrecha y Verde (2004) quien desarrolló simuladores como StimFrac® que modela el transporte del agente apuntalante en el fluido, calcula la suspensión y deposición del mismo a lo largo de la fractura.

Con respecto al transporte podemos destacar autores como Fernández (2021) que estudió el transporte de apuntalante en una fractura vertical plana a gran escala de laboratorio donde analiza perfiles de velocidad y vorticidad para diferentes caudales durante el transporte y asentamiento del apuntalante dentro de la fractura mediante Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV) y a Gracia (2021) que realizó el estudio sobre el transporte y la sedimentación de partículas transportadas por el agua en una fractura vertical estrecha a escala de las condiciones de campo típicas donde se discute la dinámica del asentamiento de la duna de apuntalante y la ubicación final para diferentes tipos de apuntalante.

Debido a la gran cantidad de bibliografía encontrada sobre la temática, la problemática descrita anteriormente en el transporte, comportamiento y sedimentación de los agentes de sostén es un tema que se consideró relevante para adicionarlo en este Trabajo.

6.2) Parte Experimental

6.2.1) Simulación teórica

La simulación teórica y modelado a partir de los valores de hinchamiento experimentales mediante el uso de software estuvo a cargo de profesionales del Grupo de Materiales Granulares (GMG) de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, con los cuales se trabajó en conjunto en el marco del proyecto PID2016-0039 en el que se basa este Trabajo de tesis doctoral.

6.2.1.1) Fractura modelo y simulación

Con el objeto de evaluar la mejora en el transporte y colocación de agente de sostén cuando se utiliza un mecanismo de “auto suspensión” (un hidrogel que recubre a cada partícula) el grupo GMG ha implementado simulaciones mediante modelado por CFD-DEM usando el software CFDEM (<https://www.cfdem.com/>). Este paquete permite acoplar OpenFoam (un paquete de simulación de fluidos por volúmenes finitos) con LIGGGHTS (un paquete de simulación de materiales granulares por elementos discretos). Basados en la experiencia acumulada en proyectos previos se tomó como referencia un sistema ya simulado de transporte de agente de sostén (Baldini, 2018). Este sistema consiste en una fractura vertical lisa plana a escala (largo = 1,6 m, alto = 0,8 m, ancho = 1,2 mm). La Figura 6.a muestra un esquema del sistema. En esta región se inyecta agua junto con agente de sostén (partículas esféricas, ver detalles más abajo) a través de cuatro orificios rectangulares sobre el lado izquierdo. El fluido y las partículas pueden drenar por diez orificios de salida. El modelo de fractura y la velocidad del fluido en la inyección (6 m/s) está dimensionado para obtener semejanza dinámica con una fractura real de 40 m de alto y 80 m de longitud (cada ala de fractura) en la que se inyecta el fluido a 40 BPM (Fernández, 2019).

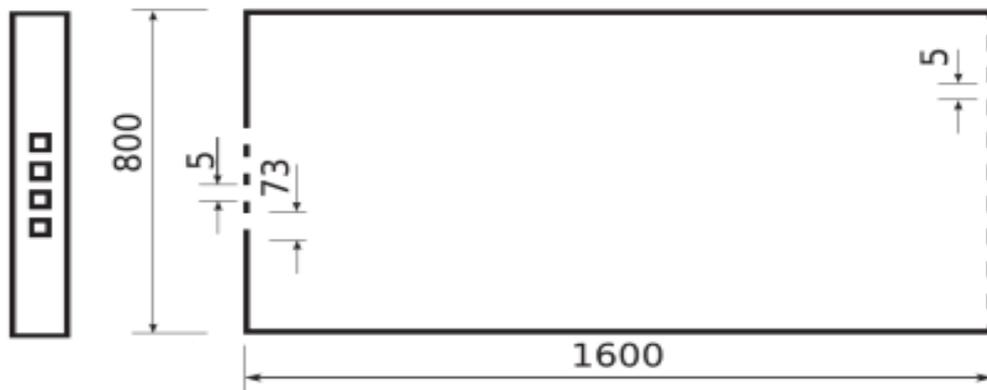


Figura 6.a Esquema de la fractura lisa simulada (medidas en milímetros). (Derecha) Vista lateral indicando la posición de los orificios de entrada (4 a la izquierda) y salida (10 a la derecha) del fluido de fractura. (Izquierda) Sección transversal vista desde la cara de entrada del fluido. Adaptado de Baldini, 2018

6.2.1.2) Simulación

El grupo GMG ha simulado dos sistemas diferentes: (a) **sistema de referencia** modelando arena 16/30 usando partículas de diámetro $d = 0,8 \text{ mm}$ y densidad $= 2700 \text{ kg/m}^3$ (esto implica que cada partícula tiene un volumen de $2,68 \times 10^{-10} \text{ m}^3$ y una masa de $7,24 \times 10^{-7} \text{ kg}$), y (b) **sistema hinchado** con $d^* = 1,0 \text{ mm}$ y densidad* $= 1870,9 \text{ kg/m}^3$. El sistema hinchado representa una arena 16/30 como el sistema (a) donde se ha agregado un recubrimiento de polímero que al hincharse por hidratación aumenta el radio total de la partícula en un 25% (esto equivale a un aumento del 95% en volumen). Para la simulación, se considera que la capa hidratada posee una densidad aproximadamente igual a la densidad del agua. La masa total de la partícula hidratada es de $9,796 \times 10^{-7} \text{ kg}$.

En la fase experimental del proyecto los hidrogeles sintetizados fueron base poliuretano con un derivado de acrilamida. El hinchamiento del hidrogel es dependiente del pH y la temperatura. Como referencia, a pH 7 y 25°C el hinchamiento en volumen es 220-230% y a 50°C el hinchamiento es $\sim 40\%$ (Capítulo 4.3). En las simulaciones se ha utilizado un hinchamiento de la partícula que corresponde a recubrir con una capa del polímero del 10% del radio

de la partícula e hidratar esta capa de hidrogel hasta lograr un hinchamiento de aproximadamente 220%. Esto da como resultado un 95% de crecimiento en volumen total de la partícula. Para hacer comparaciones entre el sistema de referencia y el sistema hinchado los investigadores del GMG han decidido mantener el ancho de fractura constante. Respecto de las propiedades mecánicas (módulo de Young, coeficiente de Poisson, fricción, etc.), se debe mencionar que las propiedades de las partículas de referencia y de las partículas hinchadas son significativamente diferentes en la práctica. Sin embargo, en estudios previos se ha demostrado que estos parámetros no afectan significativamente al transporte del agente de sostén (Baldini, 2018). Por esta razón las simulaciones de ambos sistemas fueron realizadas con iguales propiedades mecánicas para las partículas.

6.2.1.3) Protocolo de inyección y condiciones de contorno

El protocolo de inyección de agente de sostén es el siguiente

- $0 \text{ s} < t < 1 \text{ s}$: Se incrementa la velocidad del fluido en los cuatro puntos de inyección de 0 m/s a 6 m/s de forma lineal.
- $1 \text{ s} < t < 5 \text{ s}$: Se mantiene la velocidad en 6 m/s y se inyecta un total de 300 mil partículas de agente de sostén durante todo el intervalo.
- $5 \text{ s} < t < 6 \text{ s}$: Se reduce la velocidad del fluido de 6 m/s a 0 m/s de forma lineal.
- $6 \text{ s} < t < 13 \text{ s}$: No se inyecta fluido y se deja sedimentar el agente de sostén dentro de la fractura.

Las condiciones de contorno impuestas para el fluido fueron las siguientes (Baldini, 2019). La presión en los orificios de drenaje se fijó en 0 Pa mientras que en los orificios de entrada se impuso un gradiente de presión nulo en la dirección normal. En los bordes (superior, inferior, derecho e izquierdo) se impuso un gradiente de presión nulo en la dirección normal, junto con condición de no deslizamiento, y en las caras frontal y trasera (caras planas de la fractura) no se impuso condición de simetría. Para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes

utilizaron el algoritmo PISO y para el modelado de la turbulencia han adoptado el modelo k- ϵ

6.2.2) Sedimentación

Finalizando este apartado, se calculó a nivel laboratorio, la velocidad de asentamiento y el tiempo de sedimentación de la arena en agua y de la arena recubierta con las dispersiones de mayor cantidad de derivado de acrilamida en forma comparativa.

