

Evaluación Del Efecto De Salinidad En Soluciones De Poliacrilamidas Parcialmente
Hidrolizadas A Través De Pruebas De Laboratorio Y Técnicas Analíticas

María Paula Espinosa Quintero

Trabajo De Grado Presentado Como Requisito Para Optar Al Título De Magister En Ingeniería
De Hidrocarburos

Director

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magíster En Hidrocarburos

Co-director

Daniel Ricardo Molina Velasco

Doctor En Química

Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela De Ingeniería De Petróleos
Maestría En Ingeniería De Hidrocarburos

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A Dios por su infinita bondad y amor, y porque su voluntad y tiempo es perfecto. De principio a fin dedico completamente este logro a él.

A mis padres y hermanas por su apoyo constante y compañía durante este camino. Gracias por ser las personas detrás de mis alegrías, mi esfuerzo y mi sentido de vida

A la persona que siempre ha estado, que me incentivó y que siempre ha creído en mí. El último esfuerzo fue motivado en sus palabras y en un sentimiento indeleble lleno de marcas profundas y la esperanza de un mejor mañana. Un ejemplo de persistencia y valentía, y una honorable forma de ser. Un tributo lleno de amor y buenos deseos y en gratitud a muchos años de alegría y bendiciones a su lado. Gracias a ti, Chucho.

A Deu, mi incondicional hermanita... gracias por seguir a mi lado y como lo dijimos un día, viendo como la otra alcanza sus metas para celebrarlo juntas,

A mi peque, May, por estar en las buenas y malas momentos, por su apoyo y por ser un ejemplo de que de la mano de Dios todo es posible.

A mis amigos siempre presentes y con quienes paso los mejores momentos.

A la selección Futsala UIS, por todas las momentos vividos, triunfos y derrotas. Un corazón verde a donde quiera que vaya.

Agradecimientos

Al profesor Samuel Muñoz por su apoyo constante, sus consejos académicos y su ejemplo en este camino de la investigación y de crecimiento personal.

Al grupo de investigación Recobro Mejorado y todos y cada uno de sus integrantes, por sus enseñanzas y su compañía, en especial a María Isabel, Dani, Humbe y Jaime por su amistad.

Al Instituto Colombiano del Petróleo, en especial a don Álvaro Villar, Zarith Pachón y Rubén Castro por su disposición y servicio durante la realización del presente trabajo.

Al personal del laboratorio de química de producción, por su grato y valioso aporte científico, en especial Luis Ernesto Cortés por su colaboración constante y su amistad.

Al Doctor Daniel Ricardo Molina, por su acompañamiento y su apoyo incondicional en este camino de explorar nuevas disciplinas. Sin él y su grupo de trabajo en el laboratorio de Espectroscopia no hubiera sido posible culminar exitosamente.

Al Doctor Apóstolos Kantzas por su apoyo durante el intercambio con la Universidad de Calgary y al personal de PERM Inc.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	20
1 Marco de Referencia	23
1.1 Recobro químico.....	23
1.2 Control de movilidad: Fundamento teórico del proceso.....	24
1.3 Inyección de polímeros	26
1.4 Polímeros EOR	27
1.5 Poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas HPAM.....	28
1.6 Caracterización de HPAM.....	30
1.6.1 Grado de Hidrólisis.....	32
1.6.2 Porcentaje de humedad o agua inicial.	34
1.6.3 Determinación de la estructura molecular.	36
1.7 Estabilidad de las HPAM.....	37
1.7.1 Degradación Química.....	37
1.8 Técnicas analíticas complementarias.....	47
1.8.1 Resonancia Magnética Nuclear.	48
1.8.2 DOSY: Diffusion Ordered Spectroscopy.	72
1.8.3 Dispersión dinámica de Luz (DLS).	80

2 Metodología y Desarrollo Experimental.....	88
2.1 Materiales.....	89
2.1.1 Polímeros.	89
2.1.2 Caracterización de Polímeros.	90
2.2 Equipos y condiciones experimentales	91
2.2.1 Condición de salinidad.....	91
2.2.2 Preparación de soluciones de polímero.....	92
2.2.3 Medición de viscosidad.....	94
2.2.4 Técnicas complementarias.	103
3 Análisis de resultados	107
3.1 Caracterización de HPAM	107
3.2 Análisis comportamiento reológico	108
3.2.1 Curvas de flujo: soluciones blanco.	109
3.2.2 Efecto de salinidad en propiedades reológicas	114
3.3 Viscosimetría de las soluciones de HPAM.....	138
3.3.1 Valores de referencia: Blancos.	138
3.3.2 Efecto de cationes monovalentes.	141
3.3.3 Cationes divalentes.	143
3.3.4 Sistemas a TDS constante.....	146
3.4 Análisis con técnicas complementarias	148

3.4.1 Mediciones de dispersión dinámica de luz (DLS)	148
3.4.2 Coeficientes de Difusión con $^1\text{H-DOSY}$	166
4 Recomendaciones	171
5 Conclusiones	172
Referencias Bibliográficas	174
Apéndices.....	185

Lista de figuras

<i>Figura 1.</i> Esquema del mejoramiento de la eficiencia de barrido volumétrico por la inyección de polímeros.....	24
<i>Figura 2.</i> Esquema de proceso de inyección de polímeros.	26
<i>Figura 3.</i> Productos de la hidrolización de acrilamidas.	29
<i>Figura 4.</i> Reacción de hidrólisis en ambiente básico	34
<i>Figura 5.</i> Efecto del contenido de oxígeno en la estabilidad de la HPAM a 90°C.	39
<i>Figura 6.</i> Incremento del grado de hidrolisis a altas temperaturas.....	42
<i>Figura 7.</i> Efecto de sales sobre la macromolécula de HPAM en solución.....	44
<i>Figura 8.</i> Efecto de sales en la disminución de la viscosidad.	44
<i>Figura 9.</i> Efecto de la concentración de NaCl y el porcentaje de hidrólisis es la viscosidad de la HPAM.....	45
<i>Figura 10.</i> Efecto de la concentración de CaCl ₂ y porcentaje de hidrólisis en la viscosidad de la HPAM.....	45
<i>Figura 11.</i> Relación entre el porcentaje de hidrólisis y la concentración del ion calcio para precipitación de la HPAM.	46
<i>Figura 12.</i> Espín, momento angular y momento magnético.	51
<i>Figura 13.</i> Alineación del espín nuclear con B ₀ un ángulo θ	53
<i>Figura 14.</i> Magnetización de espines nucleares, niveles de energía y orientación.	53
<i>Figura 15.</i> Niveles de energía, frecuencia de Larmor para cambio de nivel de energía.	55
<i>Figura 16.</i> Representación del efecto de apantallamiento por nube electrónica..	58
<i>Figura 17.</i> Energía de resonancia por efectos de apantallamiento.	59
<i>Figura 18.</i> Desplazamiento químico: ubicación señal en el espectro.....	60

<i>Figura 19.</i> Desdoblamiento espín-espín.	63
<i>Figura 20.</i> Vector magnetización neta M resultante de la ligera mayor proporción de espines en el estado de menor energía.....	65
<i>Figura 21.</i> Cambio en la dirección del vector magnetización M a través del pulso RF.....	66
<i>Figura 22.</i> Regreso de la magnetización a su estado de equilibrio: movimiento de precesión....	66
<i>Figura 23.</i> Señal detectada del vector magnetización en plano longitudinal y transversal.	67
<i>Figura 24.</i> Esquema de secuencia CPMG para medición de tiempo T_2	69
<i>Figura 25.</i> Pérdida de fase de espines durante precesión en plano xy	70
<i>Figura 26.</i> Curva de decaimiento: liberación energía espín-espín.	70
<i>Figura 27.</i> Aplicación pulso de 90° homogéneo verticalmente.	76
<i>Figura 28.</i> Esquema de secuencia de pulsos eco de espín de gradiente de campo pulso.	77
<i>Figura 29.</i> Desfase de espines por aplicación de gradiente (a) y refocalización de espines por segundo gradiente de igual magnitud (b).....	77
<i>Figura 30.</i> Ejemplo de espectro DOSY.....	80
<i>Figura 31.</i> Movimiento de partículas de acuerdo a su tamaño y su posible perfil de tamaño.	82
<i>Figura 32.</i> Patrón de puntos de muchas partículas después de ser irradiadas con láser.....	83
<i>Figura 33.</i> Interferencia constructiva de ondas de luz dispersa que generan zonas brillantes del patrón de puntos.....	83
<i>Figura 34.</i> Comportamiento de la función de correlación con el tiempo.....	85
<i>Figura 35.</i> Variación de la intensidad de la dispersa, función de correlación y distribución de tamaño dependiendo del tamaño de las partículas.....	86
<i>Figura 36.</i> Ejemplo grafico de distribución de tamaño a partir de función de correlación.....	86

<i>Figura 37.</i> Resultado de tipo de distribución para muestra de 50 nm y 5 nm con igual número de partículas en ambos tamaños.	88
<i>Figura 38.</i> Gráfica log-log de viscosidad contra tasa de corte (cizallamiento).....	97
<i>Figura 39.</i> Reómetro Antoon Parr MCR 702.....	98
<i>Figura 40.</i> Determinación de la viscosidad intrínseca de solución poliméricas.....	102
<i>Figura 41.</i> Viscosímetro Brookfield con adaptador UL.....	102
<i>Figura 42.</i> Espectrómetro de alto campo BRUKER AVANCE III de 400 MHz.....	106
<i>Figura 43.</i> Espectro DOSY para polímero P-1 a 1000 ppm de NaCl.....	106
<i>Figura 44.</i> Curvas de flujo para polímeros en agua desionizada (Blancos).	110
<i>Figura 45.</i> Representación efecto del grado de hidrólisis sobre la extensión de las cadenas del polímero.	111
<i>Figura 46.</i> Curvas de flujo para los polímeros a 2000 ppm	116
<i>Figura 47.</i> Curvas de flujo para los polímeros a 7000 ppm de NaCl.....	116
<i>Figura 48.</i> Curvas de flujo para los polímeros a 15000 ppm de NaCl.....	116
<i>Figura 49.</i> Comportamiento pseudoplástico del polímero P-1 para los tres niveles de salinidad por NaCl.	117
<i>Figura 50.</i> Comportamiento pseudoplástico del polímero P-2 para los tres niveles de salinidad por NaCl.	117
<i>Figura 51.</i> Comportamiento pseudoplástico del polímero P-2 para los tres niveles de salinidad por NaCl.	118
<i>Figura 52.</i> Viscosidad aparente a $7,34 \text{ s}^{-1}$ contra concentración de sal para los tres polímeros.	119
<i>Figura 53.</i> Viscosidad aparente a $7,34 \text{ s}^{-1}$ contra grado de hidrólisis para los tres niveles de salinidad de NaCl.....	120

<i>Figura 54.</i> Efecto de salinidad en el índice de comportamiento de flujo n.	124
<i>Figura 55.</i> Efecto de la salinidad en el índice de consistencia K.	124
<i>Figura 56.</i> Curvas de flujo para los polímeros en salmuera de 500 ppm de CaCl ₂	126
<i>Figura 57.</i> Curvas de flujo para los polímeros en salmuera de 500 ppm de CaCl ₂	126
<i>Figura 58.</i> Efecto de adición de sales en la conformación del polímero.....	127
<i>Figura 59.</i> Cambio de coloración de las soluciones poliméricas a 1800 ppm de CaCl ₂	128
<i>Figura 60.</i> Condiciones de salinidad y grado de hidrólisis para alcanzar precipitación.	128
<i>Figura 61.</i> Variación de la solubilidad por efecto de las sales.	131
<i>Figura 62.</i> Viscosidad aparente a 7,34 s ⁻¹ para los tres polímeros en salmueras de CaCl ₂	134
<i>Figura 63.</i> Curvas de flujo sistemas de fuerza iónica equivalente para polímero P-1.	135
<i>Figura 64.</i> Curvas de flujo sistemas con fuerza iónica de NaCl 7 veces mayor para el polímero P-1.....	135
<i>Figura 65.</i> Curvas de flujo de sistemas con fuerza iónica equivalente (0,035 mol/L) para polímero P-2.....	136
<i>Figura 66.</i> Curvas de flujo sistemas con fuerza iónica 7 veces mayor para el polímero P-2.....	136
<i>Figura 67.</i> Grafica de viscosidad reducida contra concentración.....	139
<i>Figura 68.</i> Relación entre la viscosidad intrínseca del polímero y su condición de hidrólisis para sistema de agua desionizado (blancos)	140
<i>Figura 69.</i> Curvas de viscosidad reducida para polímero P-3 en agua desioizada (azul) y para los niveles de salinidad por NaCl.	143
<i>Figura 70.</i> Curvas de viscosidad reducida contra concentración de polímero, para sistemas de iones divalentes.	144

<i>Figura 71.</i> Comparación de la viscosidad intrínseca de los polímeros en sistemas de fuerza iónica equivalente	145
<i>Figura 72.</i> Comparación de curvas de flujo para el polímero P-1 en sistemas de TDS constante	147
<i>Figura 73.</i> Distribución de tamaño de partícula por intensidad para los polímeros en agua desionizada.....	151
<i>Figura 74.</i> Distribución de tamaño de partícula para el polímero P-1 bajo los tres niveles de salinidad de NaCl.....	153
<i>Figura 75.</i> Distribución de tamaño de partícula para polímero P-2 bajo los tres niveles de salinidad por NaCl.....	154
<i>Figura 76.</i> Distribución de tamaño de partícula para polímero P-2 bajo los tres niveles de salinidad por NaCl.....	154
<i>Figura 77.</i> Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-1 para todas las condiciones de salinidad analizadas.....	156
<i>Figura 78.</i> Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-2 para todas las condiciones de salinidad analizadas.....	156
<i>Figura 79.</i> Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-3 en sistemas de salinidad monovalente.	157
<i>Figura 80.</i> Distribución de tamaño en volumen para el polímero P-2 en los tres niveles de salinidad por NaCl.....	158
<i>Figura 81.</i> Distribución de tamaño en volumen para el polímero P-3 en los tres niveles de salinidad por NaCl.....	158

<i>Figura 82.</i> Distribución de tamaño por intensidad para los polímeros P-1 y P-2 en salmuera de 1800 ppm de CaCl ₂	161
<i>Figura 83.</i> Diagrama de barras de la intensidad de los tamaños de partícula agrupados por rango para los polímeros P-1 y P-2 en salmuera de 1800 ppm de CaCl ₂	162
<i>Figura 84.</i> Coeficientes de autodifusión para partículas de HPAM bajo escenarios de salinidad por NaCl	165
k Espectro DOSY para polímero P-1 en 2000 ppm de NaCL	167
<i>Figura 86.</i> Espectro DOSY para polímero P-1 en 7000 ppm de NaCL	167
<i>Figura 87.</i> Espectro DOSY para polímero P-1 en 15000 ppm de NaCL	168
<i>Figura 88.</i> Espectro DOSY para polímero P-2 en agua desionizada (blanco)	169
<i>Figura 89.</i> Espectro DOSY para polímero P-2 en salmuera de 1000 ppm de NaCl	169

Lista de tablas

Tabla 1. <i>Características del polímero de acuerdo a su estructura.</i>	31
Tabla 2. <i>Número cuántico de espín de algunos átomos.</i>	51
Tabla 3. <i>Resumen ficha técnica de productos poliméricos estudiados</i>	89
Tabla 4. <i>Salmueras sintéticas para preparación de soluciones poliméricas simulando condición de salinidad.</i>	92
Tabla 5. <i>Condiciones constantes para la evaluación del efecto de la salinidad.</i>	94
Tabla 6. <i>Cantidades de polímero sólido y salmuera de preparación (500 ml de solución)</i>	94
Tabla 7. <i>Resultados caracterización básica de muestras de polímero estudiados</i>	108
Tabla 8. <i>Ecuación del modelo de ley de potencia ajustado para cada solución polimérica (blanco) y los respectivos parámetros n y K.</i>	113
Tabla 9. <i>Calculo viscosidad aparente a $7,342\text{ s}^{-1}$ a partir del modelo de ley de potencia</i>	113
Tabla 10. <i>Escenarios de salinidad por NaCl (iones monovalentes)</i>	114
Tabla 11. <i>Viscosidad aparente a $7,342\text{ s}^{-1}$ para los tres polímeros bajo los tres niveles de concentración de NaCl.</i>	119
Tabla 12. <i>Porcentaje de pérdida de viscosidad respecto al blanco y parámetros reológicos para cada escenario de salinidad y condición de hidrólisis (polímero).</i>	123
Tabla 13. <i>Pérdida de viscosidad aparente para los tres polímeros en ambientes de CaCl_2. Parámetros reológicos del modelo de potencia.</i>	133
Tabla 14. <i>Pérdidas de viscosidad a fuerza iónica equivalente de $0,035\text{ mol/L}$ y $0,257\text{ mol/L}$ para los polímeros P-1 y P-2.</i>	137
Tabla 15. <i>Viscosidad intrínseca para los polímeros en agua desionizada (blancos)</i>	140

Tabla 16. <i>Viscosidad intrínseca (η_{int}) para niveles de salinidad por NaCl, y porcentaje de pérdida respecto al blanco.</i>	141
Tabla 17. <i>Pérdidas de viscosidad intrínseca y aparente de las soluciones de los 3 polímeros para los escenarios de salinidad monovalente.</i>	144
Tabla 18. <i>Viscosidad intrínseca para los polímeros P-1 y P-2 en sistemas de salinidad por iones divalentes ($CaCl_2=18000$ ppm).</i>	145
Tabla 19. <i>Escenarios de TDS 2000 ppm variando concentración de iones Ca^{2+} y Na^+</i>	147
Tabla 20. <i>Pérdidas de viscosidad intrínseca y aparente para los polímeros P-1 y P-2 en sistemas de TDS=2000 ppm con diferentes relaciones Ca^{2+}/Na^+.</i>	148
Tabla 21. <i>Valores de índice de polidispersidad Pdi a partir de DLS</i>	150
Tabla 22. <i>Coefficientes de difusión A partir de señales de espectros DOSY</i>	170

Lista de Apéndices

Apéndice A. Procedimiento para la caracterización de HPAM a partir de técnicas convencionales 185

Apéndice B. Metodología de caracterización de HPAM a partir de RMN 195

Apéndice C. Preparación muestras para mediciones de tamaño de partícula..... 213

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE SALINIDAD EN SOLUCIONES DE POLIACRILAMIDAS PARCIALMENTE HIDROLIZADAS A TRAVÉS DE PRUEBAS DE LABORATORIO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS.

AUTOR: MARIA PAULA ESPINOSA QUINTERO**

PALABRAS CLAVES: POLIACRILAMIDAS PARCIALMENTE HIDROLIZADAS, SALINIDAD, VISCOSIDAD, RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ

DESCRIPCIÓN

El efecto de las sales inorgánicas NaCl y CaCl₂ sobre las propiedades de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM) fue investigado sistemáticamente a diferentes concentraciones de sal, grado de hidrólisis y fuerza iónica.

A través de experimentos de reometría, se evaluó el efecto de la presencia de sales sobre el comportamiento reológico de los polímeros, ajustando los puntos experimentales medidos al modelo de ley de potencia para predecir la viscosidad aparente a una tasa de corte determinada, y luego calcular las pérdidas de viscosidad respecto a un valor referencia de cada polímero preparado en agua desionizada. De estas pruebas, se destacó la influencia del grado de hidrólisis en la estabilidad del polímero por un balance entre las fuerzas repulsivas e iónicas. Efectos de apantallamiento, con reducción de las interacciones electroestáticas, compresión de las moléculas e incipientes problemas de insolubilidad se presentaron para los niveles altos de salinidad y grado de hidrólisis. Adicional, la pérdida de viscosidad aparente e intrínseca para todos los polímeros en ambientes de salinidad de prevalencia divalente fue más severa que para salmueras monovalentes, debido al efecto de entrecruzamiento provocado por iones divalente, además del efecto compresión por apantallamiento de cargas negativas. Técnicas analíticas complementarias fueron implementadas para profundizar en las interacciones a nivel microscópico y los mecanismos de asociación detrás de los problemas de insolubilidad y las excesivas pérdidas de viscosidad. Perfiles de distribución de tamaño por intensidad fueron obtenidos y analizados a partir de experimentos de Dispersión Dinámica de Luz (DLS), destacando una disminución de tamaño y una tendencia a conformaciones más constructivas a medida que aumentaba el contenido iónico. Los coeficientes de difusión fueron obtenidos a partir de la técnica ¹H-DOSY de RMN, sin aportar resultados contundentes en relación con el efecto de las sales en el tamaño hidrodinámico de las HPAM.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ph. D. Daniel Ricardo Molina Velasco

ABSTRACT

TITLE: ASSESMENT OF SALINITY EFECT ON PARTIALLY HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE SOLUTIONS BASED ON EXPERIMENTAL TEST AND ANALYTICAL TECHNIQUES

AUTHOR: MARIA PAULA ESPINOSA QUINTERO**

KEYWORDS: PARTIALLY HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE, SALINITY, VISCOSITY, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, DYNAMIC LIGHT SCATTERING

DESCRIPTION

The effect of the inorganic salts NaCl and CaCl₂ on the properties of partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM) was systematically investigated at different salt concentrations, degree of hydrolysis and ionic strength.

Through rheometric experiments, the effect of the salts on the rheological behavior of the polymers was evaluated, adjusting the experimental data to the power law model to predict the apparent viscosity at a low shear rate, and then calculate the viscosity losses of each polymer. From these tests, the influence of the hydrolysis degree on polymer stability was established by an analysis between repulsive and ionic forces.

Screening effects with the reduction of electrostatic interactions, compression of molecules and insolubility problems were exhibited for high salinity and high degree of hydrolysis systems. Additionally, the apparent and intrinsic viscosity losses for all polymers in divalent cations systems was more severe than for monovalent brines, due to the crosslinking effect, in addition to the shielding effect of negative charges. Complementary analytical techniques were implemented to have a deeper insight about the interactions and the mechanisms of association at behind the problems of insolubility and excessive viscosity losses.

Size distribution profiles were obtained and analyzed from Dynamic Light Dispersion (DLS) experiments, highlighting a decrease in size and more constructive conformations as the ion content increased. The diffusion coefficients were obtained from the 1H-DOSY NMR technique, with unconvincing results on the effect of the salts on the hydrodynamic size of the HPAM molecules.

* Graduate Project Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ph. D. Miguel Rondón Antón

Introducción

Si bien el esquema de explotación de hidrocarburos más implementado ha sido la inyección de agua, este proceso se vuelve ineficiente con el tiempo debido a la alta relación de movilidad entre los fluidos. En este contexto, la inyección de polímeros ha surgido como la mejor alternativa para superar dicha limitación, a través del aumento de la viscosidad del agua de inyección con la adición de polímeros (Molano, Navarro, & Díaz, 2014). De esta forma, el frente de desplazamiento se hace más estable mejorando la eficiencia de barrido volumétrico y con ello aumentando el factor de recobro (Maya-Toro, Castro-García, Jiménez-Díaz, & Muñoz-Navarro, 2015).

A pesar de que los polímeros implementados como método de recobro mejorado poseen estructuras fuertes, bien definidas y de gran peso molecular, estos resultan ser altamente susceptibles a las condiciones de yacimiento (Jiménez, 2009) (Fragozo & Paz, 2014), las cuales afectan estructuralmente el polímero provocando cambios en sus propiedades iniciales y acortando su rendimiento y estabilidad durante el desplazamiento. Debido a esto, el polímero debe sobrellevar los procesos de degradación mecánica, química, térmica o biodegradación, los cuales resultan en pérdidas de viscosidad de la solución.

Teniendo en cuenta que la degradación química por el efecto de las sales y el grado de hidrólisis del polímero es el problema latente más importante a considerar durante la planeación de un proceso de inyección de polímeros, numerosas publicaciones han sido reportadas (Ikegami & Imai, 1962)(Ryles, 1988) (Muller G., Laine J. P., & Fenyo J. C., 2003) (Samanta, Bera, Ojha, & Mandal, 2010) (Gao, 2014) abordando el problema a partir del análisis del comportamiento reológico, pero la naturaleza de las interacciones en un nivel microscópico y los mecanismos de asociación

responsables de las pérdidas excesivas de viscosidad, aun no son claras. Con el propósito de hacer un mejor uso de los estudios experimentales hechos y recopilados alrededor del tema (Clifford & Sorbie, 1965; Sherwood, 1975; Muller, 1979, 1982; WARD, 1982; Zaitoun, 1983; Sorbie, 1995; Mungan, 2001; Borsali & Balaban, 2009; Wever, 2011; Pope, 2011, Sheng, 2011; Lopes, 2014; Swiecinski & Reed, 2016), es fundamental profundizar en el entendimiento de la estabilidad química del polímero por salinidad. Esto, demanda avanzar sustancialmente más allá de las comparaciones básicas comunes sobre la vida útil (aging) del polímero con el tiempo previsto para su inyección a través de pruebas de laboratorio convencionales, y el análisis de medidas de propiedades macroscópicas como la viscosidad de la solución polimérica. En su lugar, es conveniente y necesario llevar a cabo una investigación completa, que involucre múltiples disciplinas de evaluación a través del uso de técnicas complementarias como Resonancia Magnética Nuclear RMN y la Dispersión Dinámica de Luz DLS, con el fin de aumentar el nivel de entendimiento y tener una visión más profunda y fundamentada, en relación a los efectos que tiene las sales en la estructura del polímero, los cambios en sus propiedades, y la degradación química que disminuye su viscosidad.

De acuerdo con lo anterior, en este estudio, las características degradación química de las HPAM por salinidad fueron evaluadas integral y sistemáticamente, a través de una serie de experimentos de laboratorio con el apoyo de técnicas analíticas, con el fin de comprender la dinámica molecular detrás de los cambios en las propiedades físicas.

Este documento consta de tres capítulos; en el primero se analizan los parámetros que influyen en el fenómeno de degradación química de la HPAM por salinidad y se explica el principio físico de las técnicas analíticas seleccionadas. En el capítulo dos, se presenta la metodología convencional y con RMN, implementadas para la caracterización de los polímeros seleccionados,

con el propósito de conocer las propiedades iniciales de cada material polimérico, especialmente su grado de hidrólisis. También, se muestra el diseño experimental para la evaluación reológica y viscosimétrica a través del análisis de las curvas de flujo obtenidas en reómetro, y finalmente, se resume el modo de uso y las condiciones de medición de los experimentos de dispersión dinámica de luz y RMN de gradiente.

En el tercer capítulo, se evalúa el efecto de la salinidad a partir de los atributos visuales de las curvas de flujo medidas, y se determina la reducción de la viscosidad aparente e intrínseca, aportando ideas en lo que respecta a los fenómenos causantes de la pérdida del comportamiento pseudoplástico y cambio de fase del polímero. Asimismo, los perfiles de distribución de tamaño y los cambios en los coeficientes de difusión son analizados, encontrando una relación directa entre los cambios estructurales del polímero y la disminución de la viscosidad. Por último, una jerarquización de los parámetros influyentes en la disminución de la viscosidad es establecida de acuerdo con los resultados obtenidos.

Finalmente, a partir de esta investigación se podrá indicar la condición de estabilidad del polímero que se requiere para garantizar su buen rendimiento en condiciones desfavorables a su naturaleza. De tal forma que, el efecto de las sales sobre los polímeros pueda tenerse en cuenta en el diseño del bache de inyección previo a su aplicación, haciendo parte de una medida preventiva a la degradación que este pueda sufrir, o incluso como una base de investigación para la producción de nuevos materiales poliméricos de alto rendimiento para condiciones adversas de salinidad y dureza. Además, se presenta y propone una representación esquemática de los mecanismos de asociación e interacción responsables de los problemas de insolubilidad por salado.

1 Marco de Referencia

1.1 Recobro químico

El interés en las técnicas de recobro mejorado ha crecido debido a la necesidad de mejorar la productividad de petróleo reduciendo la inyección y producción de agua. Dentro de las técnicas de recobro mejorado, se encuentran los métodos químicos que consisten, de forma general, en la implementación de aditivos al fluido de inyección con el propósito de reducir la tensión interfacial entre el fluido inyectado y el petróleo, y/o mejorar la eficiencia de barrido del fluido inyectado (Vargas, 2017).

Los métodos químicos se pueden clasificar en tres categorías principales dependiendo de la función específica que cumple el químico (aditivo) inyectado en el medio poroso (Jiménez, 2009), como:

- Control de zonas ladronas: en esta categoría se encuentran la inyección de geles, cuyo objetivo es aumentar la resistencia al flujo de agua en zonas fracturadas o zonas de alta permeabilidad, permitiendo que el fluido de inyección contacte zonas no barridas.
- Formación de banco de aceite: Inyección de surfactantes, inyección de álcalis y mezclas de estos para el aumento del número capilar.
- Control de movilidad: la inyección de polímeros ha trascendido como la mejor alternativa para el control de producción de agua y mitigar los problemas de movilidad. (Green & Willhite, 1998).

1.2 Control de movilidad: Fundamento teórico del proceso

El control de la movilidad es un término genérico que describe cualquier proceso donde se intentan alterar las tasas relativas a las que se mueven los fluidos inyectados y desplazados a través de un yacimiento. El objetivo del control de movilidad es mejorar la eficiencia de barrido volumétrico de un proceso desplazamiento (figura 1.). Este, suele estudiarse en términos de relación de movilidad, M , de tal forma que un proceso de desplazamiento tiene un control de movilidad favorable si alcanza una condición de $M \leq 1.0$. La eficiencia de barrido volumétrico aumenta a medida que M se reduce, siendo considerablemente favorable cuando se alcanzan condiciones donde M es menor que la unidad (Green & Willhite, 1998).

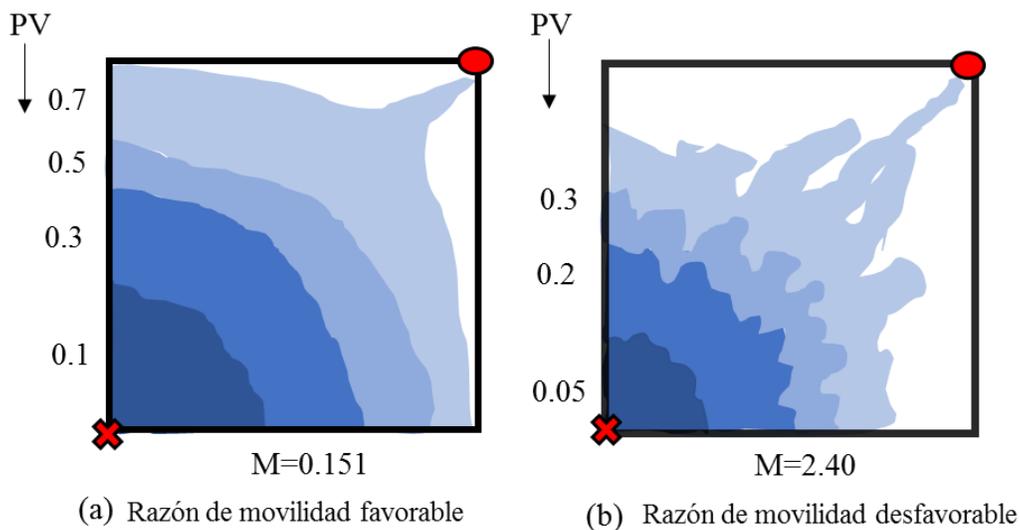


Figura 1. Esquema del mejoramiento de la eficiencia de barrido volumétrico por la inyección de polímeros. (a) Razón de movilidad favorable por adición de polímeros (b) Razón de movilidad desfavorable. Nota. Adaptado de “ASP Flooding”, Husky Energy Slideshare, (04, 05, 2018). Adaptado de <https://www.slideshare.net/behzadhosseinzadeh7/asp-flooding>

La movilidad de un fluido (fase), se define como la relación entre la permeabilidad efectiva (K) y la viscosidad (μ) de la fase, como se muestra en la ecuación 1.

$$\lambda = \frac{\kappa}{\mu} \quad \text{Ecuación 1}$$

Definiendo la movilidad para el fluido desplazante (agua) y el fluido desplazado (hidrocarburo), se puede establecer la relación de movilidad, y comprender la función de los polímeros como agentes de control de movilidad (ecuación 2).

$$\begin{aligned} \lambda_w &= \frac{k_w}{\mu_w}; \text{ Fluido desplazante} \\ \lambda_o &= \frac{k_o}{\mu_o}; \text{ Fluido desplazado} \end{aligned} \quad M_{w,o} = \frac{\frac{k_w}{\mu_w}}{\frac{k_o}{\mu_o}} = \frac{k_w \mu_o}{k_o \mu_w} \quad \text{Ecuación 2}$$

Examinando la ecuación 2, es posible inferir que la relación de movilidad puede ser modificada en un proceso de desplazamiento. Esta modificación, puede darse a través de cualquier combinación de cambios en las permeabilidades de la roca a los fluidos desplazados o desplazantes y/o cambios en las viscosidades de los fluidos (Green & Willhite, 1998).

Dado que a menudo no es factible cambiar las propiedades del fluido desplazado, o en su defecto, las permeabilidades de la roca a los fluidos desplazados, la mayoría de los procesos de control de movilidad abordan la adición de productos químicos al fluido inyectado. Estos aditivos aumentan la viscosidad aparente del fluido inyectado y reducen su permeabilidad efectiva. Cuando el fluido inyectado es agua, los químicos utilizados son principalmente polímeros; mientras que, cuando el fluido inyectado es gas, se usan surfactantes (Willhite, 2010). Aunque técnicamente el control de movilidad es en esencia el objetivo de la técnica de inyección de polímeros, este también es clave en la eficiencia de otro tipo de procesos químicos tales como; los desplazamientos de surfactantes, álcalis o combinación de estos.

Con base en lo explicado, el éxito de un proyecto de inyección de polímeros, se basa en mantener la relación de movilidad lo más favorable posible durante el proceso de desplazamiento, a través del sostenimiento de la viscosidad de la solución (Sorbie, 1991).

1.3 Inyección de polímeros

Antes de llevar a cabo el proceso de inyección de polímero, generalmente, el yacimiento es acondicionado en términos de salinidad y pH (y en parte de temperatura) a través de un prelavado (*preflush*), de tal forma, que cuando el polímero se desplace por el medio no se degrade, perdiendo sus propiedades iniciales y reduciendo su efectividad (Sohn, Maitin, & Hartwig, 1990) (Al-Bahar, Merrill, Peake, Jumaa, & Oskui, 2004) (Algharaib, Alajmi, & Gharbi, 2011).

Seguido del prelavado, el polímero es inyectado de manera continua a la concentración inicial por un periodo de tiempo limitado (Willhite, 2010). Luego, la concentración es sistemáticamente reducida a medida que más volúmenes porosos de fluido se inyectan, como se representa en la figura 2. Finalmente, la solución polimérica es desplazada en el yacimiento a través de la inyección de agua de empuje.

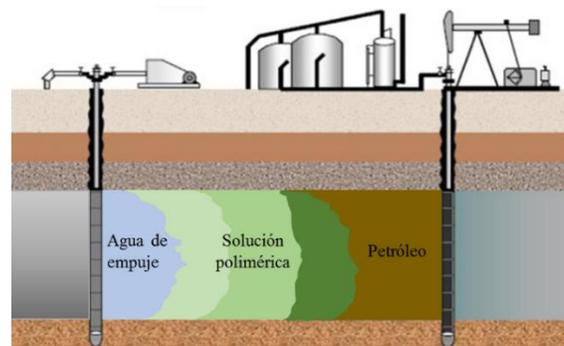


Figura 2. Esquema de proceso de inyección de polímeros. Nota. Adaptado de “Polymer Flooding”, de Willhite, G, 2010, p. 101, Estados Unidos: Society of Petroleum Engineers.

Las condiciones de yacimiento son determinantes en un diseño de inyección de polímeros, pues ambientes desfavorables pueden afectar negativamente la estabilidad del mismo, alterando su estructura y por lo tanto las propiedades que le confiere a la solución (Shupe, 1981) (Fernández, s. f.). Por ello, antes de llevar a cabo la implementación en campo, los polímeros son evaluados a

través de diferentes pruebas de laboratorio, que simulan las condiciones de yacimiento para determinar su estabilidad y rendimiento. A partir de los datos obtenidos en estos experimentos se establece la selección del polímero, la concentración a inyectar, el volumen a inyectar y la reducción de la concentración de polímero con los volúmenes porosos inyectados (Willhite, 2010).

1.4 Polímeros EOR

Las soluciones poliméricas empleadas como método EOR, consisten de mezclas líquidas de macromoléculas de polímero y pequeñas moléculas de disolvente (Fernández, s. f.). La adición de polímeros al agua de inyección establece determinadas propiedades a la solución (Ryles, 1988) (Sheng, 2010) que dependen de su estructura química, específicamente de su composición, cantidad y distribución de unidades de grupos funcionales a lo largo de la cadena (Sheng, 2010).

Dos tipos de polímeros han sido ampliamente implementados en procesos EOR: las poliácridamidas parcialmente hidrolizadas y la goma Xanthan (Needham & Doe, 1987) (Lake, 1989) (Sorbie, 1991) (Du & Guan, 2004) (Sheng, 2010) (Lopes & Silveira, 2014). De estos, las HPAM han sido las más usadas debido a su alta disponibilidad y relativo bajo costo de producción comparado con los polisacáridos (Lopes & Silveira, 2014) (Samanta et al., 2010). Además, este polímero es menos susceptible a la biodegradación, tiene significativas propiedades viscosificantes, y reduce la permeabilidad relativa al agua a diferencia de la goma Xantan (Lake, 1989) (Lopes & Silveira, 2014) (Osterloh & Law, 1998) (Morel, Labastie, Nahas, & Jouenne, 2007). La goma Xantan, por su parte, ha sido reconocida por sus excelentes propiedades viscosificantes, incluso en salmueras de alta salinidad. También, presenta alta resistencia a la degradación mecánica por su estructura rígida, haciendo más fácil su manejo en superficie e

inyección (Needham & Doe, 1987) (Lopes & Silveira, 2014); Sin embargo, la goma Xantan requiere un proceso de producción más complejo y es más susceptible a biodegradación, requiriendo de la inyección de biosidas (Osterloh & Law, 1998).

1.5 Poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas HPAM

Las poliacrilamidas son polímeros sintéticos, de estructura molecular definida, cadenas flexibles y alto peso molecular. Son definidas como macromoléculas compuestas esencialmente de unidades repetitivas de monómeros de acrilamida distribuidos de cierta forma y cantidad (Wever, Picchioni, & Broekhuis, 2011). Estos monómeros de acrilamida se componen a su vez de grupos funcionales cuya naturaleza trasciende en una propiedad o característica de la estructura general del polímero y su comportamiento en solución.

Las poliacrilamidas pueden ser producidas por la polimerización de monómeros de acrilamida, como se muestran entre corchetes en la figura 3-a, originando macromoléculas de cadenas flexibles enroscadas (Willhite, 2010) y de peso molecular promedio en el rango de 0,5 a 30 millones de Dalton, dependiendo del grado de polimerización. Los pesos moleculares comúnmente usados en aplicaciones EOR están en el rango de 1-10 millones de Dalton (Fragozo & Paz, 2014). La poliacrilamida en su estado natural, es decir como polímero neutro, es adsorbida fuertemente por las superficies minerales. Debido a esto, para aplicaciones EOR, el polímero es parcialmente hidrolizado a través de la reacción de la poliacrilamida con una base, tal como hidróxido de sodio o potasio. El proceso de hidrólisis convierte algunos de los grupos amidas (NH_2) en grupos carboxílicos (COO^-), como se muestra en la figura 3 (b y c). De esta manera, se define el grado de hidrólisis como la fracción de grupos amida que son convertidos por hidrólisis y puede estar en el

rango de 15% a 35% en productos comerciales (Green & Willhite, 1998). Las poliacrilamidas comerciales son proporcionadas en estado seco (sólido) o como emulsiones líquidas.

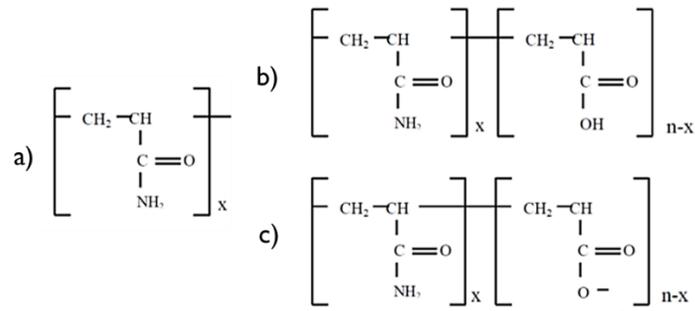


Figura 3. Productos de la hidrólisis de acrilamidas. Monómero de acrilamida a), Poliacrilamida parcialmente hidrolizada: producto reacción de hidrólisis en ambiente ácido b) o ambiente básico c). Nota. Adaptado de “Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas utilizando resonancia magnética nuclear”, de Martínez & Aguillón, 2017, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

Dependiendo de la estructura química de los polímeros, estos pueden ser; solubles en agua, dispersables en agua, solubles en disolventes orgánicos o dispersables en disolventes orgánicos (Fernández, s. f.). Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Las HPAM se clasifican como polímeros sintéticos solubles en agua, gracias a su composición de grupos funcionales polares como las amidas y los grupos carboxílicos dentro de sus unidades monoméricas principales.

Dentro de los polímeros solubles en agua un grupo muy importante son los polielectrolitos. Estos son polímeros cuyos monómeros pueden perder iones de bajo peso molecular y pasar a ser eléctricamente cargados. Estos polímeros pueden ser clasificados como aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos, dependiendo del tipo de carga que se genere sobre la cadena de polímero

(Fernández, s. f.). Las poliacrilamidas hidrolizadas caen dentro de los denominados polielectrolitos aniónicos por la presencia de algunos COO^- producto de la reacción de hidrólisis.

1.6 Caracterización de HPAM

Las características principales de las HPAM están determinadas por las unidades químicas que componen sus monómeros. De forma general, según Sheng (2011) y Lou (2006) un polímero se considera un buen candidato para su inyección como método de recuperación mejorada si tiene las siguientes unidades químicas dentro de su estructura, teniendo en cuenta lo explicado en la tabla 1:

- No -O- en la cadena principal para la mantener la estabilidad térmica.
- Grupo iónico hidrófilo negativo para reducir la adsorción en la roca.
- Buena capacidad viscosificante.
- Grupo hidrófilo no iónico para la estabilidad química.

A partir de la información de la tabla 1, con base en el conocimiento de la estructura y composición del polímero se pueden predecir las posibles reacciones, interacciones y problemas que puede presentar el mismo al llevarlo a una escala de laboratorio o de campo.

El éxito de la aplicación de polímeros como agentes de control de movilidad, dependerá de su estabilidad durante el proceso de desplazamiento. La estabilidad del polímero es definida por su composición química, de tal forma que la presencia de ciertos grupos funcionales se convertirá en un punto de inflexión o susceptibilidad estructural que repercutirá en las propiedades que el polímero le confiere a la solución.

Debido a la importancia del conocimiento de la estructura química del polímero y las características asociadas a la misma, antes de llevar a cabo los numerosos procedimientos experimentales y protocolos de evaluación a los cuales deben estar sujetos los polímeros, es necesario caracterizar correctamente el producto adquirido logrando de forma simultánea dos objetivos; corroborar la calidad e identificar la química del material entregado por el fabricante, y conocer las condiciones iniciales del polímero, que como se mencionó antes, dan una idea del alcance, aplicabilidad y posibles problemas durante el proceso de inyección bajo condiciones de yacimiento.

Tabla 1.

Características del polímero de acuerdo con su estructura.

Estructura	Características	Ejemplo
-O- en la cadena principal	Baja estabilidad térmica	Xantan, CMC
Cadena de carbón en <i>backbone</i>	Buena estabilidad térmica, no hay degradación a <110°C.	Poliacrilato de sodio, Poliacrilamida, HPAM
-COO ⁻ en el grupo hidrófilo	Buen viscosificante, menor adsorción en arenas, precipitación con Ca ²⁺ y Mg ²⁺ , menor estabilidad química	HPAM, xantan
-OH o -CONH ₂ en grupo hidrófilo	No precipitación con Ca ²⁺ y Mg ²⁺ , buena estabilidad química, pero no repulsión, menor capacidad viscosificante, alta adsorción.	HPAM, poliacrilamida

Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 102, Gulf Professional Publishing.