Para ello, se procedió al armado de un tubo de 260 cm de largo y 4,5 cm de ancho donde se lo llenó con agua y se cronometró el tiempo en que tarda en llegar el primer grano de arena y el último a la parte final del tubo. De la misma manera se procedió al mezclar, de forma manual mediante agitación mecánica, arena con la dispersión en una proporción 1:10 de polímero sólido:arena (*proppant*). Los ensayos se hicieron por triplicado. A partir de estos datos, el tiempo de sedimentación porcentual, se según la siguiente fórmula:

$$t_{\text{sedimentación}} (\%) = \frac{(t_{\text{proppant}} - t_{\text{arena}})}{t_{\text{arena}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 6.a}$$

Donde t_{proppant} y t_{arena} corresponden a los tiempos en que tarda en visualizarse el primer y el último grano de *proppant* y arena respectivamente.

Para calcular la velocidad de asentamiento de apuntalantes (*proppants*) en fluidos de fractura, generalmente, se utiliza la Ley de Stokes (Mahoney, 2013):

$$V_s = \frac{1}{18} \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} g D^2 \quad \text{Ecuación 6.b}$$

Siendo V_s la velocidad de sedimentación, D el diámetro de la partícula, g la gravedad, $(\rho_p - \rho_f)$ las diferencias de densidad entre la partícula y el fluido y μ la viscosidad dinámica de la mezcla.

Este fenómeno de sedimentación, según Stokes, se rige a través de tres suposiciones:

- que el fluido es estático,
- que no hay efectos de pared
- que no hay interacciones partícula-partícula.

Además, esta fórmula es válida para fluidos con números de Reynolds menores a 2. Para valores de Reynolds intermedios ($2 < Re < 500$), la ecuación se ve modificada como indica McCabe y Smith (1956):

$$V_s = \left[\frac{0,072g(\rho_p - \rho_f)D^{1,6}}{\rho_f^{0,4}\mu_f^{0,6}} \right]^{0,71} \quad \text{Ecuación 6.c}$$

Mientras que a valores Re , la velocidad de asentamiento ya no depende de la viscosidad del fluido por lo que la expresión de V_s se calcula como (Mack, 2014):

$$V_s = 1,74 \sqrt{\frac{g(\rho_p - \rho_f)D}{\rho_f}} \quad \text{Ecuación 6.d}$$

Como se mencionó en el Capítulo 1, en el caso de agentes de sostén autosuspendidos, la capa de hidrogel alrededor de los granos de arena hace que gran cantidad de agua se asocie a los granos de arena y, como resultado, la densidad aparente (ρ_p) de las partículas en el fluido se ve reducida y, además, la capa de hidrogel también aumenta la fuerza de arrastre sobre la partícula. Debido a estos factores, la velocidad de sedimentación se reduce (Baldini, 2020). En relación a esto, se ha cronometrado el trayecto recorrido por segundo tanto del primer como del último grano de las muestras de manera de ver,

comparativamente, si esta trayectoria es ralentizada por el uso de hidrogeles con 30% de proporción de acrilamidas.

6.3) Resultados y discusión

6.3.1) Simulación teórica

En la Figura 6.b se muestran instantáneas de las simulaciones realizadas por el Grupo de Materiales Granulares de la UTN FRLP de los casos (a) y (b) en instantes de tiempo iguales a lo largo del proceso de transporte del agente de sostén. En ellas se observa cómo las partículas hinchadas ralentizan la sedimentación del agente de sostén y, a su vez, genera un efecto de crecimiento en el alto de la duna en relación con el sistema sin polímero (Figura 6.c). En efecto, dado el tamaño de la capa de polímero hinchado, las partículas son de mayor volumen por lo que la duna final está proporcionalmente poblada con partículas “hinchadas” dando un sustento teórico para la realización del ensayo de sedimentación (Capítulo 6.3.2) para así corroborar si, en el sistema real, las partículas recubiertas con polímero generan una disminución de la densidad aparente del agente de sostén y, por lo tanto, una disminución en el tiempo de sedimentación de éste en relación a la arena prístina.

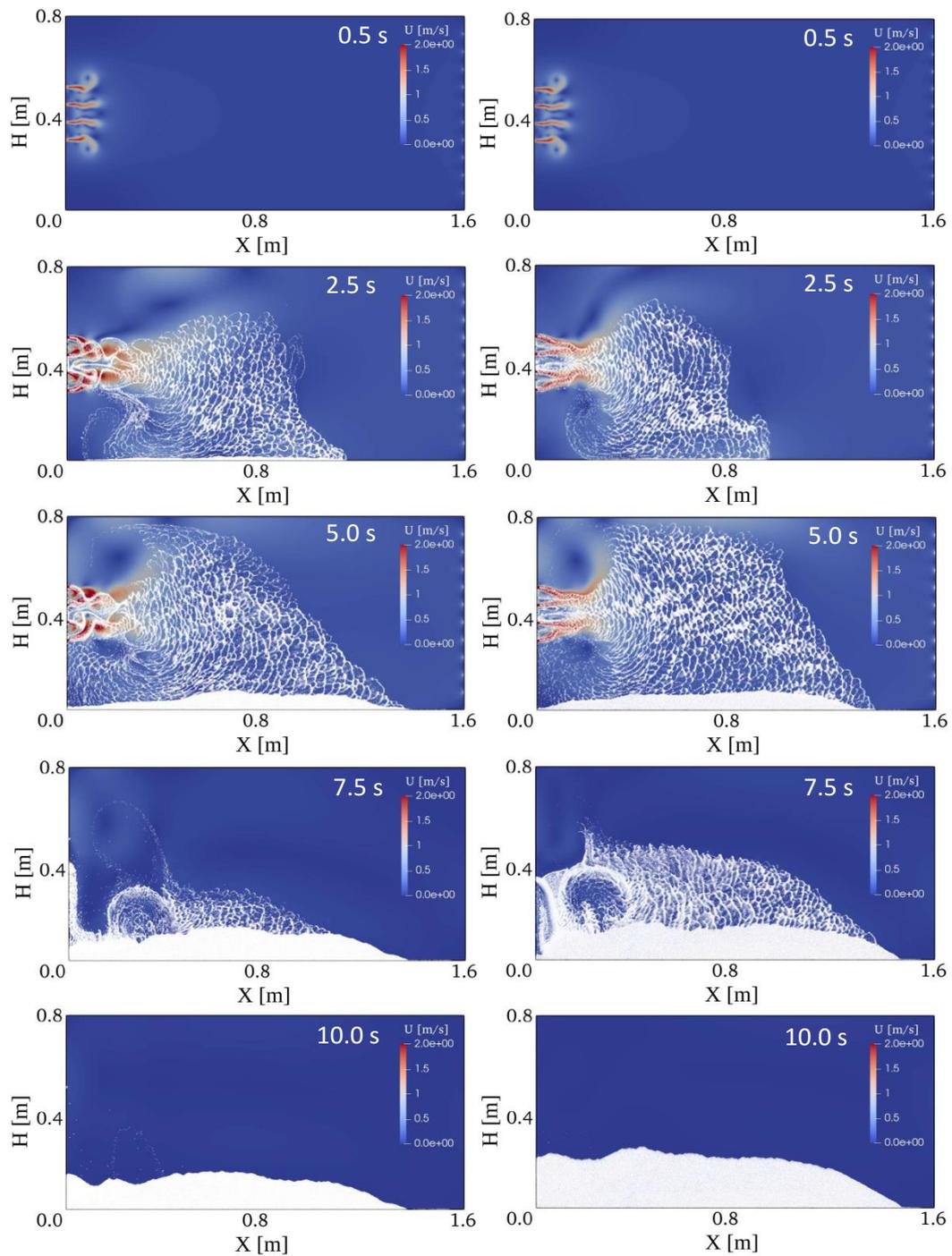


Figura 6.b Imágenes instantáneas del proceso de transporte de agente de sostén de referencia sin hinchar (izquierda) y agente de sostén hinchado (derecha). La escala de colores indica el módulo de la velocidad del fluido. El tiempo en que se tomó cada imagen se indica en cada una con texto blanco (Cortesía Dr. Madrid M. A.).

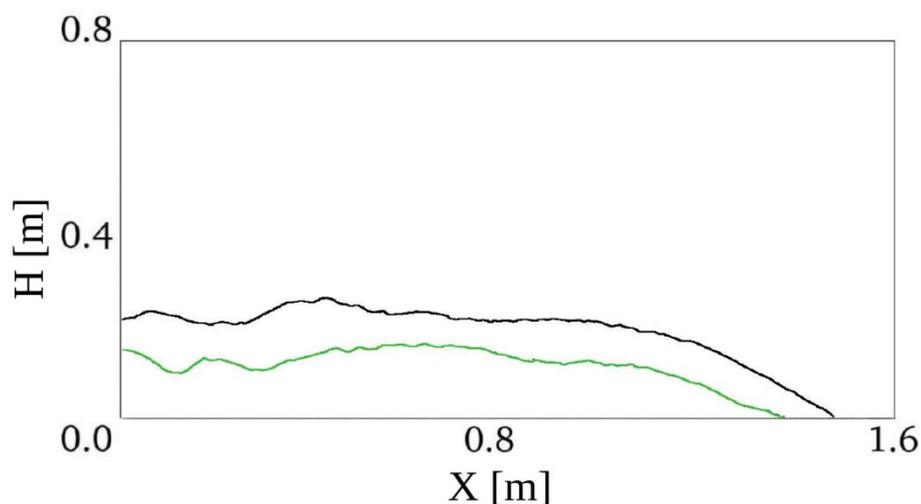


Figura 6.c Dunas de agente de sostén para el sistema de referencia (verde) y el sistema hinchado (negro).