Teniendo en cuenta los factores determinantes durante un proceso de inyección de polímero, el grado de hidrólisis, el porcentaje de humedad y la estructura molecular, son tres características de las HPAM que se deben conocer previo a su evaluación e implementación.

La determinación de estas propiedades se ha hecho convencionalmente a través de procedimientos experimentales reportados en la literatura, y en algunos casos basados en prácticas recomendadas (Pande, 1975) (Zhou, Hines, & Borer, 1998). Los métodos seleccionados, y los respectivos resultados para cada propiedad mencionada a continuación, se presentarán en detalle en el capítulo 2. A continuación, se definirán las propiedades contempladas en la caracterización básica de HPAM como uno de los objetivos del presente trabajo, así como la definición de la estabilidad del polímero y los factores que afectan la viscosidad de la solución.

1.6.1 Grado de Hidrólisis. Como se mencionó antes, las poliacrilamidas en su estado natural corresponden a polímeros no iónicos y estables térmicamente. No obstante, debido a su estructura química basada principalmente en grupos polares amídicos, los problemas de adsorción las hacen poco atractivas y por ello se recurre a su hidrólisis parcial (Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002) (Muller G. et al., 2003). La hidrólisis es una reacción espontánea, en la que una molécula orgánica y el agua reaccionan rompiendo un enlace covalente para formar dos moléculas orgánicas con grupos funcionales que incluyen los átomos de la molécula de agua (Morcillo & Rubio, 1998). En el caso de la poliacrilamida, el grupo funcional amida reacciona con el agua, y este es convertido en carboxilatos o ácidos carboxílicos dependiendo del ambiente usado durante la reacción como se presenta en la figura 4. De esta forma, el porcentaje de hidrólisis se considera como la proporción de grupos amidas que son convertidos en grupos ionizados.

La hidrólisis de la poliacrilamida ocurre cuando un nucleófilo como al agua o el ion hidróxido ataca el carbono del grupo amida. En una base acuosa, los iones hidróxido son mejores nucleófilos que las moléculas polares como el agua (Morcillo & Rubio, 1998). Por esto, el hecho de añadir una base o un ácido solo servirá para catalizar la reacción de hidrólisis. En un ambiente ácido, el grupo carbonilo se protona, facilitando el ataque nucleofílico. Sin embargo, la idea de hidrolizar

las poliacrilamidas es reducir su posibilidad de adsorción, y al hacerlo con ambiente ácido, al final se obtiene un grupo no iónico hidrófilo OH, que no precipita pero que no funcionaría dentro de la estructura como una unidad química para mitigar el problema de la adsorción (Figura 3-b). Mientras que, en un ambiente básico el resultado será un grupo aniónico hidrófilo en la cadena que reduce la posibilidad adsorción (Figura 3-c.)

La conversión de grupos amidas a grupos aniónicos dentro de la cadena del polímero a través de la hidrólisis tiene un impacto significativo en las propiedades de la solución, propiedades reológicas y de comportamiento de fase de la solución, por un efecto macromolecular intrínseco y un aporte electrostático, que favorece las interacciones hidrodinámicas con las moléculas del disolvente (salmuera) (Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002). En principio, la condición de hidrólisis solo es una modificación de la estructura química del polímero; no obstante, adicional a esto, establece la forma en la que el mismo aporta las características viscosificantes a la solución. En solventes de alta calidad, las fuerzas de repulsión entre las cargas negativas distribuidas en la cadena del polímero (COO^-) ejercen un papel importante en la extensión de la macromolécula. La forma enrollada original del polímero es reemplazada por moléculas estiradas de gran volumen hidrodinámico, y la viscosidad de la solución aumenta (Sheng, 2010). En este sentido, a mayor grado de hidrólisis, el polímero tendrá mayor cantidad de cargas negativas distribuidas en las cadenas, y por lo tanto su extensión será mayor con un aumento de la viscosidad de la solución. Sin embargo, la presencia excesiva de cargas aumenta la flexibilidad de la macromolécula, de modo que, a partir de un punto se volverá intrínsecamente inestable, distorsionando las cadenas y reduciendo su tamaño. Además, la presencia de zonas aniónicas hace que el polímero sea susceptible a las condiciones de yacimiento (salinidad y pH).

Cuando un electrolito, como NaCl, es adicionado a la solución, este es atraído hacía las zonas cargadas de la macromolécula (polímero) electroneutralizando las mismas, y apantallando las fuerzas de repulsión, lo cual resulta en un encogimiento de la molécula y una pérdida de la viscosidad aparente de la solución. Cuando la hidrólisis es mayor al 40%, la flexibilidad de la cadena es seriamente comprimida, y la viscosidad se reduce (Sheng, 2010) (Lopes & Silveira, 2014). Además, en aguas muy duras (alto contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+}) a esta misma condición, puede ocurrir floculación. En general, para garantizar la estabilidad del polímero, sin tener en cuenta otros factores determinantes, es importante mantener el grado de hidrólisis por debajo del 40% (Zeynali, Rabii, & Baharvand, 2004) (Choi, Sharma, Bryant, & Huh, 2010).

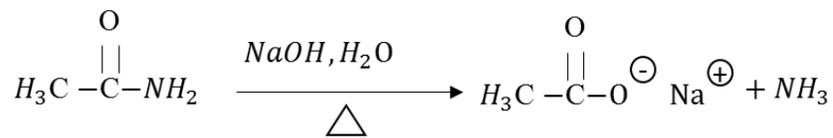


Figura 4. Reacción de hidrólisis en ambiente básico

Nota. Adaptado de “Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide and Study on Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Properties”, de Zeynali & Mohammad, 2002, Iranian Polymer Journal, vol. 11.

1.6.2 Porcentaje de humedad o agua inicial. El porcentaje de humedad en poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas hace referencia al contenido de agua asociado (estructuralmente enlazado) al material polimérico en estado sólido debido a su naturaleza química y tendencia altamente higroscópica. Esta propiedad influye de forma directa en el poder de activación neto del polímero como agente viscosificante, por lo cual es necesario considerarse durante el proceso de

preparación de soluciones poliméricas y la determinación del grado de hidrólisis a partir de métodos potenciométricos.

De forma convencional, el porcentaje de humedad se determina a través de métodos gravimétricos que implican el calentamiento de la muestra a temperaturas superiores a 60-70°C («ASTM D2974-14 - Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils | Engineering360», s. f.). De acuerdo con la literatura, para garantizar una correcta determinación de esta propiedad, es necesario evitar algún proceso de degradación del material polimérico por efecto de la temperatura (Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002). Sin embargo, con este método al superar temperaturas de estabilidad de la poliacrilamida, los grupos amídicos del polímero son transformados a grupos imídicos mediante un proceso no controlado, que provoca la alteración o pérdida de las propiedades iniciales del polímero, acompañado de una pérdida de masa (St. Kenyeres J. & Ursu V., 2003). De esta forma, después de aplicar el método la muestra no puede reutilizarse y el cálculo de humedad puede ser sobreestimado al cuantificar componentes diferentes al agua asociada al polímero producto de su evaporación (Margreth, Schlink, & Steinbach, 2010).

En función de lo anterior, se plantea el uso de Resonancia Magnética Nuclear RMN de bajo campo que explota las características magnéticas intrínsecas de algunos átomos para calcular el contenido de agua del polímero a través de mediciones a temperaturas de operación bajas, en menor tiempo y de forma directa sin la necesidad de procesos físicos que alteran la integridad o las condiciones iniciales del material polimérico (ensayos no destructivos). Aprovechando la presencia de núcleos de hidrógeno de alta sensibilidad y abundancia en los polímeros y su agua asociada, el proceso de detección y análisis de los procesos de relajación de los mismos con fines cuantitativos resulta ser sencillo y práctico, convirtiéndose en la mejor técnica para el cálculo del

contenido de agua inicial de poliacrilamidas en esta sólido (Martínez & Aguillón, 2017) (Espinosa, s. f.).

Los procedimientos en detalle y los respectivos resultados del porcentaje de humedad para los polímeros de estudio del presente trabajo, se presentan en el Anexo A, a partir de técnicas convencionales, y en el Anexo B, a partir de RMN.

1.6.3 Determinación de la estructura molecular. El comportamiento de los polímeros en solución depende del tipo de grupo funcionales que conforman le conforman, de la manera y la proporción en que dichos grupos funcionales están distribuidos y del peso molecular.

Los métodos más empleados para determinar la estructura química de compuestos son; Resonancia Magnética Nuclear, infrarrojo y análisis elemental (Fernández, s. f.). Para determinar la composición de polielectrolitos cargados también se pueden emplear técnicas como titulación de coloides o titulaciones potenciométricas o conductimétricas. La titulación de coloides es un método volumétrico donde un polielectrolito aniónico o catiónico es titulado con un polielectrolito de carga opuesta. Esta técnica ha sido más frecuentemente utilizada para determinar la composición de polielectrolitos catiónicos. Las titulaciones potenciométricas o conductimétricas se han utilizado con más frecuencia para determinar el grado de hidrólisis en poliacrilamidas hidrolizadas o el contenido de ácido acrílico en varios copolímeros (Fernández, s. f.) (Taylor & Nasr-El-Din, 1994a).

La disposición, distribución y proporción de grupos funcionales les permiten a los polímeros desarrollar una mejor capacidad viscosificante, estabilidad térmica, estabilidad química evitar problemas de adsorción, o ser sensibles a una precipitación por presencia de cationes divalentes. Es por esto, que el conocimiento de la estructura química del polímero es lo más importante a la

hora determinar sus posibles aplicaciones y su alcance en ambientes extremos (alta salinidad y temperatura). En el presente trabajo, la elucidación de las estructuras poliméricas se llevó a cabo a través de la técnica de espectroscopia infrarrojo y los resultados se presentan en el capítulo 2.

1.7 Estabilidad de las HPAM

Para que un polímero sea exitoso en aplicaciones EOR, este debe mantener su estabilidad a condiciones de yacimiento durante el tiempo de residencia esperado en la roca (Willhite, 2010) (Sheng, 2010). Las HPAM a pesar de poseer estructuras bien definidas, tienden a ser sensibles a ciertos factores inherentes del yacimiento causando la degradación de sus moléculas y provocando así, la pérdida de sus propiedades originales acortando los beneficios para los cuales son inyectadas (Wever et al., 2011).

La degradación de la HPAM está determinada por su naturaleza fisicoquímica y la interacción con los factores y condiciones de yacimiento, haciendo referencia a cualquier proceso que afecte la estabilidad de la misma, detectada por la pérdida de viscosidad de la solución. De esta forma, el polímero puede experimentar degradación mecánica, química o biológica durante el proceso de desplazamiento en yacimiento.

1.7.1 Degradación Química. La degradación química se refiere a la ruptura de las moléculas de polímero, ya sea a través de un ataque de corto alcance por contaminantes tales como el oxígeno y el hierro, o por medio de un ataque de largo alcance a la cadena molecular principal mediante procesos de hidrolización. Este último, es producto de la inestabilidad intrínseca de las moléculas, incluso en ausencia de oxígeno o de otras especies de ataque (Sheng, 2010) (Levitt, Slaughter,

Pope, & Jouenne, 2011) (Torabi, Luo, & Xu, 2013). En otras palabras, la degradación química del polímero es definida principalmente por las reacciones de óxido-reducción e hidrolización (Sheng, 2010) (Jiménez, 2015).

En este estudio, se preservará la terminología planteada por Muller (1981), referente a la continua hidrolización de la HPAM, que resulta en su sensibilidad a las sales, como “degradación química”, que no se debe confundir con la escisión de la cadena principal acrílica por mecanismos de radicales, a la que Muller se refiere como “degradación térmica”. Es importante hacer esta distinción porque por lo general, los dos fenómenos se manifiestan a través de pérdidas significativas de viscosidad de la solución sin poder discriminarlos (Levitt et al., 2011).

1.7.1.1 Reacciones de óxido-reducción. La presencia de oxígeno virtualmente siempre conducirá a una degradación oxidativa de los polímeros de poliacrilamida. Sin embargo, a bajas temperaturas el efecto del oxígeno disuelto en la solución de HPAM no es tan significativo, y el polímero puede mantenerse estable por largo tiempo (Sheng, 2010); Sin embargo, muchos de los procesos de degradación que sufre el polímero pueden ser catalizados o agravados por otras condiciones presentes. Para el caso de las reacciones de oxidación, a medida que la temperatura aumenta, incluso con un bajo contenido de oxígeno, la viscosidad disminuye rápidamente con el tiempo, y si la concentración de oxígeno incrementa la pérdida de viscosidad es severa (Torabi et al., 2013).

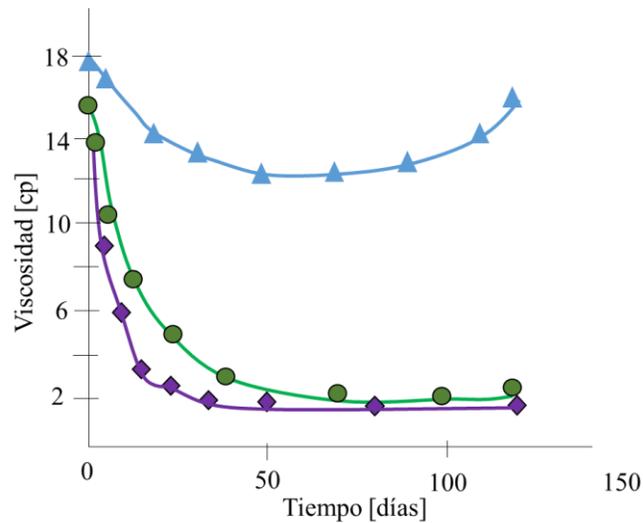


Figura 5. Efecto del contenido de oxígeno en la estabilidad de la HPAM a 90°C. 1, bajo nivel de oxígeno; 2, aire; 3, oxígeno.

Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 136, Gulf Professional Publishing.

Investigadores como Ryles (1983), Luo et al. (2006) y Han et al. (2006), estudiaron la degradación química de soluciones de poliacrilamida bajo condiciones simuladas de campo. Su principal hallazgo fue que la tasa y grado de degradación del polímero estaba gobernado principalmente por el contenido de oxígeno de la solución y la temperatura, señalando que niveles limitados de oxígeno (1 parte por billón, ppb) producían una degradación del polímero limitada, manteniéndose estable durante 500 días hasta 93,3°C, e incluso mostrando un aumento de la viscosidad durante este tiempo como se muestra en la figura 5. Este aumento de la viscosidad al final del proceso de evaluación se consideró que estaba relacionado con un incremento del grado de hidrólisis, producto de las elevadas temperaturas. La figura 5, también muestra que la degradación oxidativa es severa cuando se tiene presencia de aire u oxígeno. Debido a esto, la cantidad de oxígeno en la solución debe ser minimizado con el uso numerosos aditivos

químicos, como secuestrados de oxígeno en conjunto con tiourea y metanol para proteger las HPAM de cualquier ingreso de oxígeno dentro de la solución (Shupe, 1981).

Comparada con la degradación por reacciones de hidrolización, la degradación oxidativa es más compleja, y puede ser fácilmente confundida con la hidrólisis de porciones de amida; sin embargo, Levitt et al. (2006), también estudió la degradación oxidativa de poliacrilamidas usados en aplicaciones EOR, destacando la escisión de las cadenas del polímero, que resultaron en una reducción del peso molecular y la correspondiente reducción de la viscosidad aparente de la solución (Torabi et al., 2013). Estos estudios, representan una evidencia científica de las diferencias de los procesos de degradación química, en el que las reacciones de oxidación fueron responsables de procesos de escisión de moléculas, mientras que, la hidrolización solo involucró la reducción del tamaño aparente de las moléculas y formación de agregados, con potenciales reducciones de volumen hidrodinámico naturalmente relacionado con pérdidas de viscosidad.

1.7.1.2 Reacciones de hidrolización. La hidrolización es el otro medio por el que se puede dar la degradación química del polímero y su efecto a largo plazo puede terminar en la precipitación del polímero por la presencia de cationes divalentes. El primer estudio acerca de la estabilidad química de HPAM a elevadas temperaturas fue conducido por Muller et al., en 1980, enfocándose principalmente en la degradación de la HPAM causada por hidrolización. En este, se observó la evolución del amonio, así como la precipitación de la HPAM en presencia de cationes divalentes.

La reacción de hidrólisis es progresiva con el tiempo, y catalizada por la temperatura o el pH. Incluso a condiciones de temperatura ambiente, las HPAM pueden hidrolizarse (Torabi et al., 2013), por lo que la hidrólisis es considerada como el principal mecanismo de degradación de las poliacrilamidas (Sheng, 2010). El problema de una reacción de hidrólisis progresiva está en los

efectos estructurales y conformacionales de las moléculas del polímero; la presencia excesiva de cargas hace que las cadenas del polímero se distorsionen y compriman, limitando su capacidad viscosificante (Samanta et al., 2010). Adicional, mayor cantidad de cargas en la cadena inducirá a una mayor posibilidad de interacción iónica con el medio.

1.7.1.2.1 Efecto de la Temperatura. En ausencia de oxígeno, las poliacrilamidas pueden ser estables térmicamente incluso a temperaturas de 120°C (Sheng, 2010). En efecto, Ryles en 1998, encontró que la poliacrilamida fue estable a 90°C por al menos 20 meses bajo condiciones controladas. Sin embargo, a elevadas temperaturas, los grupos amidas libres en la cadena macromolecular de una HPAM, tienden a hidrolizarse, aumentando el contenido total de carboxilato en la cadena del polímero (cargas negativas).

Los estudios de estabilidad térmica desarrollados por Ryles (1988), mostraron que la temperatura fue el factor determinante debido a que, a mayores temperaturas más rápida era la tasa de hidrolización y mayor el grado de hidrólisis alcanzado, concluyendo que la hidrólisis es significativamente afectada por la temperatura (Sheng, 2010).

En la figura 6, se presenta la evolución del grado de hidrólisis de las HPAM con el tiempo a altas temperaturas. En los primeros meses el grado de hidrólisis aumenta casi linealmente con el tiempo de envejecimiento, hasta alcanzar una condición de 44% de hidrólisis, donde la tasa de incremento empieza a ser lenta. Una de las características de las HPAM es que el grado de hidrólisis incrementa rápidamente a altas temperaturas y consecuentemente la estabilidad de la HPAM es alterada debido a las repercusiones estructurales generadas por el aumento de cargas en las cadenas del polímero (Sheng, 2010).

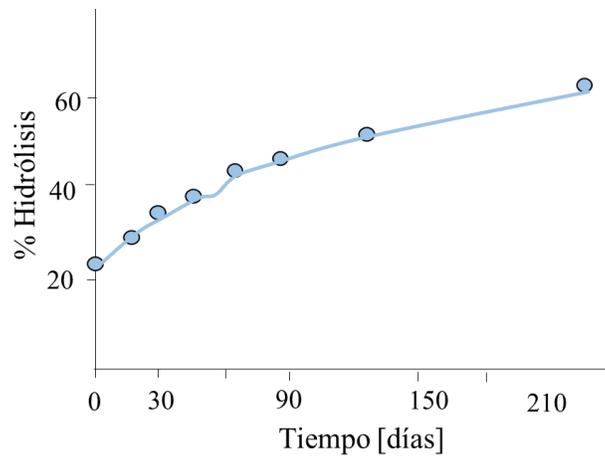


Figura 6. Incremento del grado de hidrólisis a altas temperaturas. Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 139, Gulf Professional Publishing.

Las observaciones antes mencionadas, referentes a la relación entre la tasa de hidrólisis y la temperatura, también son soportadas por los resultados obtenidos por Han et al. en 2006. Ellos, investigaron el efecto de la condición inicial de hidrólisis, y encontraron que la tasa de hidrolización es mayor partiendo de altos grados de hidrólisis inicial. Esto permite de cierta forma, inferir las posibles aplicaciones de los polímeros a partir del conocimiento del grado de hidrólisis inicial y de las condiciones que impone el yacimiento. Así, por ejemplo, en yacimientos de altas temperaturas, lo ideal sería usar HPAM con bajos grados de hidrólisis, de forma que, a medida que el polímero se mueve dentro del yacimiento, la hidrólisis incrementa y del mismo modo la viscosidad del agua de inyección sin afectar la viabilidad del proceso. Esta técnica, de hecho, mejora la inyectividad del polímero.

1.7.1.1.2 Efecto de la salinidad. En salmueras de baja a media salinidad y de contenido preferencialmente monovalente, la viscosidad de la solución de HPAM aumenta a medida que la hidrólisis incrementa. Sin embargo, en presencia de iones divalentes, el comportamiento de la

viscosidad es determinado por las concentración de los iones metálicos divalentes (Ward & Martin, 1981) (Shupe, 1981) (Moradi-Araghi & Doe, 1987) (Samanta et al., 2010) (Sheng, 2010).

Por su naturaleza de polielectrolito, la poliacrilamida parcialmente hidrolizada es altamente sensible al ambiente iónico del medio. Cuando se agrega un electrolito o sal esta se disocia, interactúa con las cadenas del polímero (figura 7-a) y las fuerzas repulsivas son apantalladas por una doble capa de electrolitos (figura 7-b). Así, la extensión de la macromolécula es reducida y disminuye la viscosidad (figura 7-c) (Zaitoun & Potie, 1983) (Moradi-Araghi & Doe, 1987) (Muller G. et al., 2003) (Levitt et al., 2011). Dependiendo de la naturaleza del contraión, es decir del catión que se una a la cadena del polímero, los cambios reológicos y en estructura son diferentes.

A partir de la figura 8, de acuerdo con los resultados obtenidos por Lopes & Silveira en 2014, se puede analizar la influencia que tiene la naturaleza de cada catión en la disminución de la viscosidad. Comparando específicamente el comportamiento de los sistemas de NaCl y $MgCl_2$, se puede notar que las curvas de flujo se superponen a pesar de que la concentración (y fuerza iónica) de NaCl (92829 ppm) es 17 veces mayor que la de $MgCl_2$ (6264 ppm).

La influencia de las sales en la viscosidad de la solución también es dependiente del grado de hidrólisis del polímero. En la figura 9, se puede observar como la viscosidad disminuye con la concentración de NaCl, pero aumenta con el porcentaje de hidrólisis. Sin embargo, para valores de hidrólisis mayores al 40%, por las razones antes mencionadas (inestabilidad intrínseca), la viscosidad es menor. A diferencia de este comportamiento, para una sal de cationes divalentes como el $CaCl_2$, la viscosidad disminuye con el aumento de la concentración de la sal y el porcentaje de hidrólisis (figura 10). Cuanto mayor sea la hidrólisis, mayor es la posibilidad de que se presente interacción con los cationes presentes en la salmuera y por tanto una menor viscosidad.

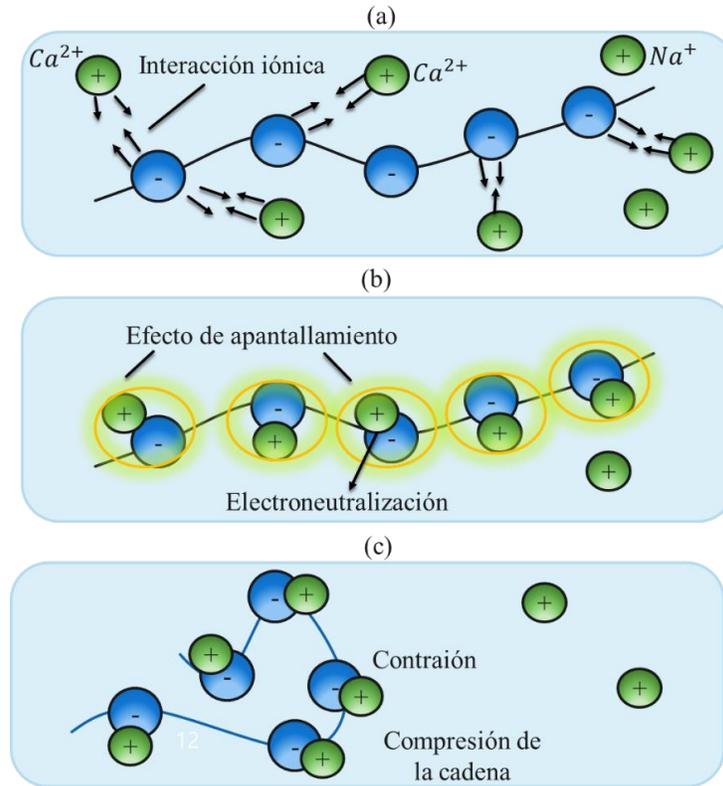


Figura 7. Efecto de sales sobre la macromolécula de HPAM en solución. (a) Atracción de iones hace la macromolécula, (b) Apantallamiento de cargas, reducción de fuerzas de repulsión, (c) Encogimiento de la macromolécula con pérdida de viscosidad.

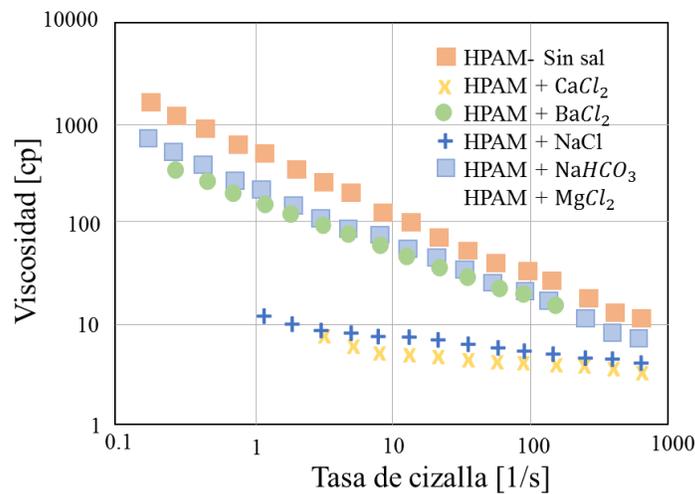


Figura 8. Efecto de sales en la disminución de la viscosidad. Nota. Adaptado de “Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR Applications”, de Lopes & Silveira, 2014, International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol:14 No:03.

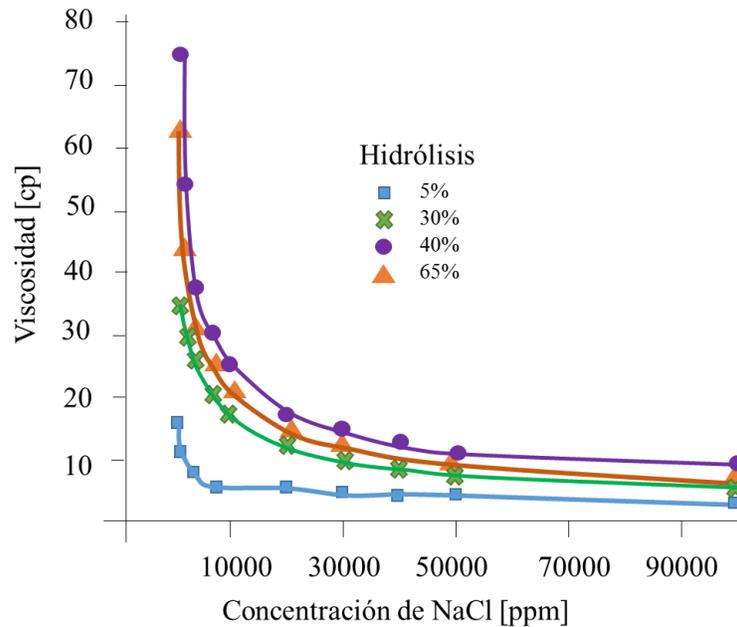


Figura 9. Efecto de la concentración de NaCl y el porcentaje de hidrólisis es la viscosidad de la HPAM. Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 142, Gulf Professional Publishing

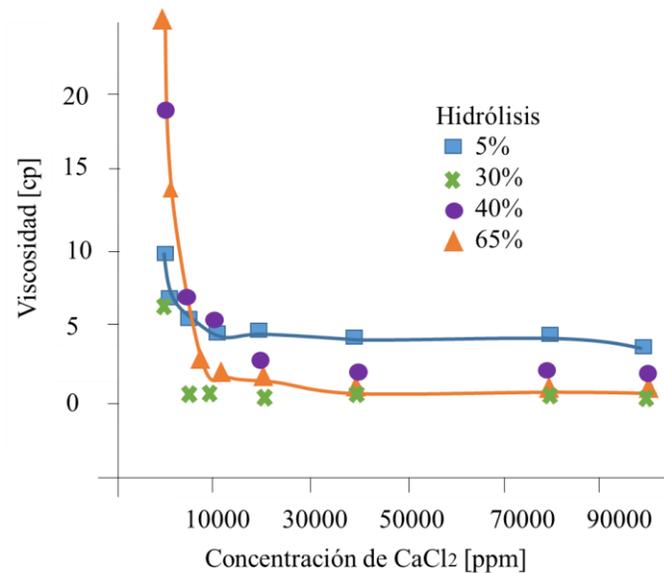


Figura 10. Efecto de la concentración de CaCl₂ y porcentaje de hidrólisis en la viscosidad de la HPAM. Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 142, Gulf Professional Publishing

Parámetros como el porcentaje de hidrólisis, la temperatura, el pH, la naturaleza del catión y el tiempo deben estudiarse simultáneamente para comprender completamente el efecto que tiene la salinidad en los polímeros durante su inyección. De forma general, a mayor grado de hidrólisis menor será la concentración de Ca^{2+} del agua de formación, necesaria para desencadenar el fenómeno de precipitación del polímero como se presenta en la figura 11.

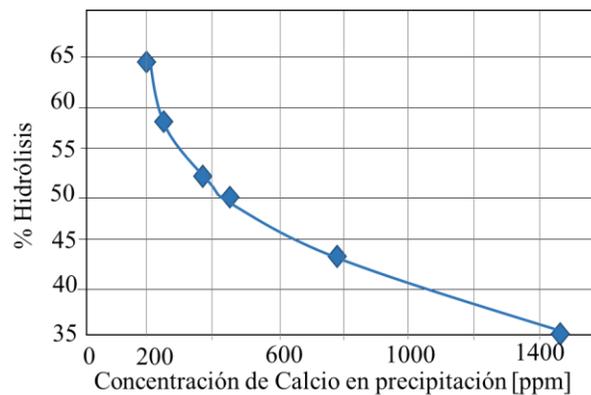


Figura 11. Relación entre el porcentaje de hidrólisis y la concentración del ion calcio para precipitación de la HPAM. Nota. Adaptado de “Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice”, de Sheng, J., 2010, p. 143, Gulf Professional Publishing

Este tipo de relaciones entre propiedades del polímero y condiciones de yacimiento permite hacer una evaluación del proceso de desplazamiento (cualitativamente), teniendo en cuenta la posibilidad de presentar o desarrollar fenómenos indeseables como la precipitación del polímero o la formación de geles. Por lo tanto, en un yacimiento de baja temperatura (baja hidrólisis) y baja dureza, la viscosidad de HPAM no cambiaría significativamente a medida que la hidrólisis aumenta gradualmente (durante un periodo corto de tiempo). En un yacimiento de baja temperatura y alta dureza, la viscosidad de la solución disminuye lentamente, a medida que la hidrólisis aumenta, y finalmente se presenta la precipitación del polímero. En un yacimiento de alta temperatura y baja dureza, la viscosidad decrece drásticamente a medida que la hidrólisis aumenta, pero no ocurre precipitación. En yacimientos de alta temperatura y alta salinidad, la viscosidad de

la solución decrece drásticamente a medida que la hidrólisis incrementa y la precipitación podría ocurrir. De esta forma, estos parámetros y condiciones pueden analizarse como criterios de aplicación de la técnica para garantizar que el polímero mantenga una buena relación de movilidad durante el tiempo de su inyección.

En la literatura se han reportado numerosos estudios en los que se evalúa la influencia del grado de hidrólisis sobre la estabilidad química del polímero. Algunos de estos trabajos mostraron fenómenos inesperados que dejan en claro la necesidad de tener en cuenta todo el ambiente iónico antes de llegar a cualquier tipo de conclusión relacionada con el efecto que tiene la salinidad sobre las propiedades de la solución (Zaitoun & Potie, 1983). Todos estos estudios se han basado en la evaluación de la viscosidad de la solución como variable objetivo; sin embargo, una visión más profunda de los cambios estructurales, mecanismos de asociación e interacciones entre polímero y solvente responsables de la disminución de la viscosidad no se ha abordado con tal detalle. Es bien establecido que el mecanismo principal para aumentar la viscosidad del diluyente de este tipo de polímeros depende fuertemente de la extensión de sus cadenas en solución, definida por la estructura química y el volumen hidrodinámico. Es por esto, que el presente estudio acuña esfuerzos comprendiendo la dinámica molecular detrás de un proceso de degradación química por salinidad a través de técnicas analíticas complementarias.

1.8 Técnicas analíticas complementarias

“La Química analítica es una ciencia metrológica que desarrolla, optimiza y aplica herramientas de amplia naturaleza, que se concretan en procesos de medida encaminados a obtener información Química y Bioquímica de calidad, tanto parcial como global sobre materias o sistemas de amplia

naturaleza (química bioquímica y biológica) en el espacio y en el tiempo, para resolver problemas científicos, técnicos, económicos y sociales”. («Definición de química analítica | Química Analítica», s. f.) (Working Party on Analytical Chemistry (WPAC) Edimburgo, 1993).

Dentro del desarrollo de un estudio de química analítica, es posible conducir la investigación a través de diferentes técnicas, métodos, procedimientos y protocolos. Cada uno de estos constituye un pilar fundamental en la consolidación del proceso de obtención de información. Para el presente estudio, algunas técnicas analíticas fueron seleccionadas, con la finalidad de constituir el principio científico adaptado a uno o varios instrumentos, útil y necesario para la extracción de información analítica de las muestras, para su posterior conexión y relación con los resultados obtenidos a través de modalidades de evaluación experimental convencional (reología y viscosimetría).

De forma general, la química analítica encierra una serie de clasificaciones con el fin de establecer la vía más apropiada a los intereses de la investigación. Atendiendo a la finalidad y el tipo de información requerida, el análisis puede ser cualitativo, cuantitativo o estructural. Otra diferenciación de la química analítica cada vez menos empleada se basa en la técnica usada en el proceso analítico: análisis clásico o análisis instrumental. Este último, dividido en técnicas ópticas, electroanalíticas, térmicas, magnéticas o radioquímicas.

A continuación, se presentará una concisa y aterrizada explicación de las técnicas analíticas seleccionadas para la evaluación del efecto de la salinidad en un análisis de tipo estructural.

1.8.1 Resonancia Magnética Nuclear. La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. RMN

también se refiere a la familia de métodos científicos que exploran este fenómeno para estudiar moléculas o macromoléculas.

Desde la química analítica, la resonancia magnética nuclear es una técnica que explota las características magnéticas de ciertos núcleos para obtener información intrínseca de su naturaleza, así como de su interacción con el entorno. Su aplicación es amplia y su detalle minucioso, por lo que su aporte descriptivo y analítico puede ser invaluable en la determinación de estructuras moleculares, considerándose como la técnica predilecta para la elucidación de estructuras moleculares (Bovey & Mirau, 1996).

Para detectar señales de RMN es necesario establecer la condición de resonancia, que implica la absorción y la disipación de energía. La absorción de energía, o excitación, es producida al aplicar un pulso de radiofrecuencia (RF) sobre el sistema a la frecuencia de Larmor, o también conocida como la frecuencia de resonancia. Por su parte, la disipación de la energía se da a través de un proceso de relajación, cuyo objetivo fundamental es liberar la energía absorbida al medio para volver a la condición inicial. El estudio de la absorción de energía encierra el concepto de espectroscopia de RMN, mientras que la disipación se refiere a la relaxometría (Coates, Xiao, & Prammer, 1999). De forma general, el enfoque RMN seleccionado depende del objetivo de las mediciones, la finalidad de aplicación de la técnica y la capacidad o resolución del equipo. En el presente trabajo, la espectroscopia ^{13}C se utilizó para la elucidación de las estructuras de los polímeros seleccionados, y con esto calcular el grado de hidrólisis. Mientras que, los procesos de relajación fueron analizados para la determinación del contenido de agua inicial de los polímeros durante su caracterización.

Numerosas variantes derivadas del fenómeno de resonancia han sido desarrolladas para mejorar el detalle de las mediciones o la obtención de características, tanto físicas como químicas, con una

sola medición o experimento (Durand et al., 2008). Gran parte de estas variantes, hacen referencia al análisis de espectros en 2D. Para el análisis del efecto de la salinidad en soluciones poliméricas se usó la técnica ^1H -DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*), que permite identificar unidades químicas de un compuesto, y a su vez determinar parámetros físicos como su tamaño y agregación a través de una sola medición, partiendo del principio de autodifusión de las moléculas en espectros en 2D.

1.8.1.1 Espín nuclear. La mecánica cuántica indica que la mayoría de los núcleos tienen una propiedad llamada espín, que es la base del magnetismo nuclear (Coates et al., 1999). Un núcleo con un número de protones impar, o número de neutrones impar, o ambas condiciones, tienen número cuántico de espín I distinto de cero, siendo esta, una propiedad intrínseca de cada átomo. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, y por ello se comportan como pequeños imanes. En principio, la RMN es aplicable a cualquier núcleo que posea espín diferente de cero.

El principio de RMN involucra dos pasos secuenciales:

1. La alineación (polarización) de los espines nucleares con un campo magnético constante aplicado, B_0 .
2. La perturbación de este alineamiento (equilibrio) de los espines nucleares a través de la aplicación de un pulso de radio frecuencia. La frecuencia de perturbación requerida es dependiente del campo magnético estático y del núcleo de observación (Martínez & Aguillón, 2017).

Todos aquellos núcleos con espín I diferente de cero desarrollan un momento angular y por tanto son observables por RMN (figura 12, b). Como los núcleos tienen carga eléctrica, la rotación sobre su propio eje produce un momento magnético $\vec{\mu}$ alineado con el mismo, es decir, un vector de igual dirección y sentido que el vector momento angular (\vec{P}), siendo proporcional a este. El

momento magnético se relaciona de forma directa con el momento angular y con la constante giromagnética γ , propia de cada átomo, a través de la siguiente expresión (Coates et al., 1999):

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P} \quad \text{Ecuación 3}$$

De esta forma, como la constante giromagnética es única para cada núcleo, la frecuencia necesaria para operar en cada núcleo es distinta. Los instrumentos modernos se pueden ajustar para trabajar con distintos tipos de núcleos teniendo en cuenta lo anterior («The Basics of NMR», s. f.). Además, la magnitud del momento magnético $\vec{\mu}$ depende del tipo de núcleo, y es máximo para el núcleo de hidrógeno, en este caso un protón.

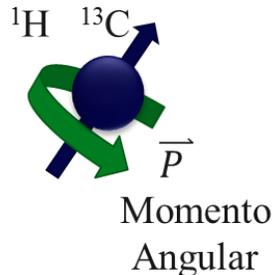


Figura 12. Espín, momento angular y momento magnético. Nota. Adaptado de “Caracterización de Materiales y defectos. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)”, (12,09,2017). Adaptado de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Unidad_2_Tema_RMN.pdf

Tabla 2.

Número cuántico de espín de algunos átomos.

Número cuántico de espín nuclear (I)	
I	Núcleo
0	¹² C, ¹⁶ O
1/2	¹ H, ¹³ C, ³¹ P, ¹⁹ F
3/2	¹¹ B, ²³ Na, ³⁵ Cl, ⁴⁷ Cl
5/2	¹⁷ O, ²⁷ Al

En la tabla 2, se presentan algunos núcleos con su correspondiente número cuántico de espín.

Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos, hidrógeno y carbono, se pueden observar fácilmente requiriendo de poca cantidad de muestra. En el caso del hidrógeno, el isótopo más abundante es el ^1H . Para el carbono, el más abundante es el ^{12}C , pero es magnéticamente inactivo y por ello se estudia el ^{13}C (Garro Linck, 2011). Además de los átomos de H y C, otros núcleos pueden ser estudiados, siempre que haya abundancia suficiente (en función de la sensibilidad).

1.8.1.2 Comportamiento del espín en un campo magnético. En ausencia de un campo magnético externo, los espines nucleares de una muestra se orientan al azar y todos se encuentran en un mismo nivel energético. En presencia de un campo magnético externo B_o , los espines nucleares son magnetizados alineándose en un cierto ángulo con B_o , y comienzan a rotar alrededor del mismo en un movimiento de precesión como se muestra en la figura 13. La frecuencia de precesión f , de los protones se llama frecuencia de Larmor y está dada por la ecuación 4:

$$f = \gamma B_o$$

Ecuación 4

Además de alinearse con B_o , los espines también se distribuyen en dos orientaciones tal y como se muestra en la figura 14. Una población de espines se orientará en la misma dirección del campo magnético y el resto en dirección contraria (paralela y antiparalela, respectivamente). La orientación paralela corresponde a un nivel de energía ligeramente menor (α) que la orientación antiparalela (β), por lo cual la población de protones orientados en forma paralela es ligeramente superior a la orientación antiparalela («Espectrometría de resonancia magnética nuclear», s. f.-a). Esto produce un momento magnético neto M , que es función del momento magnético del núcleo, el campo magnético externo y la temperatura.

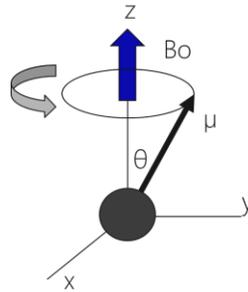


Figura 13. Alineación del espín nuclear con B_0 un ángulo θ . Precesión alrededor de B_0 . Nota. Adaptado de “NMR logging: principles and applications”, de Coates, G., 1999: Halliburton Energy Services

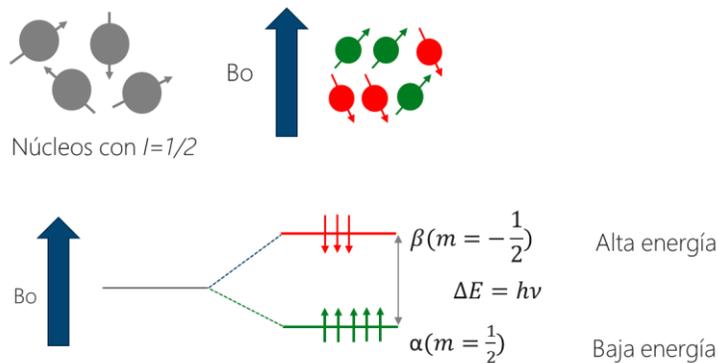


Figura 14. Magnetización de espines nucleares, niveles de energía y orientación. Nota. Adaptado de “Caracterización de Materiales y defectos. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)”, (12,09,2017). Adaptado de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Unidad_2_Tema_RMN.pdf

Tanto la magnitud como el número de posibles orientaciones del momento angular están cuantizadas, y por ello I solo puede tomar valores en un intervalo restringido. El número cuántico asociado se denomina, m , y puede tomar valores enteros del número de espín desde $+I$ hasta $-I$. Por lo tanto, para cualquier núcleo, existe un total $\mu=2I+1$ de estados de momento angular o de orientaciones posibles. Tomando al isótopo de hidrógeno como ejemplo, cuyo $I=1/2$, el número de orientaciones posibles es igual a dos. Además, cada orientación tendrá un valor energético equivalente al número cuántico m que va desde $(-I...+I)$, es decir de $-1/2$ a $1/2$. Como resultado,

los distintos estados nucleares del espín tienen diferentes energías en un campo magnético diferente de cero («The Basics of NMR», s. f.).

La diferencia de energía entre los dos estados o niveles está dada por la ecuación 5:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_o \quad \text{Ecuación 5}$$

Una vez los espines son magnetizados (alineados con B_o), la resonancia de estos se da cuando esta diferencia energética es excitada por radiación electromagnética de la misma frecuencia. La energía de un fotón es $E = h\nu$, donde ν es su frecuencia, y h es la constante de Plank. Por lo tanto, la absorción de la energía a una frecuencia es calculada por la ecuación 6:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \quad \text{Ecuación 6}$$

Estas frecuencias corresponden típicamente al intervalo de radiofrecuencias del espectro electromagnético, y cuanto mayor sea el campo magnético aplicado mayor será la energía necesaria para producir la resonancia como se muestra en la figura 15.