6.3.2) Sedimentación

El estudio de las velocidades y el tiempo de sedimentación porcentual se encuentran en la Tabla 6.a. El tiempo de sedimentación de la arena prístina se utilizó como referencia de medición.

Tabla 6.a Valores de velocidad y tiempo de sedimentación del primer y último grano en sistemas de arena y arena recubierta con los sistemas poliméricos sintetizados.

Muestra	Vel. 1° grano (cm/s)	t_{sedimentación} (%)	Vel. último grano (cm/s)	t_{sedimentación} (%)
Arena	13,68 ± 0,92	0	4,73 ± 0,12	0
Arena + H7030b	12,38 ± 0,39	10,53 ± 3,72	2,89 ± 0,05	63,64 ± 1,82
Arena + H7030c	10,40 ± 0,54	31,78 ± 7,44	2,89 ± 0,03	63,64 ± 2,57

A partir de estos valores se deduce que, como se anticipó y concordante con la hipótesis del trabajo, el agregado de un hidrogel como es el sistema poliuretano:*N*-isopropilacrilamida y poliuretano:*N*-isopropilmetacrilamida en arena hizo que las partículas se ven ralentizadas comparándolas con el sistema

sin hidrogel en las mismas condiciones. El efecto de la dispersión poliuretánica es mayor al disminuir el tamaño de los granos teniendo un incremento del 63% en el tiempo porcentual de sedimentación en comparación con la arena sin recubrir para los sistemas compuestos con los derivados de la acrilamida. Entre ambos derivados de acrilamida no se observó una diferencia significativa.

6.4) Conclusiones

De las simulaciones de transporte se observó que un agente de sostén auto-suspendido con un hinchamiento de 95% en volumen puede ser transportado como mínimo un 6% más en profundidad en una fractura. Esta mejora parece menor si se consideran los altos costos de producción de estas partículas. Sin embargo, la duna final ocupa 56% más de área de la fractura debido al hinchamiento de las partículas. Si la fractura se cierra antes de remover el polímero hidratado sería posible apuntalar un área sensiblemente mayor. Al remover el polímero se dejarían espacios significativos entre las partículas que podrían mejorar la conductividad de la fractura. Por último, es importante destacar que el modelado de la fractura se realizó con un espesor uniforme, mientras que en una fractura real el espesor se reduce desde la zona de los punzados hasta el *tip* de la fractura. El efecto de una fractura de espesor no uniforme puede ser significativo dado que las partículas hinchadas podrían encontrar una resistencia considerable ante la reducción de espacio al avanzar en su transporte hacia el interior de la fractura.

El estudio del tiempo de asentamiento permitió concluir que el agregado de dispersiones poliuretano:acrilamida genera un decrecimiento, que era esperable, en el tiempo de sedimentación de las muestras, observándose que éste aumenta para los granos de menor tamaño, que son los últimos en depositarse y corroborando de esa manera la hipótesis planteada.

6.5) Bibliografía

Baldini, M., Carlevaro, C. M., Pugnaroni, L. A., y Sánchez, M. (2018). Numerical simulation of proppant transport in a planar fracture. A study of perforation placement and injection strategy. *International Journal of Multiphase Flow*, 109, 207-218.

Baldini, M. (2020). Simulación del transporte de agente de sostén en estimulación hidráulica. (Tesis doctoral, Universidad Tecnológica Nacional).

Basiuk, L., Roschttardt, F. I., Fernández, M. E., Pugnaroni, L. A., y Sánchez, M. (2022). Proppant transport in scaled experiments: Effect of drainage configuration and fracture wall roughness. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109433.

Cao, P.-F., Mangadlao, J. D., y Advincula, R. C. (2015). Stimuli-Responsive Polymers and their Potential Applications in Oil-Gas Industry. *Polymer Reviews*, 55(4), 706-733.

Fernández, M. E., Sánchez, M., y Pugnaroni, L. A. (2019). Proppant transport in a scaled vertical planar fracture: Vorticity and dune placement. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 173, 1382-1389.

Fernández, M. E., Pugnaroni, L. A., y Sánchez, M. (2021). Proppant transport in a planar fracture: Particle image velocimetry. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 89, 103860.

Gillard, M., Medvedev, O., Peña, A., Medvedev, A., Peñacorada, F., y d'Huteau, E. (2010). A New approach to generating fracture conductivity. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.

Gracia, C., Baldini, M., y Fernández, M. E. (2022). Flujo y deposición de diferentes agentes de sostén transportados por fluidos en una fractura vertical a escala. *Anales AFA*, 33(Especial), 62-65.

<https://www.cfdem.com/>

Kern, L. R., Perkins, T. K., Wyant, R. E., et al. (1959). The mechanics of sand movement in fracturing. *Journal of Petroleum Technology*, 11, 55-57.

Mack, M., Sun, J., y Khadilkar, C. (2014, February). Quantifying proppant transport in thin fluids-theory and experiments. In SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. OnePetro.

Mahoney, R. P., Soane, D., Kincaid, K. P., Herring, M., y Snider, P. M. (2013, February). Self-suspending proppant. In SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. OnePetro.

McCabe, W. L., y Smith, J. C. (1956). Unit operations of chemical engineering. McGraw-Hill Book Company, Inc.

Salas, A. J. V. (2003). Desarrollo de un simulador pseudo-tridimensional (P3D) de fracturamiento hidráulico en pozos (Tesis doctoral. Universidad del Zulia).

Vega, F. G., Carlevaro, C. M., Sánchez, M., y Pugnaroni, L. A. (2021). Stability and conductivity of proppant packs during flowback in unconventional reservoirs: A CFD–DEM simulation study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 201, 108381.

Capítulo 7

Conclusiones generales

7) Conclusiones generales

Se establecieron protocolos para la síntesis de los sistemas híbridos con los dos derivados de la acrilamida seleccionados y se obtuvieron sistemas estables, homogéneos con propiedades termo y pH-responsivas.

Se sintetizó un poliuretano con doble enlaces funcionales mediante el método del prepolímero. Luego, se utilizó el poliuretano (PU) para la síntesis de polímeros híbridos con dos derivados de la acrilamida diferentes con propiedades responsivas: *N*-isopropilacrilamida (NIPA) y *N*-isopropilmetacrilamida (NIPMA). Las proporciones elegidas fueron 90:10 y 70:30 para los sistemas con uno de los monómeros derivados de la acrilamida y 90:5:5 y 70:15:15 para los sistemas con ambos monómeros. En todos los casos, se ajustó la dispersión a un porcentaje final de sólidos de 10% en peso.

Se sintetizaron homopolímeros de los monómeros derivados de la acrilamida mediante reacción radicalaria con persulfato de amonio (APS).

Se llevó a cabo la caracterización de los compuestos sintetizados mediante diversas técnicas:

Mediante espectroscopia FTIR, fue posible asignar las bandas correspondientes a los grupos funcionales característicos, y los cambios resultantes de las interacciones intermoleculares. Los corrimientos de ciertas bandas indicaron que se ha producido la reacción química esperada en todas las síntesis.

A partir de los espectros obtenidos mediante los ensayos de espectroscopia UV-Visible, se pudo observar la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ asociada al grupo carbonílico, correspondiente a la fracción del componente derivado de la acrilamida.

Respecto de las propiedades térmicas, se observó la buena estabilidad térmica del material polimérico que conformaba las dispersiones, los cuales tuvieron un comportamiento que se fue modificando con la cantidad del componente derivado de la acrilamida incorporado. Mediante DSC pudo determinarse las temperaturas de transición vítreas (T_g) de los sistemas y las variaciones de las temperaturas de transición con la composición. A partir de estos resultados se pudo comprobar que ambos compuestos (PU – derivado de acrilamida) son

miscibles entre sí y que poseen una distribución aleatoria en la cadena polimérica.