1.8.1.3 Pulso de radiofrecuencia. La segunda parte del proceso de RMN inicia con la aplicación de un pulso de radio frecuencia que perturba la condición de equilibrio de la magnetización neta, M . El pulso de radiofrecuencia cambia la orientación del momento magnético neto M en un ángulo que depende de la duración de este. A nivel molecular este cambio de orientación está asociado al salto energético de los espines. Cuando la radiación es igual a la energía necesaria para invertir su giro, ocurre una absorción de energía que se registra en el instrumento y se dice que el núcleo está en resonancia con la radiación (University of Guelph, Marangoni, Peyronel, & University of Guelph, 2014). Este tipo de transiciones es lo que da lugar a la espectroscopia de RMN. La energía necesaria para el salto energético está asociada a una

frecuencia de resonancia y dependerá del tipo de núcleo, del entorno químico de éste, del tipo de núcleos presentes en sus cercanías y del campo externo aplicado.

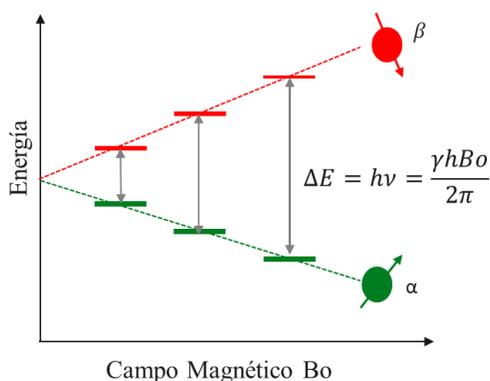


Figura 15. Niveles de energía, frecuencia de Larmor para cambio de nivel de energía. Nota. Adaptado de “Caracterización de Materiales y defectos. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)”, (12,09,2017). Adaptado de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Unidad_2_Tema_RMN.pdf

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial, a través de los procesos de relajación, emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . Después de que el pulso de radiofrecuencia es desactivado, la señal que detecta el equipo es de tipo sinusoidal, denominada FID (*Free Induction Decay*). Esta señal contiene toda la información como el vector suma de vectores de todos los espines que fueron excitados (Magnetización neta M). El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia (Garro Linck, 2011). Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación RF a la que son sometidos.

1.8.1.4 Espectroscopia de RMN. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

El proceso de absorción de energía por la aplicación pulso de radio frecuencia es la clave para obtener un espectro de RMN. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de los núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula de interés («Espectrometría de resonancia magnética nuclear», s. f.-a). Al analizar una muestra o un sistema, los núcleos de interés no se estudian de forma independiente, sino que estos hacen parte de una estructura molecular que juega un papel importante en su comportamiento magnético y en su respuesta a la magnetización y la incidencia de pulsos de radiofrecuencia, y por lo tanto, en las cantidades de energía que requiere para ponerlos en resonancia.

El comportamiento de los núcleos en el campo magnético puede verse influenciado de múltiples formas, para dar diversos tipos de información, pero la información básica que se obtiene es (Medarde, Pelaez & Álvarez, s.f.):

- La frecuencia a la cual el núcleo entra en resonancia; desplazamientos químicos
- Número de núcleos de cada tipo: integral
- Número y disposición de núcleos próximos a los átomos en cuestión: Multiplicidad

Tras la excitación de la muestra con un pulso RF, una curva de decaimiento (FID) es obtenida. Esta es una señal muy débil y requiere receptores de radio sensibles para recoger la señal completa. Un espectro de una única FID tiene una baja relación señal/ruido, que mejora fácilmente con el promedio de adquisiciones repetidas. Se pueden adquirir buenos espectros de ^1H con 16 repeticiones, lo que lleva solo unos minutos. Sin embargo, para núcleos poco sensibles y poco abundantes el tiempo de medición puede ser de 8 a 12 horas (Levitt et al., 2011). En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación RF excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia

necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN) (Medarde, Pelaez & Álvarez, s.f.).

1.8.1.4.1 Apantallamiento. En presencia de un campo magnético, todos los núcleos de ^1H (por ejemplo) deberían resonar igual; sin embargo, dependiendo del entorno químico local, los diferentes protones en una molécula resuenan a frecuencias ligeramente diferentes. Esto se debe a los efectos de la estructura, ya que:

- El aumento o disminución de la densidad electrónica entorno al núcleo observado influye sobre el campo efectivo en cada núcleo.
- Los campos inducidos sobre la estructura circundante pueden afectar también al campo efectivo en cada núcleo.

Como se mencionó antes, los protones que hacen parte de moléculas orgánicas, no se encuentran aislados, sino que están rodeados de una nube de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Esta nube electrónica alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento, que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental, ya que el campo magnético efectivo (B_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el

campo externo (figura 16), y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor ($B_{ef} < B_0$) (Garro Linck, 2011).

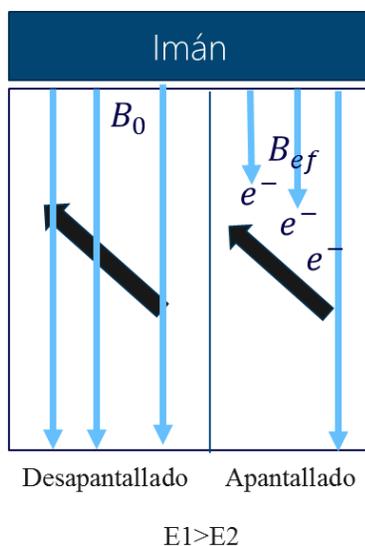


Figura 16. Representación del efecto de apantallamiento por nube electrónica. Campo efectivo menor al campo externo B_0 . A la izquierda vector representando un núcleo desapantallado, y a la derecha núcleo parcialmente apantallado.

Si todos los protones (^1H) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético ($\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$). Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran protegidos o apantallados de forma particular.

Para comprender mejor lo hasta aquí explicado, por ejemplo, si se analiza una molécula de cloroetano ClCH_2CH_3 , esta se compone de dos átomos de hidrógeno para analizar. Uno de los hidrógenos conforma un grupo metileno (CH_2), cuya nube de electrones es desplazada hacia el cloro por su alta electronegatividad, o afinidad por los electrones. Debido a esto, el átomo de hidrógeno del grupo metileno es desapantallado (a, figura 17). Por otro lado, el átomo de hidrógeno del grupo metilo (CH_3) sufre un alto apantallamiento ya que la nube electrónica se mantiene en

torno a este. Estas dos condiciones de apantallamiento y desapantallamiento, se manifiestan en la energía necesaria por el pulso de radiofrecuencia para entrar en resonancia con el átomo, y por tanto se genera una respuesta en el equipo como se muestra en la figura 17 (derecha).

Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca que resuenen a diferentes frecuencias. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos equivalentes da origen a una señal única de RMN como se representa en la figura 17. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra (Kitayama & Hatada, 2013).

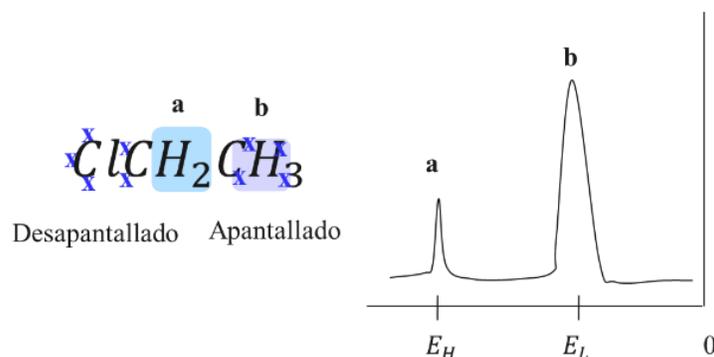


Figura 17. Energía de resonancia por efectos de apantallamiento. Desplazamiento químico

1.8.1.4.2 Desplazamiento químico. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ o ppm), y es quizás una de las interacciones más importante en RMN.

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un núcleo absorbe energía con exactitud, ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para

expresar los desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, de esta forma, con mucha exactitud. El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano. De esta forma, la escala más común de desplazamiento químico es la escala δ (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00 δ . (figura 18). La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala δ aumenta hacia los campos menores (hacia la izquierda, *downfield*). La mayoría de las señales de protones (^1H) varían entre 0 y 12 δ , mientras que las señales del ^{13}C varían del 0 a 250 δ (Garro Linck, 2011).

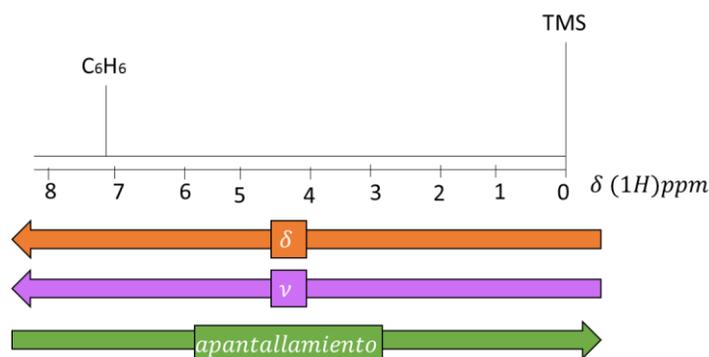


Figura 18. Desplazamiento químico: ubicación señal en el espectro.

1.8.1.4.2 Integración. Mediante la comprensión de los diferentes entornos químicos, el desplazamiento químico puede ser utilizado para obtener información estructural sobre la molécula de interés. La conversión de los datos en bruto a esta información se llama asignación del espectro (Gregori et al., 2008). Por ejemplo, para el espectro ^1H -RMN del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), cabría esperar tres señales en tres desplazamientos químicos específicos: uno para los grupos CH_3 , uno para el grupo CH_2 y otro para el grupo OH . Un grupo CH_3 típico tiene un desplazamiento de

alrededor de 1 ppm, un CH_2 adjunto a un OH tiene un desplazamiento de alrededor de 4 ppm y un OH tiene un desplazamiento en torno a 2-3 ppm, de acuerdo con la tabla 3. Además de las señales a desplazamientos químicos específicos, la forma y el tamaño de los picos son indicadores de la estructura química. Para el mismo ejemplo del metanol, el pico de CH_3 sería tres veces más grande que el OH. Del mismo modo, el pico de CH_2 sería el doble en tamaño al pico de OH, pero sólo $2/3$ del tamaño del pico de CH_3 .

Softwares modernos permiten analizar el tamaño de los picos para comprender cómo muchos protones dan lugar a dichas señales en el espectro. Esto se conoce como integración, y es un proceso matemático que calcula el área bajo un gráfico (lo que, en esencia, es un espectro). Lo correcto es integrar el pico y no medir su altura, porque los picos también tienen anchura y, por ende, su tamaño depende de su área y no de su altura. Sin embargo, cabe mencionar que el número de protones, o cualquier otro núcleo observado, es sólo proporcional a la intensidad, o integral, de la señal RMN, en los experimentos RMN unidimensionales más simples y bajo correctas condiciones de medición. En experimentos más elaborados, como los que suelen utilizarse para obtener el espectro RMN del carbono-13, la integral de las señales depende de la tasa de relajación del núcleo, y de sus constantes de acoplamiento escalar y dipolar («Espectrometría de resonancia magnética nuclear», s. f.-a).

1.8.1.4.3 Desdoblamiento espín-espín. Como ya se ha indicado anteriormente, un protón o núcleo de interés en una estructura molecular está sujeto tanto al campo magnético externo como al campo inducido por los electrones que lo rodean. Pero, además, si en su entorno hay otros protones cercanos, los campos magnéticos de estos protones, aunque sean pequeños afectan a la frecuencia de absorción del protón que se está observando. Esto se denomina acoplamiento escalar («Espectrómetro de RMN», s. f.). Parte de la información más útil para determinar la estructura en

un espectro RMN unidimensional proviene del acoplamiento escalar entre los núcleos activos de RMN. Este acoplamiento surge de la interacción de los diferentes estados de espín a través de los enlaces químicos de una molécula, y resulta en la división o desdoblamiento de señales RMN. Estos patrones de división pueden ser complejos o simples y, del mismo modo, pueden ser interpretables o engañosos. Este acoplamiento proporciona información detallada sobre la conectividad de los átomos en una molécula («Espectrometría de resonancia magnética nuclear», s. f.-b)

El acoplamiento a núcleos equivalentes n (espín $\frac{1}{2}$) divide la señal en un multiplete $n + 1$ con razones de intensidad que siguen el triángulo de Pascal. La razón de este fenómeno es el hecho de que el giro nuclear de un átomo interacciona o “se acopla” con el giro nuclear de otro átomo cercano («TEMA10FQO.pdf», s. f.-a). Para el caso de la figura 20, del 1,1 dicloroetano, cuando el protón H_a está alineado con el campo externo, los protones H_b se ven afectados por un campo magnético externo ligeramente más intenso, y absorben a un campo menor (señal de la izquierda). Por otro lado, cuando el campo de H_a está alineado en contra al campo magnético externo, los protones H_b se encuentran apantallados o protegidos, ya que sienten la presencia de un campo magnético menor al externo y, por tanto, absorben a campo más alto. Aproximadamente, el 50% de moléculas de 1,1-dicloroetano tienen a los protones H_a alineados con el campo externo y el otro 50% de moléculas tienen a los protones H_a alineados en contra de él, la consecuencia es que los protones H_b presentan dos absorciones que dan lugar a dos señales, de idéntica área, que son las que forman el doblete del espectro mostrado en la figura 19-a. («TEMA10FQO.pdf», s. f.-a).

Hay que tener en cuenta que el acoplamiento entre núcleos que son químicamente equivalentes (es decir, que tienen el mismo desplazamiento químico) no tiene efecto en los espectros RMN, y los acoplamientos entre núcleos que son distantes (por lo general más de 3 enlaces en moléculas

flexibles) suelen ser demasiado pequeños para observar divisiones. Los acoplamientos de largo alcance, de más de tres enlaces, se observan a menudo en compuestos aromáticos y cíclicos, conduciendo a patrones de división más complejos.

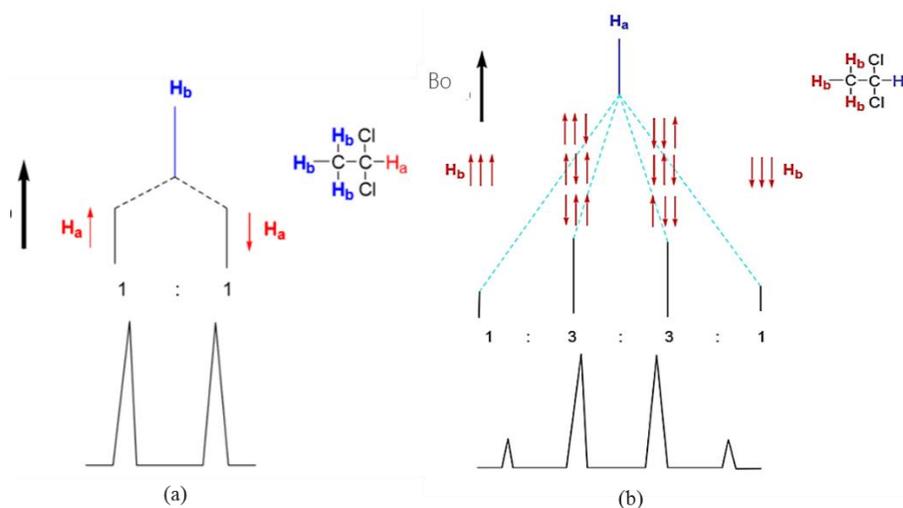


Figura 19. Desdoblamiento espín-espín. (a) Doblete de la señal de RMN de H_b , (b) Cuadruplete de la señal de H_a . Nota. Adaptado de “Tema 10. Espectroscopia de RMN” (05,17,2017). <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf>

El desdoblamiento de espín es una propiedad recíproca, es decir, si un protón desdobla a otro, el segundo protón debe desdoblar al primero. Así, en el caso de la figura 19-b el protón H_a genera una señal cuadruplete porque acopla con los tres protones H_b . Este cuadruplete se genera porque hay ocho permutaciones de los espines de los tres protones H_b (Tema 10. espectroscopia de resonancia magnética nuclear, s.f.).

1.8.1.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . La resonancia magnética nuclear de ^{13}C es complementaria a la de 1H . Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN de ^{13}C determina el entorno magnético de los átomos de carbono.

Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo ^{12}C ; sin embargo, este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. Por su parte el isótopo de ^{13}C , menos abundante, tiene un número impar de neutrones, con un espín magnético $I=1/2$ igual al del protón. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C es menos sensible que la de ^1H debido a su baja abundancia (1%) y a que, además, la frecuencia de resonancia del ^{13}C para un campo magnético dado es la cuarta parte de la que se da en la RMN de ^1H (Garro Linck, 2011).

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes. Por ejemplo, el protón de un aldehído absorbe a 9.4 ppm en el espectro de ^1H mientras que el carbono de carbonilo absorbe a 180 ppm en el espectro de ^{13}C . Además, las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamiento de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy baja de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro núcleo de ^{13}C y puedan generar desdoblamiento de las señales («TEMA10FQO.pdf», s. f.-b)

A continuación, se presenta algunos valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

1.8.1.6 Relajación RMN. Después de absorber el pulso de radiofrecuencia, los espines excitados liberan dicha energía al medio circundante (otros espines o la red en total) regresando a su estado inicial de magnetización neta o equilibrio térmico. La relajación RMN describe el retorno de la magnetización al equilibrio después de la perturbación de la población de Boltzman de los momentos magnéticos orientados. Los procesos de relajación RMN pueden ser clasificados en

dos tipos. El primer tipo es la relajación espín-red asociada a la dispersión de la energía irradiada. El segundo tipo es la relajación espín-espín (transversal) asociada con la pérdida de la coherencia de fase de los grupos de espines, causada por la inhomogeneidad del campo magnético (Pachón, 2005).

1.8.1.6.1 Decaimiento de inducción libre (FID): Después de suspender el pulso RF, el decaimiento de la magnetización M inducirá una corriente que será detectada por la bobina como una señal de tipo sinusoidal. Esta es la señal RMN. La reposición de la magnetización z (longitudinal) a su estado de equilibrio requiere que los espines se inclinen a medida que se recupera la distribución de la población Boltzman. La magnetización xy , por su parte, decaerá hasta llegar a cero (Pachón, 2005).

Como se mencionó antes, debido a la distribución de los espines en dos estados energéticos, siendo uno ligeramente mayor que el otro en población, se produce un momento magnético neto M en la misma dirección del campo magnético externo B_0 , como se muestra en la figura 20.

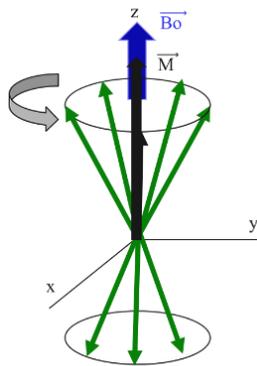


Figura 20. Vector magnetización neta M resultante de la ligera mayor proporción de espines en el estado de menor energía. Misma dirección del campo magnético externo B_0 . Nota. Adaptado de “Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas utilizando resonancia magnética nuclear”, de Martínez & Aguillón, 2017, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

Al aplicar el pulso de radiofrecuencia, la orientación del momento magnético M cambia en un ángulo que depende de la duración de este. En particular, si se aplica un pulso de 90° el momento magnético neto M queda en el plano transversal (figura 21-b) y comienza a rotar alrededor del eje de B_0 en un movimiento de espiral (figura 22), a la frecuencia de Larmor, cambiando su orientación para volver a alinearse con B_0 . Este campo magnético giratorio induce una corriente alterna decreciente en el plano transversal (y creciente en el plano vertical o longitudinal) que puede detectarse con una bobina (figura 21-c) (Coates et al., 1999).

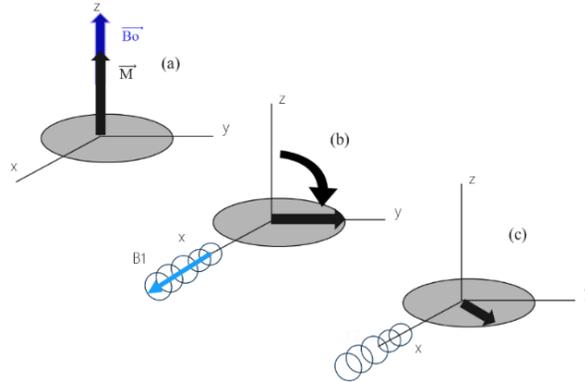


Figura 21. Cambio en la dirección del vector magnetización M a través del pulso RF. Nota. Adaptado de “Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas utilizando resonancia magnética nuclear”, de Martínez & Aguillón, 2017, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

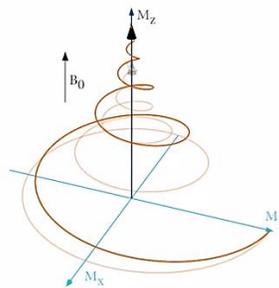


Figura 22. Regreso de la magnetización a su estado de equilibrio: movimiento de precesión. Nota. Adaptado de “Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear.”, de Pachón, Z., 2005, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

La señal detectada será una señal sinusoidal a la frecuencia de Larmor, con una amplitud máxima función de la cantidad de hidrógeno y exponencialmente decreciente, como se muestra en la figura 23. Este decaimiento de la señal en el plano transversal se llama Relajación, y su constante de tiempo se denomina T_2 . Si se colocara una boina en el plano longitudinal, se observaría una señal de la misma frecuencia, pero de amplitud creciente. Este proceso se llama polarización, y la constante de tiempo correspondiente se denomina T_1 .

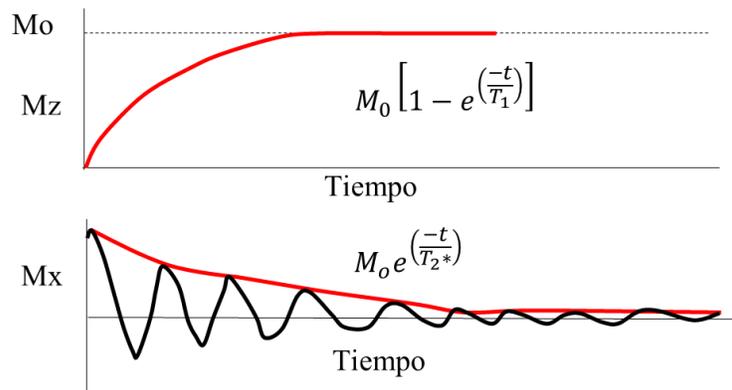


Figura 23. Señal detectada del vector magnetización en plano longitudinal (M_z) y transversal (M_x). Nota. Adaptado de “Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear.”, de Pachón, Z., 2005, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

1.8.1.6.2 Tiempos de relajación. Tiempo de relajación Longitudinal T_1 y secuencia de recuperación-inversión.: En el equilibrio, M estará en su estado de más baja energía, alineado con el campo magnético estático B_0 . Para alterar la componente z , es decir la componente longitudinal de M , M_z , se debe incrementar la energía del sistema de espines perturbándolos con un pulso de radiofrecuencia. Para que el sistema vuelva al equilibrio, debe haber una interacción entre los espines y su entorno o red, de modo que les permita drenar el exceso de energía. Este proceso es llamado relajación espín-red o longitudinal. Para una muestra con espines idénticos, este proceso

es generalmente un decaimiento exponencial caracterizado por una constante de tiempo de relajación T_1 (Pachón, 2005).

La secuencia de pulsos de recuperación inversión (IR) es la más frecuentemente usada para la medición de la relajación T_1 (Chuah, 1996). Cada secuencia IR comienza con un pulso de 180, que inclina la magnetización del eje positivo, al eje negativo de z . Después de un determinado intervalo de tiempo t , se aplica un pulso de 90 que inclina la magnetización neta en el eje z al plano xy , donde la magnetización induce un voltaje de decaimiento sinusoidal (decaimiento de inducción libre FID), el cual es detectado en la bobina receptora. La magnetización después del pulso de 90 representa la magnetización de la componente z en el tiempo t . Antes de iniciar otro experimento con un nuevo t , la magnetización longitudinal M_z necesita retornar a su condición de equilibrio. Para asegurar esta condición, se requiere de un tiempo de espera de por lo menos 5 veces T_1 . Una serie de secuencias repetidas usando diferentes valores de t , da la magnetización del componente z como función de t , así, la magnetización en el componente z se incrementa del M_0 negativo al positivo a medida que t crece (Martínez & Aguillón, 2017).

Tiempo de Relajación transversal T_2 y secuencia CPMG. El denominado tiempo T_2 hace referencia al proceso de relajación transversal de la magnetización neta, mediante la cual los espines pierden su fase y empiezan a precesar a diferente frecuencia. A diferencia de T_1 , el T_2 es afectado por la heterogeneidad del campo magnético estático. Cuando una muestra es colocada en un campo magnético estático, diferentes partes de la muestra experimentan diferentes campos debidas a la imperfección del campo magnético aplicado. Partes de la muestra que experimenten un campo ligeramente mayor precesarán más rápido que las que experimentan campos ligeramente menores, de modo que una vez estén en el plano xy incrementarán la velocidad de decaimiento (Martínez & Aguillón, 2017).

Todas las herramientas modernas de RMN utilizan la secuencia CPMG de pulsos RF para la medición de T_2 . La misma consiste en lo siguiente (figura 24 y figura 25); se aplica primero un pulso de 90° que gira el momento magnético M hacia el plano transversal (figura 25-a). La señal generada por los protones girando en el plano transversal decae con constante de tiempo T_2^* debido a desfase de los protones (figura 25-b). Al cabo de un tiempo $TE/2$ se aplica otro pulso de RF de 180° , con lo cual los protones quedan en el plano transversal, pero comienzan a girar en sentido contrario (figura 25-c). Esto hace que los protones que estaban más atrasados queden por delante de los que estaban más adelantados (figura 25-d). Al cabo de un tiempo TE , los protones vuelven a quedar en fase y se produce un eco que es detectado por la bobina (figura 25-f). A medida que este proceso se repite, la magnitud del eco va disminuyendo ya que actúa la relajación del medio. La envolvente de ecos decae con una constante T_2 (figura 26).

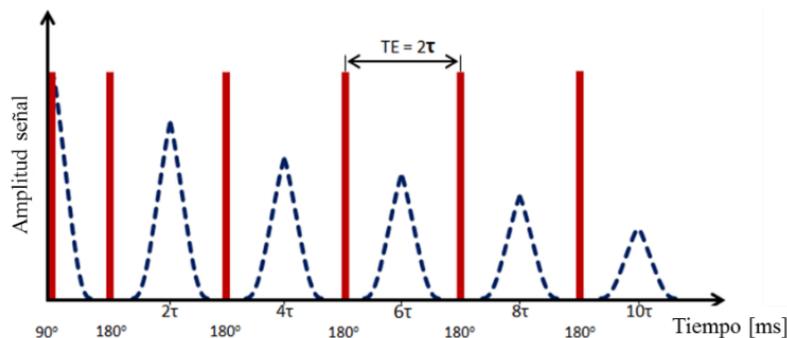


Figura 24. Esquema de secuencia CPMG para medición de tiempo T_2 . Nota. Adaptado de “NMR logging: principles and applications”, de Coates, G., 1999: Halliburton Energy Services

Hay cuatro parámetros importantes que controlan el proceso de relajación y recuperación de la magnetización a través de la secuencia CPMG: la longitud del tiempo de Eco (TE), el número de pulsos de 180° (NE), el tiempo de espera para que los protones repolaricen a lo largo de B_0 y el número de trenes o escaneos («Perm Inc., s.f»).

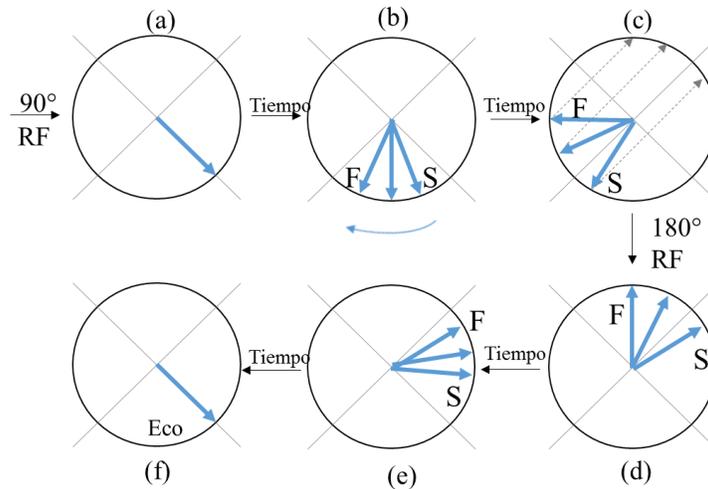


Figura 25. Pérdida de fase de espines durante precesión en plano xy. Nota. Adaptado de “NMR logging: principles and applications”, de Coates, G., 1999: Halliburton Energy Services

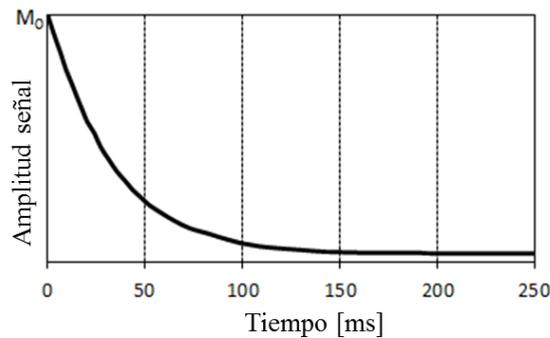


Figura 26. Curva de decaimiento: liberación energía espín-espín. Adaptado de Perm Inc. “Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media” <http://perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/chapter-3-molecular-diffusion/diffusion-coefficient/measurement-techniques/nmr-method/principles-nmr-processing/spin-echo-cpmg-pulse-sequence/>.

A medida que TE disminuye, los ecos de espín se generarán y detectarán más temprano y más rápidamente, y la relación señal-ruido efectiva se incrementará debido a la mayor densidad de puntos de datos. A medida que TE aumenta, los ecos de espín se generarán y detectarán por más tiempo, pero se requiere más potencia B_0 . La longitud del tiempo de eco (TE) y el número de pulsos (NE) determinan la longitud de un solo experimento RMN. El tiempo de espera, es el tiempo entre el final de una secuencia CPMG y el inicio de la siguiente secuencia CPMG. La

configuración del tiempo de espera depende de la naturaleza de la muestra. En general, si lo que se quiere es detectar la señal completa de todos los protones presentes en la muestra, el tiempo de espera debe ser lo suficientemente largo de tal forma que todos los protones retornen a su posición de equilibrio. Finalmente, el número de trenes o escaneos simplemente se refiere al número de veces que el proceso completo es repetido. En general, cuantas más veces se repita el experimento, mejores serán los resultados. Por lo general, para fluidos puros, como el agua, que solo contiene una sola especie relajante, no es necesario utilizar demasiados trenes. Para fluidos, como el petróleo crudo, que contiene varias especies de hidrocarburos de distinta relajación, es bueno aplicar más trenes para obtener mejores resultados («Perm Inc., s.f»). Todos estos 4 parámetros pueden ser controlados manualmente.

En general, la intensidad de una señal RMN recibida es directamente proporcional al número de protones presentes en la muestra, por lo que puede correlacionarse directamente con la cantidad de fluido presente (figura 26). El tiempo de relajación T_2 es una función de la viscosidad del fluido, o el confinamiento del espacio donde la molécula se relaja.

En un experimento de RMN, se miden varios parámetros de interés. El primero es la amplitud total de la señal que está relacionada con la cantidad de protones de hidrógeno observables, y es proporcional a la masa de la muestra. El segundo es el índice de amplitud, que es simplemente la relación entre la amplitud de RMN medible por gramo de fluido. Conocer el índice de amplitud permite correlacionar la amplitud RMN de cualquier muestra con su respectiva masa. El índice de amplitud AI , se expresa como:

$$AI = \frac{AP}{m} \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde,

AI = índice de amplitud,

AP = amplitud de la señal de fluido,

m = masa del fluido.

No todos los equipos de RMN funcionan con la misma ganancia de señal, por lo que el valor del índice de amplitud puede variar de un equipo a otro.

Dependiendo del estado físico de la muestra o del medio que contenga el fluido a estudiar, las interacciones magnéticas definirán la forma de transferencia de energía de protones entre sí o con su entorno. De esta forma la relajación en sólidos se caracteriza por tiempos de relajación T_2 muy cortos (del orden de los microsegundos), por lo que la mayoría de los equipos de bajo campo no alcanzarían a detectarles, o, entrarían dentro del rango de limitación hardware del instrumento.

1.8.2 DOSY: Diffusion Ordered Spectroscopy. La espectroscopia de difusión ordenada es la técnica RMN que por excelencia permite la caracterización por componentes de mezclas muy complejas o altamente dispersas. A través del análisis DOSY, es posible obtener información sobre propiedades fisicoquímicas tales como radio hidrodinámico, peso molecular, coeficiente de difusión y estado de agregación a través de un solo experimento (Durand et al., 2009)

^1H -DOSY-NMR es un experimento bidimensional en RMN, en el que la señal decae exponencialmente de acuerdo con el coeficiente de auto-difusión de las moléculas individuales. Esto conlleva a las dos dimensiones: una tiene en cuenta el desplazamiento químico convencional y la otra el coeficiente de difusión. Debido a que el coeficiente de difusión se relaciona con las propiedades individuales de cada molécula como tamaño, forma, masa y carga, así como sus alrededores, temperatura y estado de agregación, entonces, cada componente en una mezcla puede ser discriminado, basándose en su propio coeficiente de difusión (López & Oliveros, 2011). La ventaja de DOSY es que puede ser utilizado como un método no invasivo para obtener tanto información física como química de una muestra compleja.

El desarrollo de nuevas técnicas de Resonancia Magnética Nuclear, como ^1H DOSY-.NMR, un experimento 2D, permite explorar detalles microscópicos detrás de fenómenos y del comportamiento de muestras complejas, entre ellas: polímeros, proteínas y más recientemente análisis de fracciones de petróleo, separando las señales de los distintos componentes de la mezcla (López & Oliveros, 2011).

1.8.2.1 Resonancia Magnética de gradiente de campo pulsado (PFG). Las moléculas en estado líquido o solución poseen movimiento traslacional conocido como movimiento molecular Browniano o autodifusión debido a la energía térmica del sistema (Sandoval, Navaro, F, & Molina Velasco, 2017). Este depende de muchos parámetros físicos como: tamaño, forma de las moléculas, temperatura y viscosidad. El coeficiente de difusión puede ser descrito por la ecuación modificada de Stokes-Einstein (Ecuación 8) (Durand et al., 2008).

$$D = \frac{K_B T}{c(R_{\text{solv}}, R_H) f_s(a, b) \pi \eta R_H} \quad \text{Ecuación 8}$$

En donde K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, R_{solv} y R_H los radios hidrodinámicos del solvente y el soluto respectivamente, η es la viscosidad del solvente, f_s es una función que depende de la forma y el tamaño del soluto y c es factor de corrección que depende de la relación entre el radio del solvente y el radio del soluto y está definido por la ecuación 9.

$$c = \frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{R_{\text{solv}}}{R_H} \right)^{2.234}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Sin embargo, para muestras complejas es imposible determinar con exactitud el factor f_s . Suponiendo una forma esférica de las moléculas y un radio del soluto mucho mayor que el radio del solvente, el coeficiente de difusión D es descrito por la ecuación de Stokes-Einstein de forma más sencilla como se muestra en la ecuación 10 (López & Oliveros, 2011).

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Ecuación 10}$$

Observando la ecuación 10, es fácil interpretar cómo funciona la autodifusión de moléculas dependiendo de las condiciones del medio y su tamaño. A mayor temperatura, las moléculas se moverán más rápido y por lo tanto mayor será el coeficiente de difusión, es decir es directamente proporcional a la temperatura. Si se tiene moléculas más grandes, entonces estas se moverán más lento. Dependiendo del radio hidrodinámico también variará el coeficiente de Difusión. Finalmente, si el medio se caracteriza por una alta viscosidad (solución), las moléculas se moverán más lento.

Partiendo de esto, y teniendo en cuenta que la solución o la muestra que se desea analizar es una mezcla, a partir del análisis de cómo se mueven las moléculas en el medio, estas se pueden discriminar basado en su respectivo coeficiente de difusión.

1.8.2.2 Medición de difusión con RMN. La forma sencilla de medir difusión con RMN, consiste en marcar espacialmente las moléculas en la muestra a lo largo del eje vertical a través de la aplicación de un gradiente. De forma general, todas las herramientas de RMN están diseñadas para aplicar un campo magnético constante a lo largo de toda la muestra. De esta forma, todos los puntos en la muestra sienten el mismo campo magnético. Bajo este esquema no es posible medir el coeficiente de difusión. El truco que tienen las herramientas es el gradiente de campo, aplicado por una bobina especial dentro del sistema general de prueba. Así, cuando la bobina aplica el gradiente de campo, la muestra experimenta ligeros cambios de campo magnético a lo largo del eje vertical de la muestra, es decir que las moléculas dentro de la muestra son ubicadas en diferentes campos magnéticos dependiendo de su posición. Finalmente, cada punto en la muestra tiene o siente un campo magnético diferente de un punto por debajo o un punto por encima («Diffusion NMR», s. f.) (Escofet, s. f.).

Un gradiente se define como un corto periodo de tiempo (ms) dónde el campo magnético B_0 se hace espacialmente no homogéneo en una dirección específica. La aplicación de esta inhomogeneidad controlada induce en los espines, desfases y velocidades angulares según la posición y dirección del gradiente. En ausencia de inhomogeneidades, en una muestra con un solo tipo de espín de $I=1/2$, todos los núcleos precesarán a la misma frecuencia ν_0 cuando sean excitados por un pulso de 90° (figura 27).

El efecto del gradiente consiste en hacer que el campo efectivo que siente cada elemento de muestra sea una función de la posición de dicho elemento con respecto al eje z . Por ello tan solo se apreciaría invariable el campo magnético del elemento que se encuentre en la posición $z=0$; los espines de área precesarán a la frecuencia ν_0 . Todos los demás se comportarán como si estuvieran en un campo magnético estático B_{ef} , y por tanto todos ellos precesarán a frecuencias distintas de ν_0 , dadas por la forma $\nu(r) = \gamma B_0 + \gamma Gr$. La consecuencia inmediata es que se produce el desfase de las componentes de la magnetización transversal en función de z (figura 29-a). Si se quisiera detectar alguna señal, bajo esta condición no sería posible; sin embargo, la información sigue estando en el sistema. La forma de recuperarla o registrarla consiste en emplear un segundo gradiente de igual magnitud que el primero, pero en sentido contrario. Se produce entonces el proceso de refocalización (figura 29-b). Si tras el segundo gradiente la bobina detectora se activara, ésta detectaría la señal de RMN («Gradiente de campo magnético», s. f.).

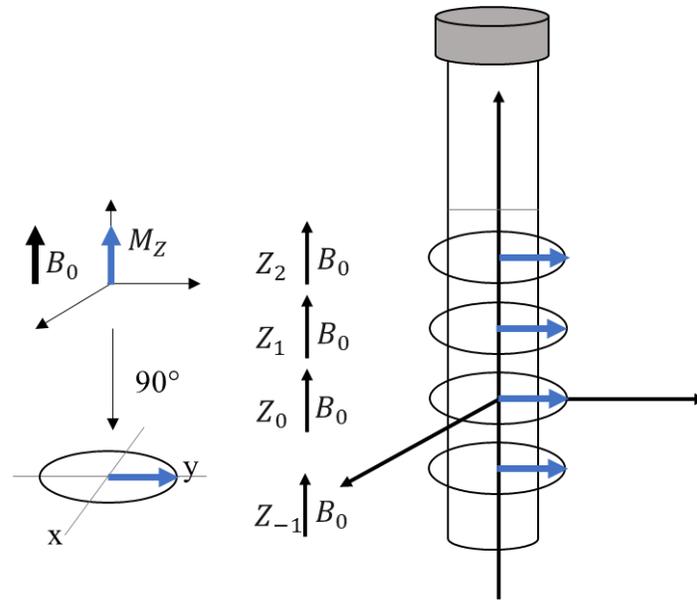


Figura 27. Aplicación pulso de 90° homogéneo verticalmente. Nota. Adaptado de “Gradiente de campo magnético”, (04,04,2018), de https://www.researchgate.net/profile/Miguel_Martin-Landrove/publication/233988233_Gradiente_Espacio_K/links/02bfe50dcc4a77183e000000/Gradiente-Espacio-K.pdf?origin=publication_detail

De acuerdo con lo explicado, la resonancia magnética de gradiente de campo pulsado puede ser usada para medir la difusión traslacional de moléculas. Después de marcadas las moléculas de HPAM en su posición inicial, estas se moverán durante el posterior tiempo de difusión Δ , y su nueva posición puede ser una vez más codificada por un segundo gradiente. La señal medida es la integral sobre el volumen de toda la muestra y la intensidad de la señal de resonancia es atenuada dependiendo del tiempo de difusión Δ y los parámetros del gradiente (g , δ) Este cambio en la intensidad es descrito por la ecuación 11:

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde I es la intensidad observada, I_0 la intensidad de referencia, D el coeficiente de difusión, γ el radio giromagnético de la molécula observada, g la fuerza del gradiente, δ la longitud del gradiente y Δ el tiempo de difusión.

O de un modo más abreviado (ecuación 12):

$$I = I_0 e^{-Dq^2(\Delta - \frac{\delta}{3})}$$

Ecuación 12

Donde $q^2 = \gamma^2 g^2 \delta^2$

El uso de RMN para la medida de autodifusión de moléculas en solución fue originalmente propuesto en 1965 por Stejskal y Tanner. El experimento de eco de espín de campo pulsado se ilustra en la figura 28 (Huo, 2006).

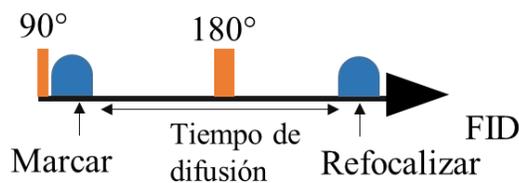


Figura 28. Esquema de secuencia de pulsos eco de espín de gradiente de campo pulsado. PFG: gradiente de campo pulsado, FID: Decaimiento libre de la inducción.

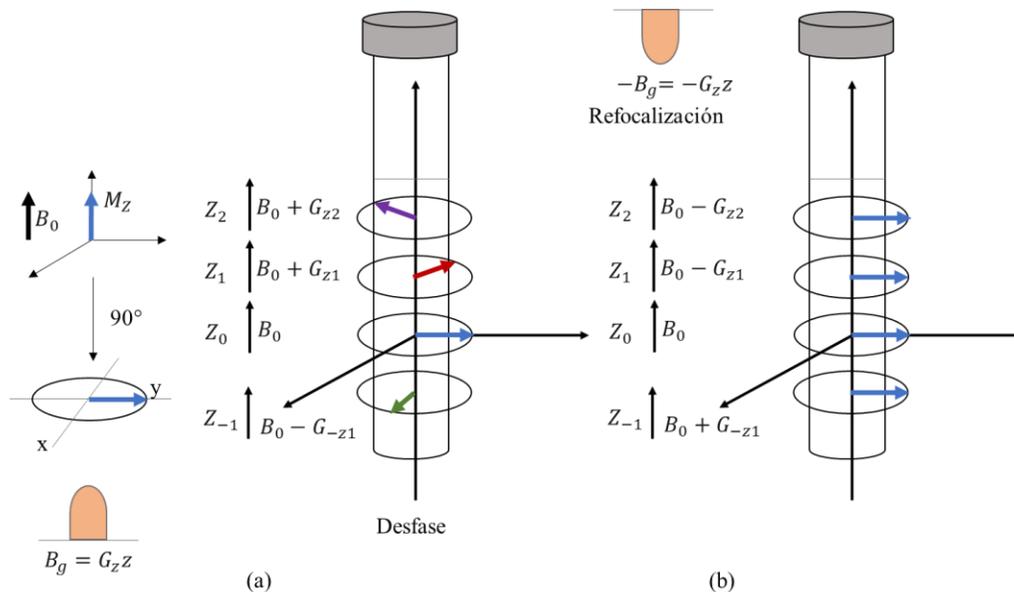


Figura 29. Desfase de espines por aplicación de gradiente (a) y refocalización de espines por segundo gradiente de igual magnitud (b). Nota. Adaptado de “Gradiente de campo magnético”, (04,04,2018), de https://www.researchgate.net/profile/Miguel_Martin-Landrove/publication/233988233_Gradiente_Espacio_K/links/02bfe50dcc4a77183e000000/Gradiente-Espacio-K.pdf?origin=publication_detail

Después de un pulso de excitación de 90° , un gradiente de campo pulsado (PFG) de valor δ , aplicado durante el primer periodo del experimento, provoca un cambio de fase a la magnetización global relacionada con la fase de codificación espacial de los espines de acuerdo con su posición a lo largo del eje del PFG aplicado. El pulso de 180° reenfoca e invierte los cambios relacionados en la precesión de los desplazamientos químicos, un segundo PFG idéntico al primero codifica el espacio de fases antes de grabar el eco de espín en tiempo TE (López & Oliveros, 2011).