Por otro lado, se prepararon películas mediante el proceso de *casting* y se sometieron a un estudio de hinchamiento en agua a diferentes temperaturas. En los ensayos de absorción de agua, todos los sistemas híbridos en forma coloidal presentaron el efecto de *overshooting* el cual no es observable al realizar una segunda etapa de hidratación, debido al reajuste de las cadenas poliméricas en la película. Además, los sistemas se hinchan menos al aumentar la temperatura lo cual se correlaciona con lo visto en los estudios de dispersión de luz dinámica (DLS) donde, debido al comportamiento termo-responsivo de los homopolímeros de NIPA y NIPMA, los tamaños de partícula cambian con el aumento de la temperatura debido a la transición hidrofílico-hidrofóbica.

Los sistemas también presentaron un comportamiento sensible al pH gracias a la presencia de los grupos carboxílicos provenientes del poliuretano, los cuales se encuentran en su forma iónica o protonada según el pH del medio donde se encuentre y esto varía su capacidad de absorción de agua.

Mediante DLS también se observó que la presencia de iones produce un colapso de la dispersión coloidal de los sistemas híbridos, lo que depende de la presencia de cationes de diferentes cargas.

La gran estabilidad coloidal de las dispersiones sintetizadas se relaciona con el elevado valor de potencial zeta, valor que tiende a cero con el incremento del porcentaje de monómero derivado de la acrilamida empleado, disminuyendo de esa manera la estabilidad coloidal.

Mediante el modelado por CFD-DEM realizado por el GMG usando el software CFDEM se determinó que el asentamiento de un agente de sostén de las características ensayadas genera una duna final que ocupa un 56% más de área de fractura lo que indica un transporte aproximado de 6% más profundo en la fractura.

Los ensayos de sedimentación mostraron que, al recubrir la arena con la dispersión híbrida con 30% del derivado de acrilamida, la velocidad de

sedimentación misma disminuye en un porcentaje de 63,64% respecto a la velocidad de sedimentación de la arena sola para los granos de menor tamaño.

Estos resultados, permiten inferir que los sistemas sintetizados pueden ser utilizados para la producción de agentes de sostén autosuspendidos para la extracción de petróleo de reservorios no convencionales.

Capítulo 8

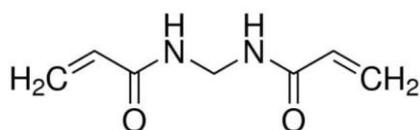
Apéndice

8) Apéndice

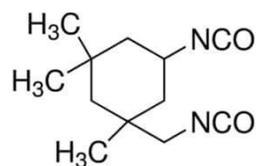
8.1) Material complementario del Capítulo 3

8.1.1) Estructura química de los reactivos

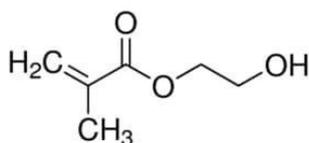
A continuación, se presentan las estructuras químicas de los reactivos N,N'-metilen-bis-acrilamida (MBA), diisocianato de isoforona (IPDI), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), trietilamina (TEA), etilendiamina (EDA), persulfato de amonio (APS), lauril sulfato de sodio (SDS), polietilenglicol metacrilato (PEGMA) y ácido dimetil propiónico (DMPA) utilizados en las síntesis de los sistemas poliméricos.



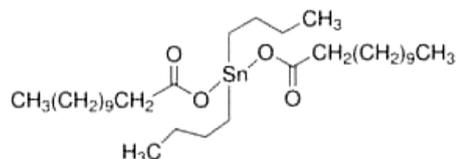
MBA



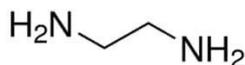
IPDI



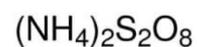
HEMA



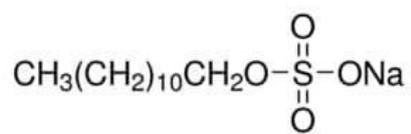
DBTDL



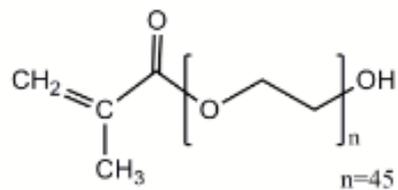
EDA



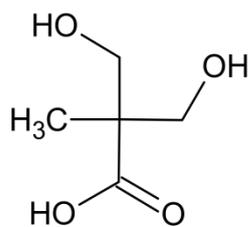
APS



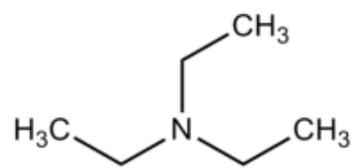
SDS



PEGMA



DMPA



TEA

Figura 8.a Estructuras químicas de los reactivos utilizados.

8.2) Material complementario del Capítulo 4

8.2.1) Diagramas DSC de muestras híbridas

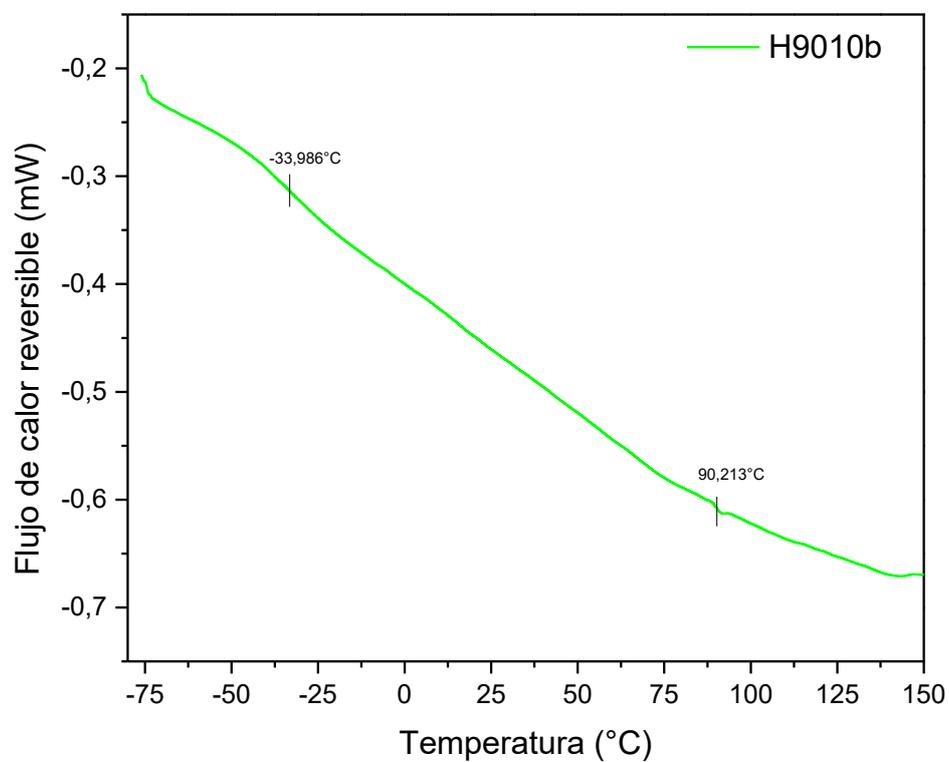


Figura 8.b Diagrama DSC del sistema híbrido con 10% de NIPA.

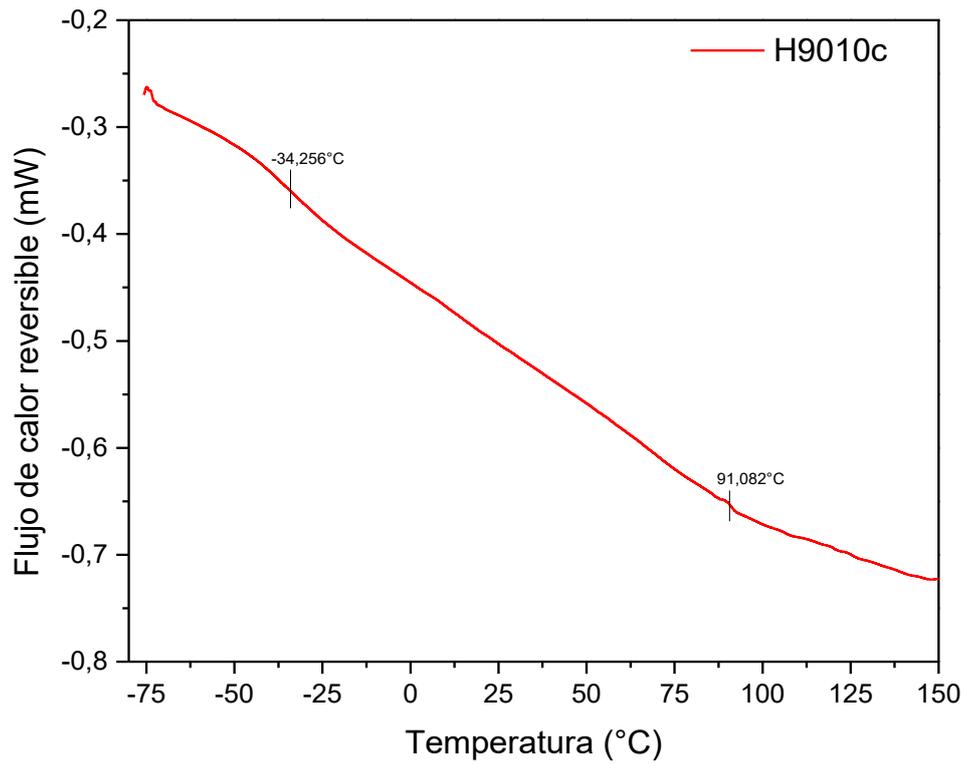


Figura 8.c Diagrama DSC del sistema híbrido con 10% de NIPMA.