En general la adquisición del experimento consiste en la recolección de espectros 1D de spin eco de gradiente de campo pulsado (PFG-SE) mediante la variación sistemática de la amplitud de los pulsos de gradiente y manteniendo el tiempo de difusión Δ constante. La intensidad de las señales recogidas para cada especie molecular de la muestra se atenúa de acuerdo con un decaimiento exponencial ($-q^2$) el cual es directamente proporcional a la intensidad de los gradientes utilizados (Bueno & Guiza, 2001).

El objetivo del análisis de mezclas por PFG, es obtener un conjunto de espectros del polímero en solución con sus respectivos coeficientes de difusión para diferentes escenarios de salinidad. Dependiendo del método de análisis, hay básicamente dos maneras de representar o mostrar los datos: una gráfica de 2 dimensiones, con la frecuencia en una dimensión y el coeficiente de difusión en la otra (univariado), y un conjunto de espectros puros resueltos con sus respectivos coeficientes de difusión (multivariado). En general los métodos que producen los primeros se denominan espectroscopia de difusión ordenada (DOSY), y los últimos, resolución de curvas. La elección dependerá de la naturaleza exacta del problema.

1.8.2.2.1 1H-DOSY. En un espectro DOSY, los desplazamientos químicos aparecen en el eje x, mientras que los coeficientes de difusión molecular son mostrados en el eje y (Figura 30). Esta técnica puede detectar cualquier sustancia que presente núcleos activos en RMN. En virtud de su

habilidad para resolver mezclas complejas y permitir simultáneamente la identificación de los compuestos, la técnica DOSY ha sido también llamada cromatografía de espín (López & Oliveros, 2011).

Entre las ventajas encontradas para DOSY se tienen (Araujo de Souza et. al, 2002):

Proporciona un vistazo global de la dinámica traslacional de los constituyentes de una mezcla, incluyendo moléculas pequeñas, macromoléculas, complejos o agregados moleculares.

- Las impurezas pueden ser detectadas sin ninguna interferencia.
- Especies de interés pueden ser seleccionadas para análisis.
- Los componentes pueden ser analizados sin dificultad.
- Puede ser utilizado como un método no invasivo para obtener tanto la información física como química.

Las limitaciones de la técnica DOSY son aquellas inherentes a la RMN, por ejemplo, la baja sensibilidad del núcleo analizado y la necesidad de disponer de un espectrómetro de RMN con gradientes de campo magnético pulsado. Cada problema en el análisis de mezclas por PFG-SE ocasionará errores significativos en el análisis de la difusión concerniente a la diferenciación de las resonancias y limitará la capacidad de distinguir los diferentes coeficientes de difusión de los componentes. Esto incluye el análisis basado en el tamaño molecular sobre la razón de decaimiento de las señales en la frecuencia establecida.

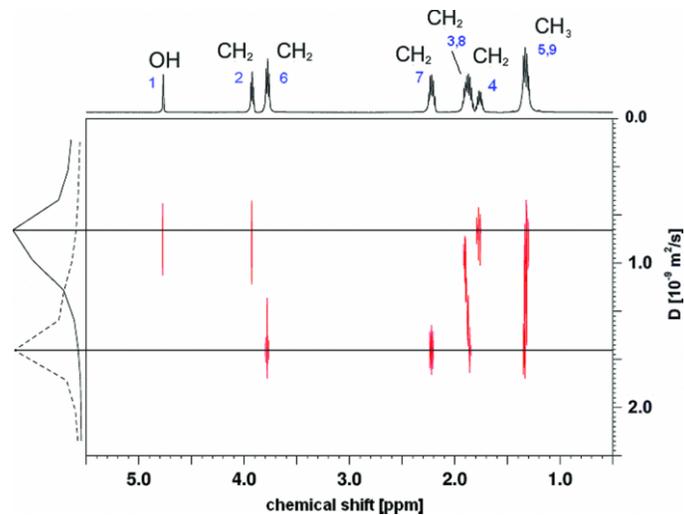


Figura 30. Ejemplo de espectro DOSY. Nota. Adaptado de “Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: II. A comparison of rotational and translational motions”, 2011, The Journal of chemical Physics

La calidad de los datos DOSY se puede mejorar considerablemente con técnicas de preprocesamiento. La desviación de la línea base, los corrimientos de los picos y los corrimientos de fase perjudican seriamente el análisis de los datos y se deben minimizar lo más posible (López & Oliveros, 2011).

1.8.3 Dispersión dinámica de Luz (DLS). La dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering"), espectroscopía de correlación de fotones PCS (Photon Correlation Spectroscopy) o dispersión QELS (Quasi Elastic Light Scattering) es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros (Cuadros-Moreno, Pimentel, Martínez, & Fernandez, 2014).

Al incidir una luz láser sobre una muestra, ésta alcanza las numerosas partículas que hay en una suspensión, y se dispersa en todas las direcciones posibles. Luego, los haces de luz dispersa por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada.

Como consecuencia del movimiento browniano, las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, hecho que también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a variaciones más lentas. Por norma general, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen.

En los últimos años, dispersión de luz dinámica (DLS) se ha convertido en un método popular para abordar y comprender mejor el crecimiento de cristales, el inicio de la agregación o la nucleación de macromoléculas, debido a que es una técnica sensible para evaluar las interacciones macromoleculares y para detectar la formación de agregados en solución (Kadima, McPherson, Dunn, & Jurnak, 1990) (Estelrich & Pons, 1991) (Bishop, Martin, & Rosenblum, 1991).

1.8.3.1 Tamaño de partícula. El tamaño de la partícula medida en DLS es el diámetro de la esfera que se difunde a la misma velocidad que la partícula que está siendo medida («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

Los equipos con funciones de DLS determinan el tamaño a través de la medición del movimiento browniano de las partículas en la muestra y luego lo interpreta como tamaño usando la ley de Stokes-Einstein. Esto se logra a través de la incidencia de un rayo láser sobre las partículas y el análisis de las fluctuaciones de intensidad de la luz dispersa («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

Las partículas en un líquido se mueven aleatoriamente y la velocidad de su movimiento es usada para determinar el tamaño de las partículas; partículas pequeñas se mueven más rápido en un

líquido que las partículas más grandes. Este movimiento es continuo, de tal forma que si se tomara una foto de la muestra en un intervalo corto de tiempo ($100 \mu\text{s}$), se podría observar cuánto se ha movido la partícula y, por lo tanto que tan grande es («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

Si durante este corto intervalo de tiempo, se presenta un movimiento mínimo y la posición de las partículas son muy similares, entonces las partículas en la muestra serán grandes; del mismo modo si ha habido una gran cantidad de movimiento y las posiciones de las partículas son muy diferentes, entonces las partículas en la muestra son pequeñas.

Usando este conocimiento y la relación entre la velocidad de difusión y el tamaño, el tamaño puede ser determinado. En la figura 31 se presenta una explicación muy sencilla de lo anterior.

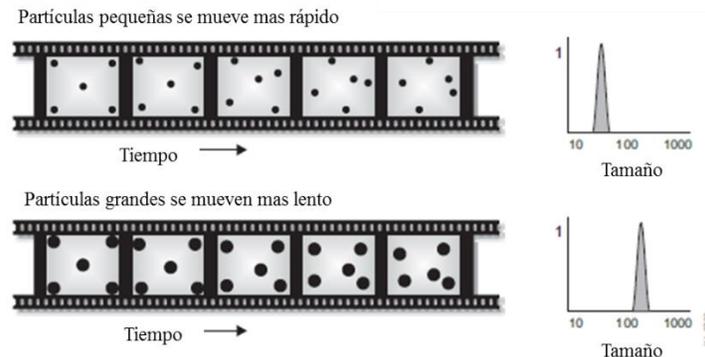


Figura 31. Movimiento de partículas de acuerdo con su tamaño y su posible perfil de tamaño. Adaptado de Manual Malvern-Zetasizer.

1.8.3.2 Fluctuaciones de intensidad de dispersión. Si una partícula pequeña es irradiada con una fuente de luz como un láser, la partícula dispersa la luz en todas las direcciones. Si se mantiene una pantalla cerca de la partícula, la pantalla se iluminará con la luz dispersa. Ahora, si se considera reemplazar la partícula individual por miles de partículas estacionarias, la pantalla mostraría un patrón de puntos como se muestra abajo.

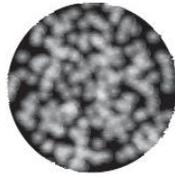


Figura 32. Patrón de puntos de muchas partículas después de ser irradiadas con láser.

El patrón de puntos consistirá en áreas de luz y áreas oscuras (figura 32). Las áreas brillantes corresponden a la luz dispersa por las partículas que llega a la pantalla con la misma fase e interfiere constructivamente para formar un parche brillante, mientras que, las áreas oscuras donde las adiciones de fase son destructivas y se anulan mutuamente («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

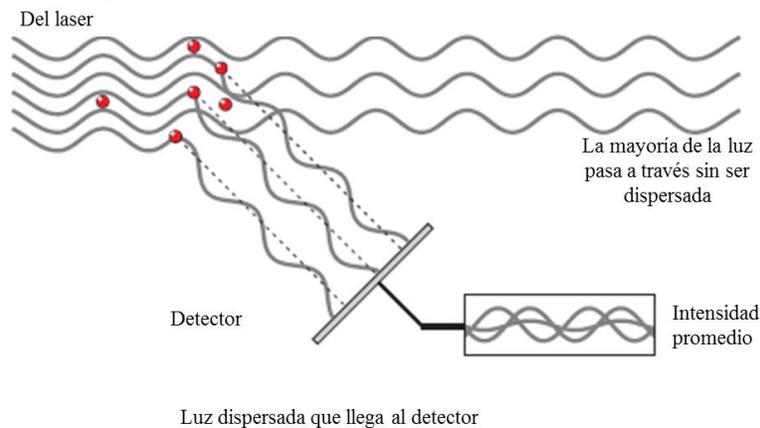


Figura 33. Interferencia constructiva de ondas de luz dispersa que generan zonas brillantes del patrón de puntos. Adaptado de Manual Malvern Zetasizer

En el ejemplo anterior, las partículas permanecieron estáticas. Bajo esta condición el patrón de punteo también será estático, en términos de la posición y tamaño de punto. En la práctica, las partículas suspendidas en un líquido están moviéndose constantemente debido al movimiento

browniano. El movimiento browniano es el movimiento de partículas debido a la colisión aleatoria con las moléculas del líquido que rodea la partícula.

Como las partículas están constantemente en movimiento, el patrón de punteo también aparecerá movimiento. A medida que las partículas se mueven, la fase constructiva y destructiva de las ondas dispersas, provocaran que las áreas brillantes y oscuras crezcan y disminuyan en intensidad - o para decirlo de otra manera, la intensidad fluctúe. El sistema Zetasizer Nano mide la velocidad de la fluctuación de intensidad y luego usa esto para calcular el tamaño de las partículas («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

1.8.3.3 Interpretación de los datos de fluctuación de intensidad de dispersión. Dentro del instrumento hay un componente llamado correlador digital. Un correlador mide el grado de similitud entre dos señales durante un período de tiempo. Si se compara la intensidad de la señal, de una parte, particular del patrón de punteo a un determinado tiempo (tiempo = t) con la señal de intensidad un tiempo muy corto más tarde ($t + t$), se podría observar que las dos señales son muy similares - o fuertemente correlacionadas. Si luego, se compara la señal original a un poco más de tiempo ($t + 2 t$), todavía habría una comparación relativamente buena entre las dos señales, pero no sería tan buena como en $t + t$. La correlación, por lo tanto, se reduce con el tiempo («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

Ahora bien, si se considera la intensidad de la señal en ' t ', con la intensidad mucho más tarde las dos señales no tendrán relación entre sí ya que las partículas se mueven en direcciones aleatorias (debido al movimiento browniano). En esta situación, se dice que no existe una correlación entre las dos señales. Con DLS las mediciones están en escalas de tiempo muy pequeñas. En un patrón

de punteo típico, el tiempo que demora la correlación en reducirse a cero es del orden de 1 a 10 de milisegundos.

Si se compara la intensidad de la señal en (t) consigo mismo, se obtendría una correlación perfecta ya que las señales son idénticas. La correlación perfecta se reporta como 1 y ninguna correlación se reporta como 0. Si se continúa con la medición la correlación en $(t + 3 t)$, $(t + 4 t)$, $(t + 5 t)$, $(t + 6 t)$, etc., esta eventualmente llegará a cero. A continuación, se muestra una función de correlación típica con el tiempo (figura 34).

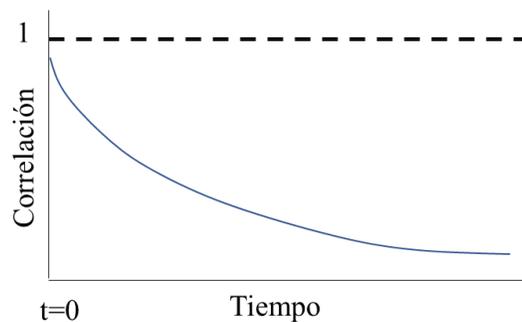


Figura 34. Comportamiento de la función de correlación con el tiempo. Adaptado de Manual Zetasizer-Malvern

1.8.3.4 Información de tamaño. Como se mencionó antes, la velocidad de las partículas que se están moviendo por movimiento Browniano esta relación del tamaño de las partículas.

Si se están midiendo partículas grandes, entonces, como se mueven lentamente, la intensidad del patrón de punteado también fluctuará lentamente. Y a la par, si se están midiendo pequeñas partículas, tal como son moviéndose rápidamente, la intensidad del patrón de punteado también fluctuará con rapidez como se puede observar en la figura 35.

Después de medir la función de correlación, esta información puede ser utilizada para calcular la distribución del tamaño. El software Zetasizer usa algoritmos para extraer las tasas de decaimiento para varias clases de tamaño para producir una distribución de tamaño. Un gráfico de

distribución de tamaño típico se muestra a continuación. El eje X muestra una distribución de clases de tamaño, mientras que el eje Y muestra la intensidad relativa de la luz dispersa (figura 36). Esto se conoce como una distribución de intensidad.

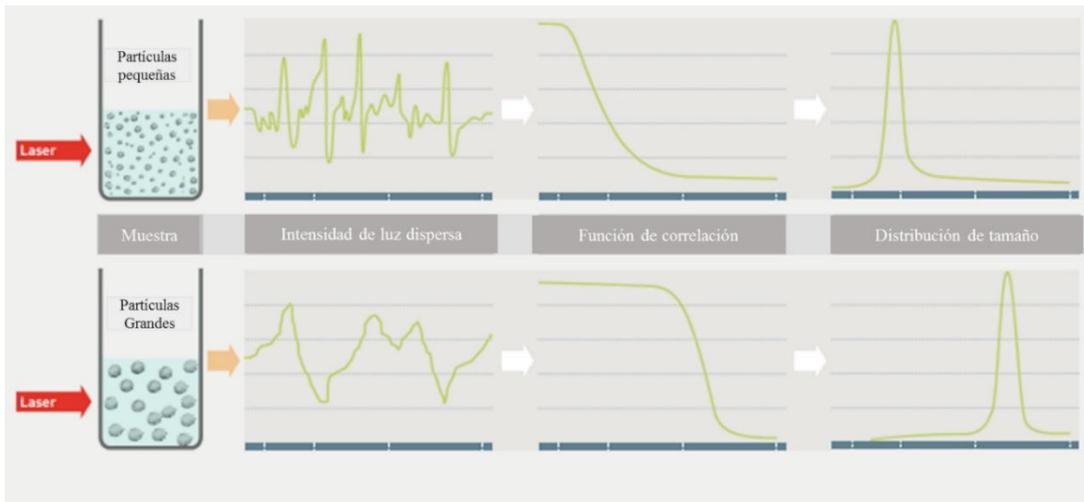


Figura 35. Variación de la intensidad de la dispersa, función de correlación y distribución de tamaño dependiendo del tamaño de las partículas. Tomado de DLS Based Analysis Service <https://www.creative-proteomics.com/support/dls-based-analysis-service.htm>

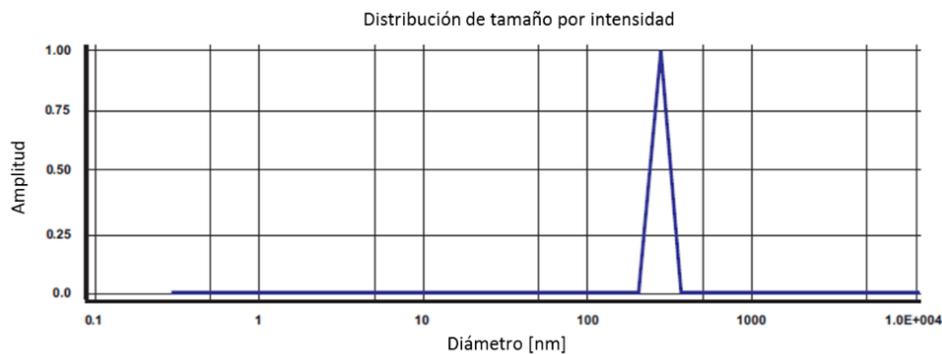


Figura 36. Ejemplo gráfico de distribución de tamaño a partir de función de correlación. Adaptado de Manual Zetasizer-Malvern

Aunque la distribución de tamaño fundamental generada por DLS es una distribución de intensidad, esto se puede convertir, usando la teoría Mie, en una distribución de volumen. Esta

distribución de volumen a su vez, también se puede convertir a una distribución de número. Sin embargo, las distribuciones de número son de uso limitado, debido a posibles pequeños errores en la recopilación de datos para la función de correlación que finalmente conducirá a grandes errores en la distribución por número.

1.8.3.5 Distribución por intensidad, volumen o número. Una forma muy simple y de ejemplo para describir la diferencia entre las distribuciones en intensidad, volumen y número es considerar una muestra que contiene solo dos tamaños de partículas (5 nm y 50 nm) pero con el mismo número de partículas de cada tamaño.

El primer gráfico de la figura 37 muestra el resultado como una distribución numérica. Como se esperaba, los dos picos son del mismo tamaño (1:1) ya que hay un número igual de partículas en cada tamaño. El segundo gráfico muestra el resultado de la distribución del volumen. El área del pico para las partículas de 50nm es 1000 veces mayor que el pico para las 5nm (1: 1000 proporción). Esto se debe a que el volumen de una partícula de 50nm es 1000 veces más grande que el de una partícula de 5nm (el volumen de una esfera es igual a $\frac{4}{3} (r)^3$). El tercer gráfico muestra el resultado de una distribución de intensidad. El área del pico para las partículas de 50nm es ahora 1 000 000 veces más grande el pico para los 5nm (Relación 1: 1000000). Esto se debe a que las partículas grandes dispersan mucha más luz que partículas pequeñas (la intensidad de dispersión de una partícula es proporcional a su diámetro a la seis - (de la aproximación de Rayleigh) («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.).

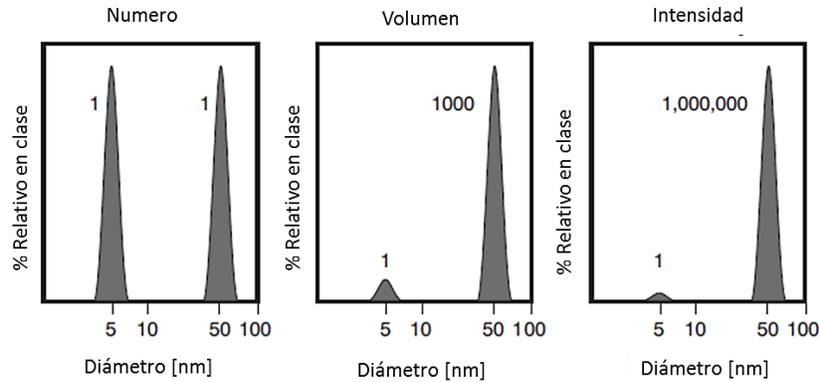


Figura 37. Resultado de tipo de distribución para muestra de 50 nm y 5 nm con igual número de partículas en ambos tamaños. Adaptado de Manual Zetasizer-Malvern

2 Metodología y Desarrollo Experimental

De acuerdo a lo descrito en el capítulo 1 relacionado con los efectos que tiene la salinidad sobre la integridad del polímero, en el presente estudio se desarrolló una evaluación de la estabilidad química de polímeros HPAM, simulando las reacciones de hidrolización del polímero a partir diferentes de muestras de polímero de diferentes grados de hidrólisis inicial y condiciones de salinidad, abordando características macroscópicas, a partir de resultados del comportamiento reológico y viscosimetría, y un análisis de los mecanismos de asociación e interacciones microscópicas establecidos a través de mediciones de distribución de tamaño de partícula aparente y difusión, producto de la aplicación de técnicas analíticas.

Debido a la importancia del conocimiento de la estructura química, inicialmente se llevó a cabo la caracterización básica de los polímeros seleccionados de forma convencional y a través de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), cuyas metodologías y equipos se presentan en el anexo A y anexo B.