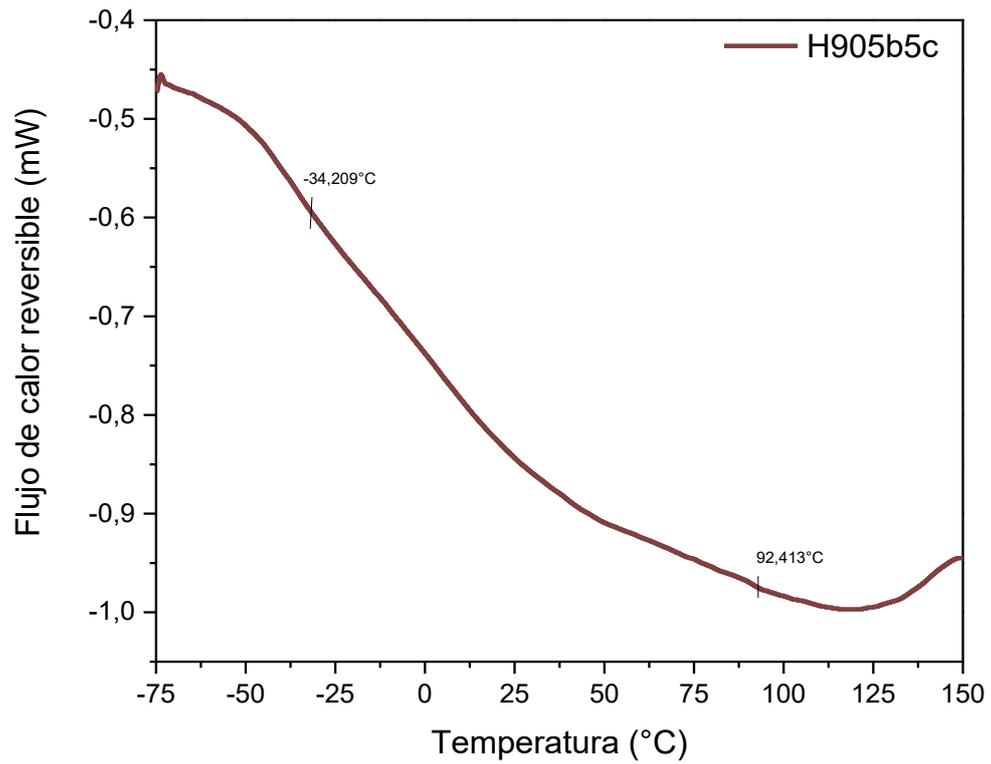


Figura 8.d Diagrama DSC del sistema híbrido mixto con 5% de cada derivado de la acrilamida.

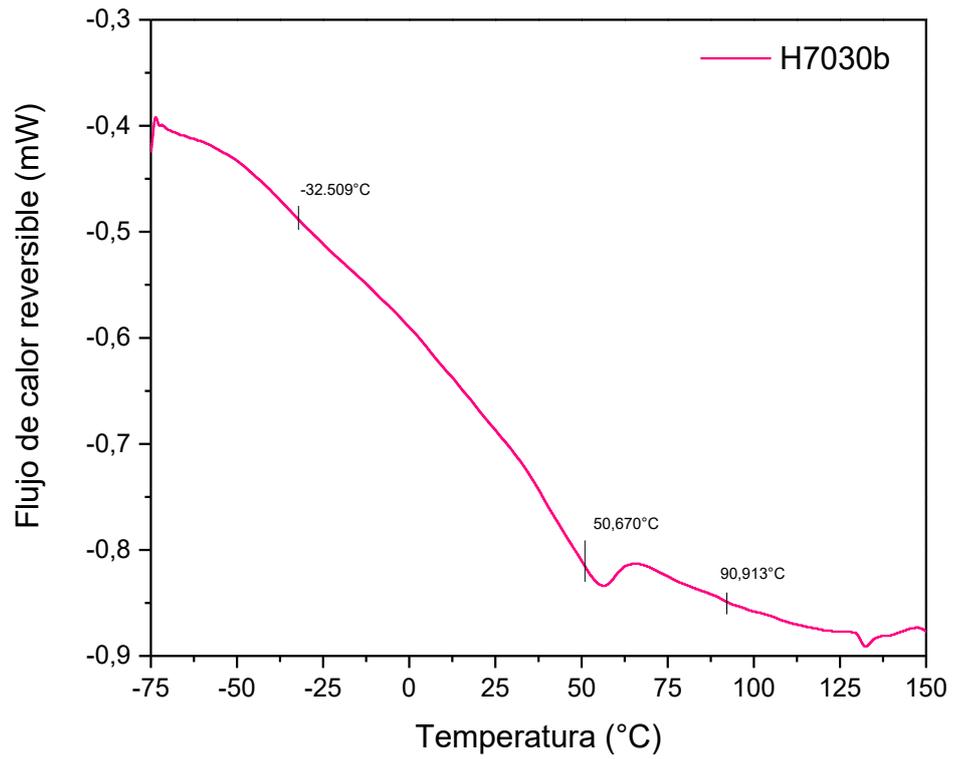


Figura 8.e Diagrama DSC del sistema híbrido con 30% de NIPA.

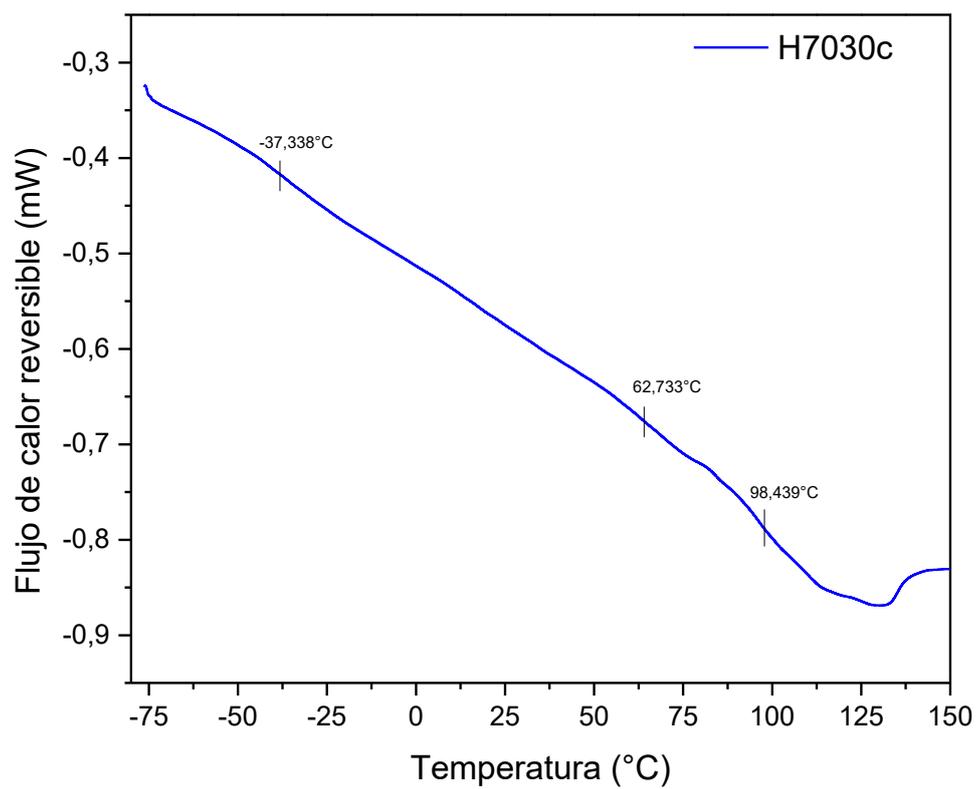


Figura 8.f Diagrama DSC del sistema híbrido con 30% de NIPMA.

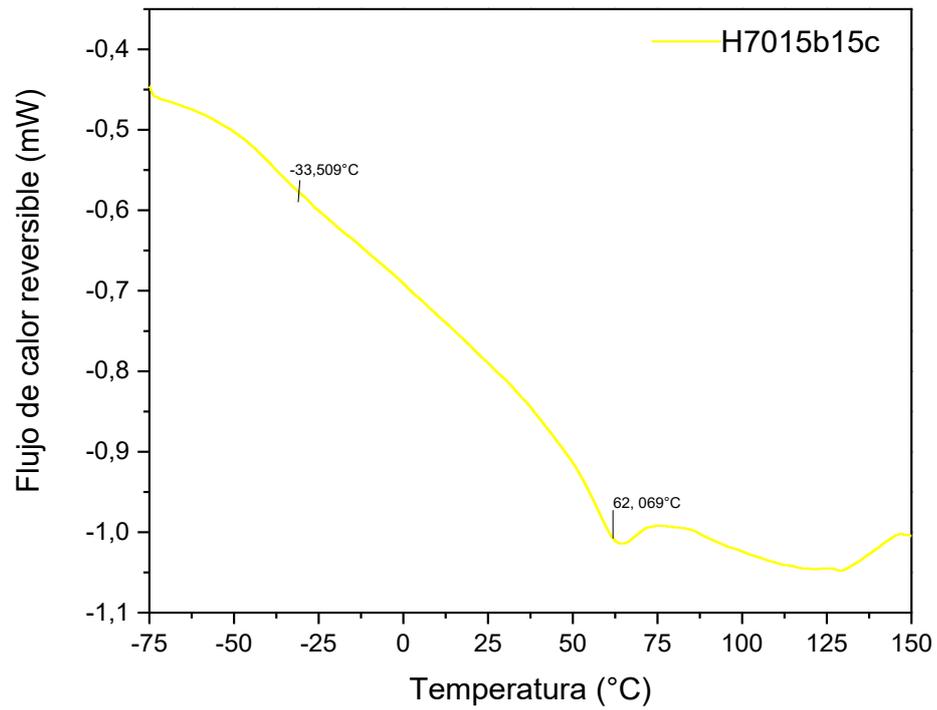


Figura 8.g Diagrama DSC del sistema híbrido mixto con 15% de cada monómero derivado de acrilamida.

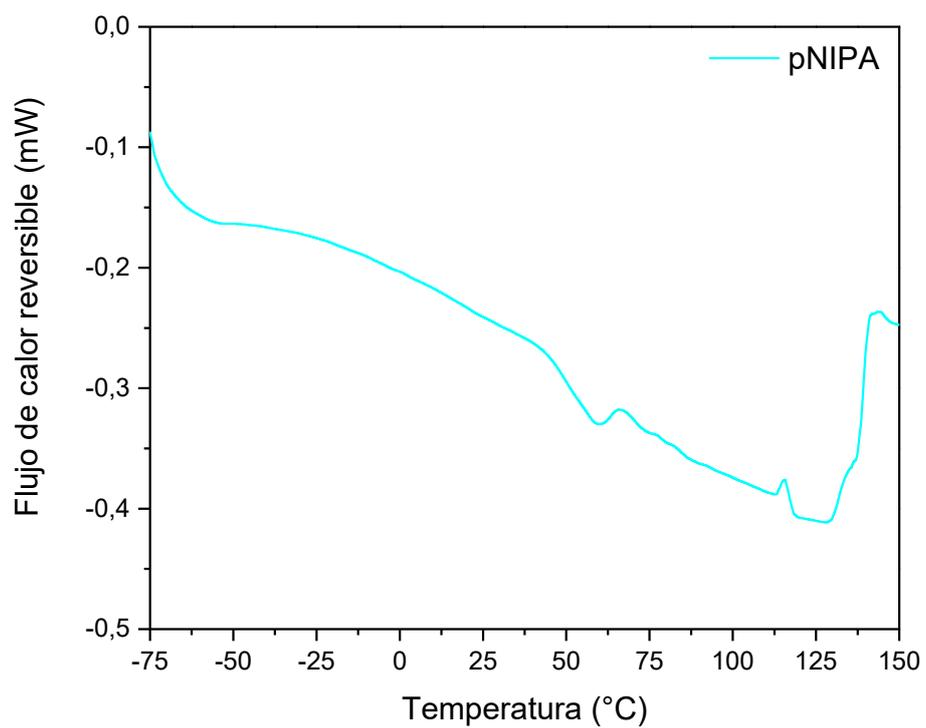


Figura 8.h Diagrama DSC del homopolímero pNIPA.

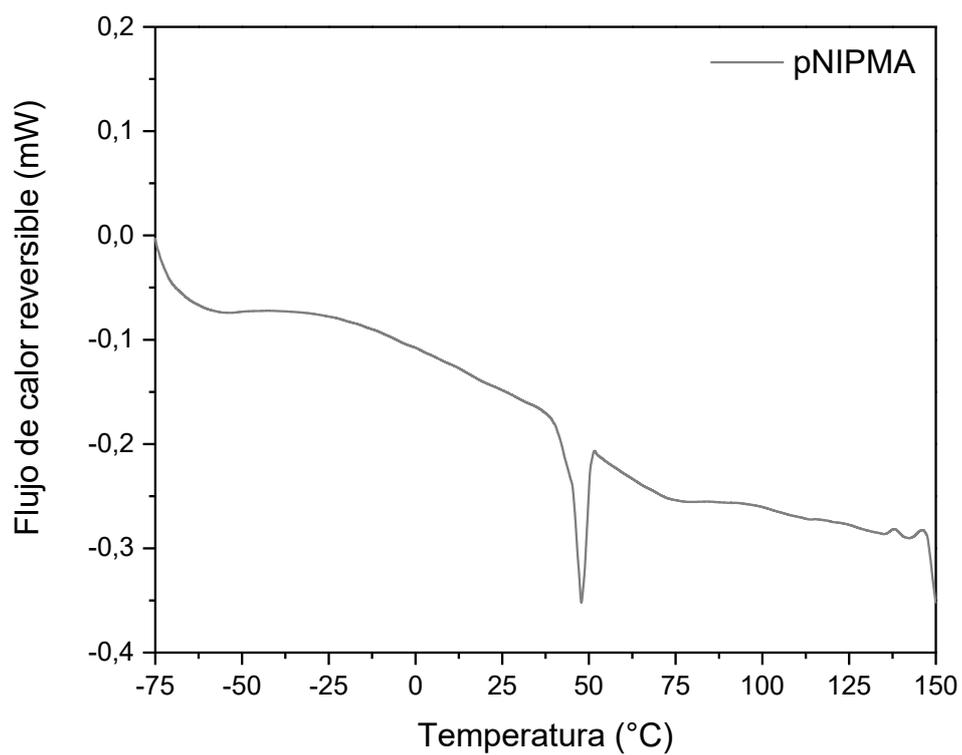


Figura 8.i Diagrama DSC del homopolímero de pNIPMA.

8.2.2) Diagramas TGA de muestras híbridas

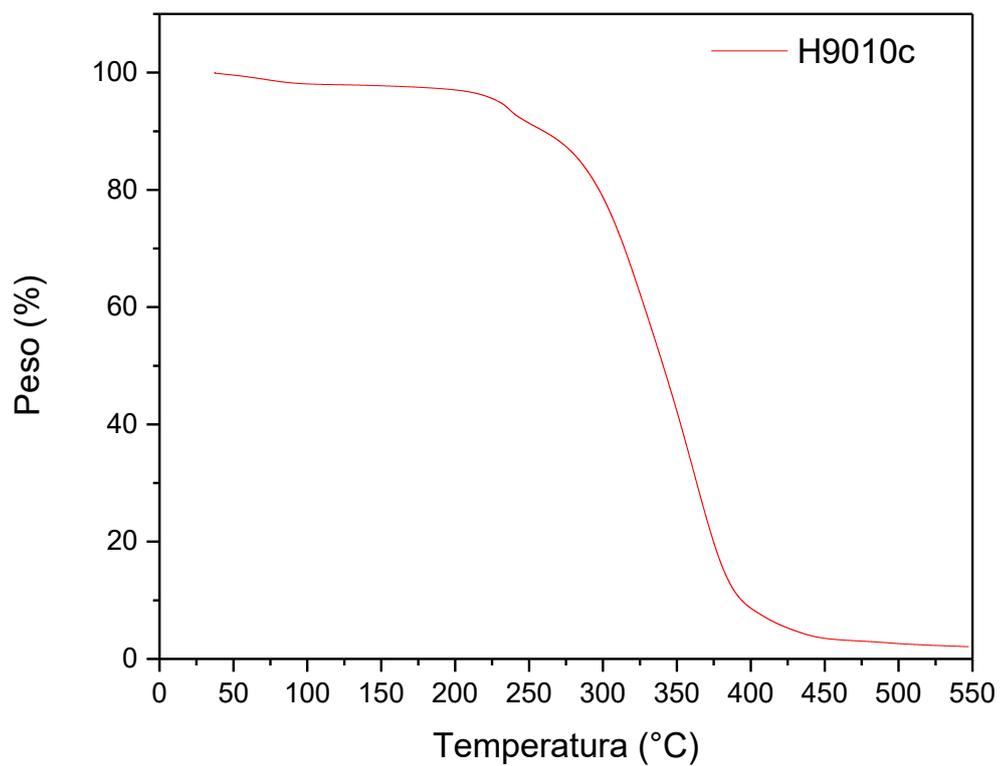


Figura 8.j Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 10% de NIPMA.

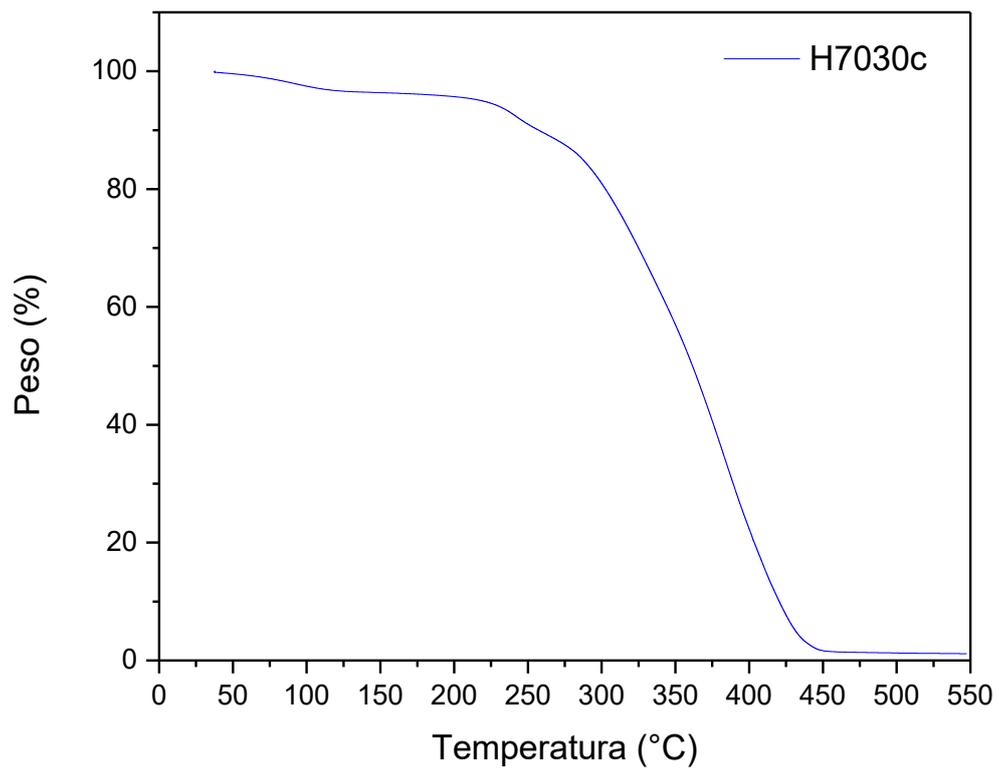


Figura 8.k Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 30% de NIPMA.

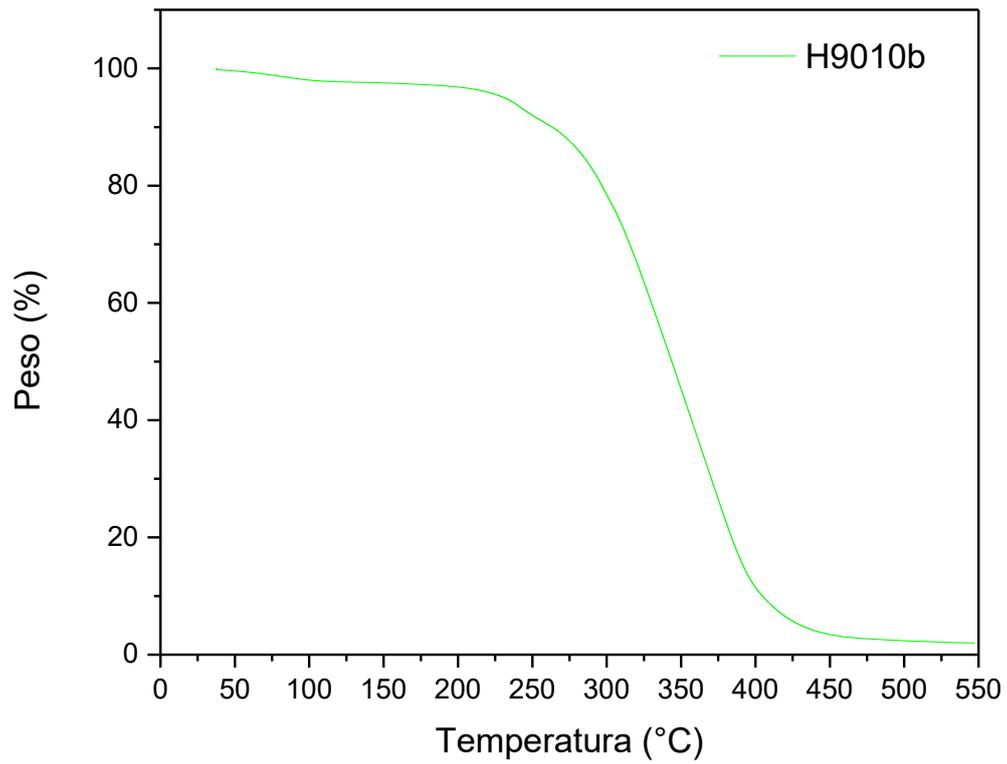


Figura 8.1 Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 10% de NIPA.

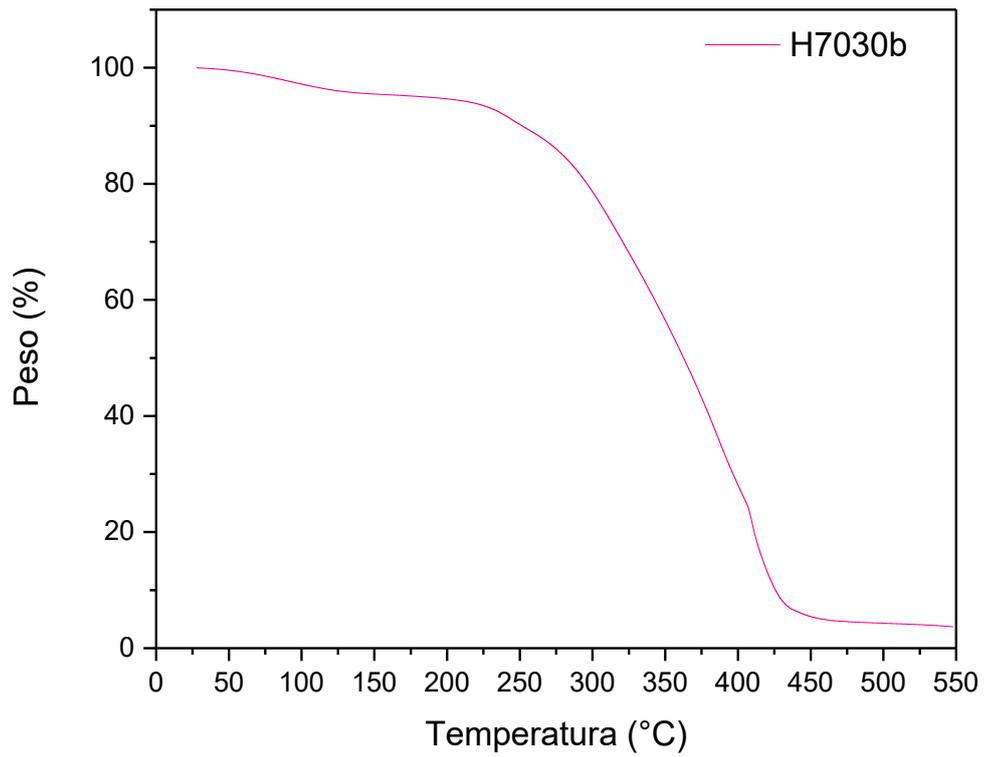


Figura 8.m Espectro termogravimétrico del sistema híbrido con 30% de NIPA.

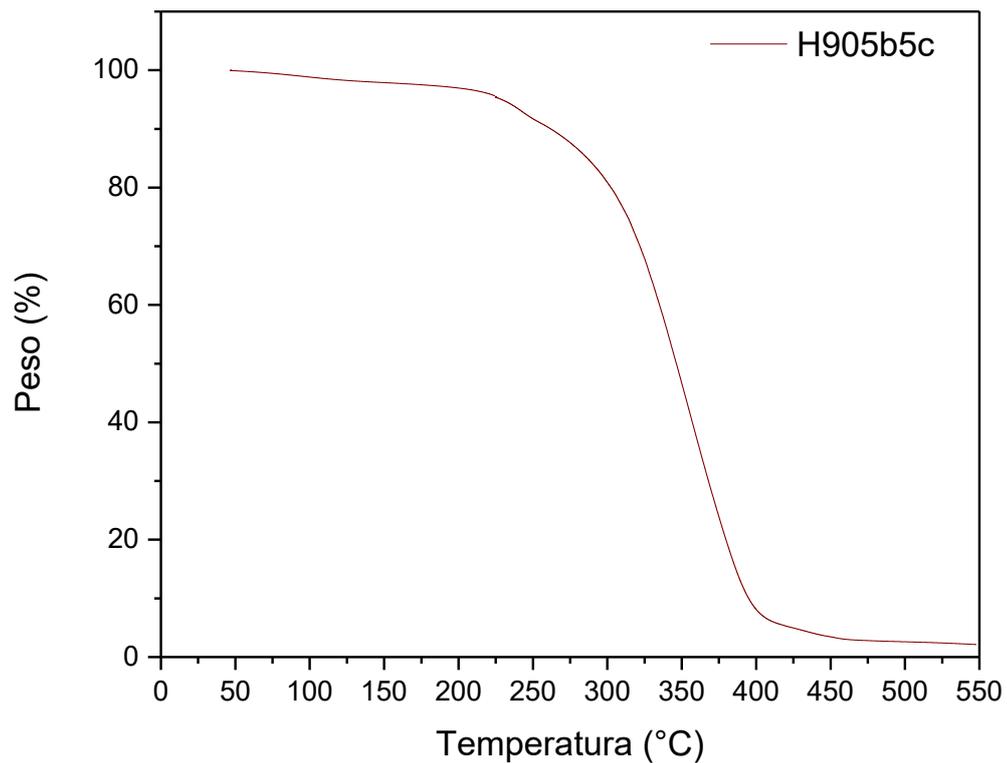


Figura 8.n Espectro termogravimétrico del sistema híbrido mixto con 5% de cada monómero derivado de acrilamida.

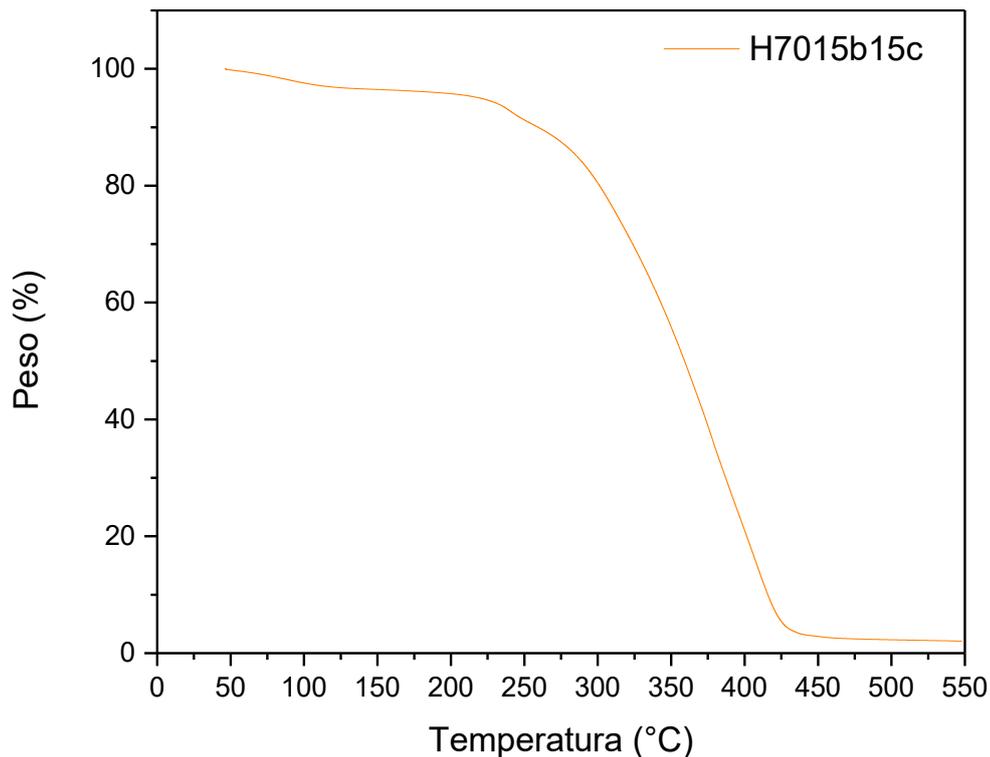


Figura 8.o Espectro termogravimétrico del sistema mixto con 15% de cada monómero derivado de acrilamida.

8.2.3) Preparación de soluciones buffer

Tabla 8.a Reactivos y cantidades utilizadas para la preparación de las diferentes soluciones buffer.

pH	Na ₂ HPO ₄ 0,1M (mL)	NaH ₂ PO ₄ 0,1M (mL)	H ₃ PO ₄ 0,1M (mL)	Agua (mL)
8,0	31,57	1,77	-	66,66
7,0	20,07	13,27	-	66,66
6,0	4,43	28,90	-	66,67
5,0	0,5	32,83	-	66,66
4,0	-	49,16	0,84	50,0

Capítulo 9

Producción científica

9) Producción científica

Cimas, A. Pardini, F. y Amalvy, J. Synthesis and characterization of polyurethane hydrogels with *N*-isopropylacrylamide and *N*-isopropylmethyl acrylamide [Manuscrito en proceso de envío para publicación].

Cimas, A., Pardini, F., Amalvy, J., Pughaloni, L.A. y Madrid, M.A. Study of the behavior in water of polyurethane/*N*-isopropylacrylamide systems as self-suspending proppant [Manuscrito en proceso de escritura].

Cimas, A. (23 de noviembre de 2022). *Síntesis y caracterización de hidrogeles y matrices poliméricas estímulo-responsivas con aplicaciones potenciales en agentes de sostén autosuspendidos*. Encuentro de Becarios de Posgrado de la UNLP. Revista Investigación Joven. La Plata, Buenos Aires, Argentina

Cimas, A., Pardini, F. y Amalvy, J. (8-11 de noviembre de 2022). *Síntesis y caracterización de hidrogeles poliuretánicos con N-isopropilacrilaimida y N-isopropilmetacrilamida*. Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia. Villa María, Córdoba, Argentina.

Cimas, A., Amalvy, J. (1-3 de diciembre de 2021). *Síntesis y caracterización de hidrogeles poliuretánicos con N-isopropilacrilaimida (NIPA) y N-isopropilmetacrilamida (NIPMA)*. XVI Simposio Argentino de Polímeros. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Capítulo 10

Trabajos a futuro

10) Trabajos a futuro

Posteriormente se podrían realizar estudios con proporciones diferentes del derivado de acrilamida (ejemplo 95:5, 85:15, 80:20, 60:40 y 50:50) para tener un mayor conocimiento del comportamiento de los híbridos en otros rangos de composición posible.

Adicionalmente se puede complementar la caracterización mediante otras técnicas como ángulo de contacto y microscopía SEM, para lograr una mejor comprensión sobre la interacción del recubrimiento con la arena. Esto se complementaría con otros ensayos de caracterización indicados en la norma API RC 19 (por ejemplo, solubilidad en ácido, ensayo de turbidez, entre otros) con y sin recubrimiento para determinar cuál es la proporción más adecuada para la utilización en las condiciones de pozo como así su relación precio-prestaciones.

Luego de la realización de todos los ensayos a nivel laboratorio se realizaría el escalado del mismo para estudiar su transporte con un equipo de planta piloto proporcionado por el Grupo de Materiales Granulares de la UTN. Esto nos permitiría ver si la simulación realizada se ajusta a la experiencia. En esta etapa puede modificarse el tiempo, la forma de mezclado de la arena con el sistema poliuretano-derivado de la acrilamida elegido y su comportamiento en otros solventes utilizados en fracturamiento hidráulico como *slickwater*.

Superada esta última experiencia podría, como último paso propuesto, llevarse a cabo el escalado del sistema elegido a la planta de resinado de la empresa petrolera para que el sistema se encuentre en las condiciones reales donde sería elaborado para cumplir su función.