Con base en el desarrollo teórico, y la explicación del tipo de degradación química a abordar, se establecieron condiciones de experimentación específicas para garantizar que los resultados encontrados obedecieran a la evaluación de la relación de salinidad y grado de hidrólisis sobre la viscosidad de la solución como variable objetivo.

2.1 Materiales

2.1.1 Polímeros. Teniendo en cuenta que los polímeros más usados como agentes de control de movilidad en aplicaciones EOR han sido las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, se seleccionaron tres polímeros comerciales, cuyas características (presentadas en la etiqueta del producto) se muestran en la tabla 3. Los polímeros fueron adquiridos en estado sólido y consiste en copolímeros de varias proporciones de ácido acrílico y acrilamida.

Tabla 3.

Resumen ficha técnica de productos poliméricos estudiados

Denominación en el estudio	Humedad [%]	Hidrólisis [%]	Peso molecular [MDa]
P-1	15 max	28	6,2-7
P-2	15 max	44	5,7-7
P-3	15%max	8	4,2-4,8

Para poder variar la condición de hidrólisis en el estudio sin necesidad de recurrir a la hidrolización partiendo de una única muestra por temperatura o cambio del pH de la solución, los polímeros utilizados corresponden a escenarios de diferente grado de hidrólisis inicial, pero de la

misma naturaleza química. Para efectos prácticos, durante el desarrollo de la investigación estos se denominarán P-1, P-2 y P-3 como se muestra en la tabla 3. Cada uno de estos polímeros inicialmente fue caracterizado convencionalmente y con RMN, para corroborar la calidad del material entregado y conocer concretamente las propiedades iniciales de los mismos antes de su evaluación reológica y de estabilidad.

En lo que respecta a las condiciones de salinidad a evaluar, se prepararon soluciones de polímero en salmueras sintéticas a diferente concentración, discriminándolas en tipo de catión y una combinación de estas. La composición y concentración de las salmueras que se usaron como medio disolvente de los polímeros se resumen más adelante, en las condiciones de operación.

2.1.2 Caracterización de Polímeros. La caracterización de HPAM no es una práctica estandarizada, sin embargo, es ineludible que se tenga en cuenta durante estudios y procesos de evaluación en laboratorio. El material polimérico, en últimas, se convierte en la materia prima del proceso y por ello resulta de gran importancia el conocimiento de sus propiedades físicas y condiciones iniciales para predecir sus posibles aplicaciones y su rendimiento bajo condiciones de yacimiento.

La caracterización de los polímeros seleccionados se realizó de dos formas: a partir de técnicas convencionales (en laboratorio) y usando RMN de alto y bajo campo. Es importante mencionar que la metodología de caracterización con RMN fue previamente validada y aplicada a un número importante de muestras comerciales de HPAM que confirmaron su precisión y confiabilidad (Martínez & Aguillón, 2017). En efecto, el resultado de la validación y consolidación de la metodología cuenta con publicaciones nacionales y la participación de expertos en RMN en el proceso de desarrollo, considerándose una técnica práctica y novedosa, con la particularidad de

ofrecer resultados mucho más fiables a través de experimentación no destructiva (Martínez & Aguillón, 2017).

El procedimiento seguido para la determinación de cada propiedad, así como las condiciones de medición y los equipos usados se presentan en el Anexo A y Anexo B. La comparación de los resultados obtenidos por ambos enfoques se resume y presentan en el capítulo 2.

2.2 Equipos y condiciones experimentales

2.2.1 Condición de salinidad. Teniendo en cuenta que el objetivo del presente estudio está direccionada a la evaluación de la estabilidad química de HPAM, tres polímeros de diferente grado de hidrólisis fueron seleccionados para establecer dicha propiedad en el estudio como se explicó antes. En cuanto a la condición de salinidad, esta se discriminó por tipo de sal, representando los iones monovalentes y divalentes y un último caso como una combinación de ambos. Cloruro de sodio y cloruro de calcio fueron las sales seleccionadas para aportar condiciones de salinidad de prevalencia monovalente y divalente, respectivamente. El tipo de sal y sus correspondientes valores de concentración para representar el agua de formación se presentan en la tabla 4.

Siete salmueras sintéticas fueron preparadas a las concentraciones mostradas en la tabla 4, usando como diluyente agua desionizada. Posteriormente, cada muestra de polímero fue preparada en cada una de las 7 salmueras a una concentración de 2000 ppm, para un total de 21 puntos experimentales.

Tabla 4.

Salmueras sintéticas para preparación de soluciones poliméricas simulando condición de salinidad.

Salmuera	Tipo de Sal	Concentración sal [ppm]	Concentración por catión [ppm]
1	NaCl	2000	
2		7000	
3		15000	
4	CaCl ₂	500	
5		1800	
6	NaCl+CaCl ₂	2000	Ca ²⁺ =500
7		2000	Ca ²⁺ =200

Teniendo en cuenta que la viscosidad de las soluciones de HPAM es función de la concentración de polímero, la estructura química, la temperatura, el peso molecular y las interacciones con el disolvente, fue necesario establecer ciertas condiciones (tabla 5) como constantes para garantizar que el estudio se centrara concretamente en el efecto del grado de hidrólisis y la salinidad sobre el rendimiento reológico y de estabilidad del polímero. De esta forma, la naturaleza química de las muestras de polímeros comerciales seleccionados fue la misma, tratándose de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, sin presencia de grupos sulfonados con un peso molecular alrededor de 5-8 MDa. En la tabla 5 se resumen las condiciones de evaluación.

2.2.2 Preparación de soluciones de polímero. Todas las soluciones poliméricas fueron preparadas siguiendo la práctica recomendada API-RP63. Las soluciones se prepararon en volúmenes de 500 ml tomando como diluyente las salmueras sintéticas a las concentraciones de la

tabla 4. Los puntos experimentales de baja de salinidad requirieron 12 horas de agitación, mientras que las condiciones de media y alta salinidad se agitaron solo por 8 horas, exhibiendo una correcta hidratación del polímero y su total solubilidad. A excepción de un punto experimental, que luego será analizado en detalle, todas las soluciones homogenizaron correctamente, sin presentar problemas de ojos de pescado. Cada solución polimérica fue almacenada en frascos de vidrio.

Se estudió la posibilidad de preparar cada punto experimental partiendo de una solución madre de cada polímero a 5000 ppm en agua desionizada y diluyendo con la respectiva salmuera a la condición de salinidad preestablecida (tabla 3); sin embargo, las viscosidades alcanzadas fueron sobreestimadas, ya que el polímero no tenía el contacto directo con la salmuera durante su preparación lo que le permitía mantener su viscosidad y presentar un mejor comportamiento. Debido a esto, con la premisa de simular las condiciones adversas a las que un polímero puede ser expuesto al entrar en yacimiento, y teniendo en cuenta que en aplicaciones de campo el polímero suele prepararse en aguas de media a baja calidad, se optó por la preparación de cada punto experimental directamente en su respectiva salmuera sintética a la concentración de estudio.

De las numerosas aplicaciones de la técnica de inyección de polímeros, se han reportado concentraciones de polímeros usadas, en el rango de 500 a 2500 ppm (Lopes & Silveira, 2014).

Para el presente estudio, una concentración de polímero de 2000 ppm fue seleccionada como un parámetro constante en todo el proceso de experimentación.

En la tabla 6 se resumen las cantidades de polímero y salmuera de preparación para cada punto experimental teniendo en cuenta un valor promedio de humedad determinado a partir de la caracterización convencional y con RMN, y un volumen total de solución de 500 ml a una concentración de 2000 ppm. Estos cálculos se basan en balance de masa.

Tabla 5.

Condiciones constantes para la evaluación del efecto de la salinidad.

Parámetro/Condición de estudio	Valor
Concentración de polímero [ppm]	2000
Composición de polímeros	Copolímeros de acrilamida y acrilato.
Temperatura de evaluación [°C]	25
Peso molecular promedio [MDa]	5-8

Tabla 6.

Cantidades de polímero sólido y salmuera de preparación (500 ml de solución)

Polímero	%Humedad	Cantidad de polímero[g]	Masa polímero teniendo en cuenta humedad [g]	Cantidad de salmuera [g]
P-1	6.4	1	1.0683	498.9316
P-2	6.5	1	1.0683	498.9316
P-3	6.4	1	1.0695	498.9304

2.2.3 Medición de viscosidad

2.2.3.1 Curvas de flujo: Modelo de ley de potencia. De forma general, los fluidos pueden clasificarse como newtonianos o no newtonianos de acuerdo al comportamiento entre el esfuerzo cortante y la tasa de cizallamiento («API RP 63 - Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations | Engineering360», s. f.-a). En el caso de los fluidos newtonianos esta relación es lineal, y la constante de proporcionalidad corresponde a la viscosidad newtoniana, absoluto o viscosidad dinámica y el estudio de este tipo de fluidos se hace a través de la mecánica de fluidos.

Cualquier material que no obedece la ley de Newton de la viscosidad puede ser clasificado como no newtoniano (Burrell, Dunlop, & Separovic, 2010). Materiales de este tipo (por ejemplo, las soluciones poliméricas), se caracterizan habitualmente por una función de viscosidad dependiente de la cizalladura. Para estos materiales, la viscosidad aparente a una tasa de corte dada es:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde, $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte, η la viscosidad aparente y τ el esfuerzo de corte.

El término “aparente” es usado para la viscosidad porque ésta solo puede ser reportada o expresada a una tasa de corte específica (Velasquez, s. f.). Una de las clasificaciones de los fluidos no newtonianos, son los fluidos pseudoplásticos (*shear-thinning*), en los que la viscosidad aparente disminuye a medida que la tasa de cizalla es aumentada. Este es el comportamiento más común exhibido por las soluciones poliméricas y puede ocurrir por diferentes razones, por ejemplo, polímeros pueden alinearse con el campo de flujo, los enlaces de las moléculas de los solventes pueden ser removidos o las partículas agregadas pueden precipitar (Lee, Kim, Huh, & Pope, 2009).

Existe una amplia gama de investigaciones que se han realizado hasta el momento, relacionadas con la determinación del comportamiento reológico de las soluciones de HPAM (Burrell et al., 2010) (Samanta et al., 2010) (Lopes & Silveira, 2014). Lopes et al. (2014) y Samanta et al. (2010) estudiaron el comportamiento de soluciones de HPAM para diferentes condiciones de salinidad, destacando el comportamiento de un fluido adelgazante “*shear thinning*” en un rango de aproximadamente 10-1000 seg^{-1} . El modelo comúnmente usado para representar el comportamiento de soluciones de HPAM ha sido el de ley de potencia o también conocido como el modelo de Ostwald-de Waele, usado para describir muchas soluciones pseudoplásticas (*shear-thinning*) o dilatantes (*shear-thickening*). Este modelo se representa a través de la ecuación 14 («API

RP 63 - Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations | Engineering360», s. f.-b).

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde

τ = esfuerzo de corte, mPa

K = Índice de consistencia, mPa.s

$\dot{\gamma}$ = tasa de corte, 1/s

n = índice de comportamiento de flujo, adimensional

Dado que la viscosidad es el esfuerzo cortante dividido por la velocidad de corte, la viscosidad aparente del fluido ley de potencia viene dada por:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde η es la viscosidad aparente en mPa.s o cp.

Para determinar los parámetros de la ley de potencia, K y n , se aplica la ecuación en forma logarítmica:

$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 16}$$

Por lo tanto, un gráfico de la viscosidad frente a la velocidad de corte en un sistema log-log desarrolla un comportamiento lineal, donde $(n - 1)$ corresponde la pendiente de la línea recta y K , la intersección a una velocidad de cizallamiento de un 1 s^{-1} de acuerdo al modelo de potencia como se muestra en la figura 38. Para fluidos pseudoplástico, n es < 1 ; para fluidos dilatantes, $n > 1$. Las soluciones asumen un carácter de tipo newtoniano a medida que n se acerca unidad. Para fluidos altamente pseudoplásticos o diluyentes de corte, n es considerablemente menor que 1 (0,4-0,7) (Moreno & Lampion, 2009).

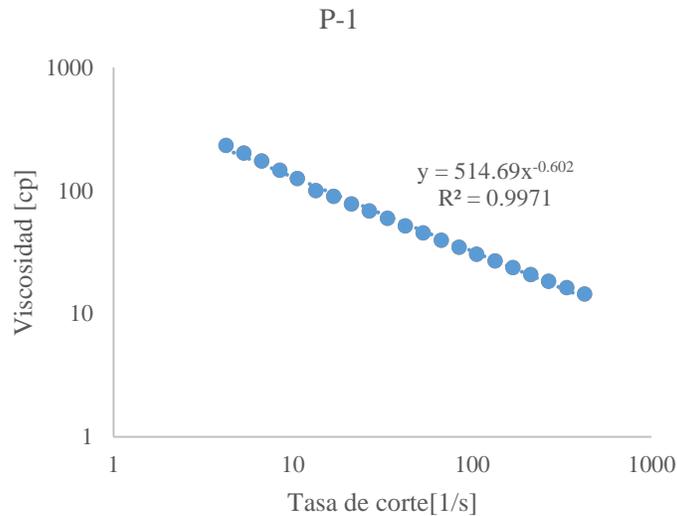


Figura 38. Gráfica log-log de viscosidad contra tasa de corte (cizallamiento). Modelo de ley de potencia aplicado a la tendencia.

Medición de curvas de flujo de estado estable, con geometría cilindros concéntricos doble *gap*, a temperatura ambiente, y sin presión se llevaron a cabo en el reómetro Antoon Paar MCR 702 (figura 39), con un rango de tasas de cizallamiento de 1-1000 s^{-1} , en el cual se evidenció comportamiento pseudoplástico típico para soluciones de HPAM. Muestras de solo 8 ml fueron necesarias para cada medición. El tiempo de cada corrida (20 minutos) se estableció de acuerdo con parámetros operacionales del equipo y el número de puntos en el rango de tasas de corte seleccionado.

Rutinas de chequeo para verificar el buen funcionamiento del equipo se tuvo en cuenta previo a cada medición. Las mediciones se llevaron a cabo en conjuntos por tipo de polímero evitando posibles contaminaciones, y partiendo de soluciones de menor salinidad a mayor salinidad.



Figura 39. Reómetro Antoon Parr MCR 702

El modo de uso de los equipos aquí mencionados, y otras características operacionales en detalle se encuentran en la práctica recomendada API-RP-63.

En el capítulo 3, se presenta el modelo de ley de potencia ajustado para cada grupo de datos experimentales, obtenidos de la medición en el equipo Anton Parr, así como, los parámetros n y K determinados por regresión lineal para cada punto experimental analizado.

Efecto de salinidad. El comportamiento reológico de una solución polimérica es muy importante para su aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos. En el presente trabajo, el efecto de sales inorgánicas en las propiedades reológicas de soluciones de HPAM fue investigado sistemáticamente a partir de experimentos de flujo estable y viscosimetría a diferentes concentraciones de sal y combinación de ellas como se estableció en tabla 4.

La particularidad del presente estudio se centró en la evaluación individual por tipo sal, discriminando las mismas en catión monovalente y divalente para una primera fase de evaluación, por lo que soluciones poliméricas en salmueras a base de un solo tipo de sal fueron preparadas variando solo su concentración. Seguido de esto, salmueras compuestas por los dos tipos de sales

evaluadas previamente, fueron mezcladas en diferentes proporciones para analizar esta condición sobre la viscosidad aparente desarrollada para cada polímero de acuerdo con su condición de hidrólisis. Bajo este esquema, se evaluó el efecto del tipo de sal, valencia y concentración de catión, y fuerza iónica para diferentes grados de hidrólisis (polímeros seleccionados).

Para analizar cuantitativamente el efecto de la salinidad en el comportamiento reológico de los polímeros, curvas de flujo en el rango $1-1000 \text{ s}^{-1}$ s fueron medidas en el equipo Anton Parr, para cada uno de los puntos experimentales mencionado. A partir de las curvas de flujo, y el ajuste de los puntos al modelo de ley de potencia, los parámetros reológicos fueron determinados y analizados para evaluar el rendimiento de cada polímero de acuerdo con su condición de hidrólisis.

Las curvas de flujo para cada caso contemplado, así como su análisis en profundidad se presentan en el capítulo 3.

2.2.3.2 Análisis viscosimétrico. Es bien conocido que el tamaño hidrodinámico de las moléculas de polímero está estrechamente relacionado con su comportamiento en solución, y de acuerdo a la teoría de polímeros en solución, la viscosidad intrínseca puede reflejar las variaciones en el tamaño hidrodinámico y la conformación molecular del polímero (Fernández, s. f.).

Como se mencionó antes, la viscosidad es la propiedad más importante de los sistemas de HPAM para aplicaciones EOR. Esta depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. En el presente estudio, el peso molecular y la estructura química fueron constantes para los polímeros seleccionados, mientras que las interacciones con el disolvente (salmueras) fueron impuestas por la condición de hidrólisis y las variaciones en salinidad.

Las propiedades reológicas en solución usualmente son evaluadas para obtener información acerca del tamaño, forma y el comportamiento de las moléculas en solución, ya que todas las

propiedades macroscópicas y/o físicas son una respuesta natural de lo que sucede a nivel molecular. La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente (Fernández, s. f.). Es una forma indirecta de estimar el tamaño hidrodinámico y los mecanismos de asociación de las moléculas de polímero de acuerdo con el ambiente en solución.

Para el presente estudio, la concentración de polímero en solución fue de 2000 ppm, correspondiente a un régimen semidiluido donde la capacidad viscosificante es el resultado del aporte de las macromoléculas por sí mismas de forma independiente, y de la interacción entre estas debido a su abundancia en el volumen de fluido (Lopes & Silveira, 2014) (Willhite, 2010).

Se prepararon soluciones muy diluidas de cada punto experimental (cada polímero en cada salmuera) para determinar un tamaño aparente de las moléculas en solución (intrínseco). En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos:

Viscosidad relativa

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde η_0 es la viscosidad del disolvente puro y η es la viscosidad de la solución de polímero que se quiere estudiar.

Viscosidad específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \text{Ecuación 18}$$

Viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Ecuación 19

Aun en soluciones muy diluidas las moléculas de polímero son capaces de desarrollar interacciones intermoleculares (Hu, Haruna, Gao, Nourafkan, & Wen, 2017). Las dos contribuciones a la viscosidad reducida son el movimiento de las moléculas aisladas en el disolvente y la interacción entre las moléculas del polímero y la solución. Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener las viscosidades inherente y reducida comúnmente conocidas como viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca tiene las unidades de masa/volumen y es una medida relativa del tamaño de una molécula en solución. Por ello, puede ser usada para correlacionar el volumen hidrodinámico y la capacidad de extensión de las moléculas de HPAM con la viscosidad de las soluciones.

El procedimiento más usual para determinar la viscosidad intrínseca consiste en calcular la viscosidad reducida para diferentes concentraciones de polímero y representar los datos en una gráfica como la figura 40. A partir de estos datos, se determina la recta de tendencia de los datos y entonces se calcula el valor de viscosidad intrínseca extrapolarando la recta a concentración cero. En el presente estudio, los valores de concentración de las soluciones diluidas estuvieron en el rango de 150 ppm a 1000 ppm. Para esto, se realizaron los cálculos correspondientes de volumen de solución madre (2000 ppm) y volumen de diluyente (salmuera) necesarios para alcanzar la concentración determinada. Cada solución diluida, se agitó magnéticamente durante al menos 30 minutos previo a la medición de la viscosidad en el equipo Brookfield.

La medida de viscosidad de soluciones diluidas para cada uno de los tres polímeros se llevó a cabo en un viscosímetro Brookfield con adaptador UL (figura 41) a una velocidad de corte de 6 rpm, temperatura ambiente controlada con un baño con control numérico digital y con un tiempo

de estabilización de medición de 10 minutos. Se usaron dos agujas diferentes abarcando un rango amplio de viscosidades. El rango de viscosidades para la aguja ULA-0 fue de 10-100 cp sin problemas de error instrumental, y para la aguja DIN-86 entre 1-1000 cp con factor de error de ± 6 cp. Una geometría de cilindros concéntricos fue aplicada, y las mediciones se hicieron por triplicado. Para cada medición se usó una muestra de aproximadamente 20 ml.

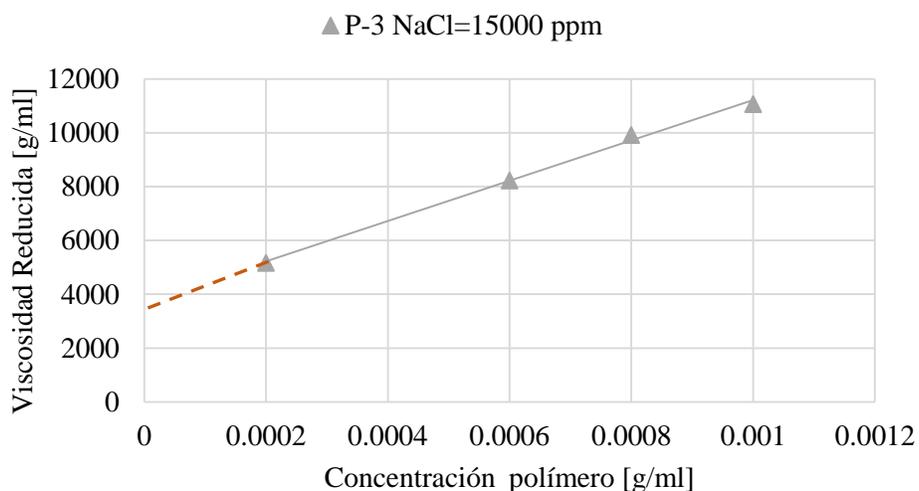


Figura 40. Determinación de la viscosidad intrínseca de solución poliméricas a partir de gráfico de viscosidad reducida contra concentración de polímero.



Figura 41. Viscosímetro Brookfield con adaptador UL

2.2.4 Técnicas complementarias. El apantallamiento de las cargas negativas a lo largo de la cadena principal del polímero provoca una reducción de las fuerzas de repulsión entre las mismas, y por tanto una reducción de la extensión de la molécula. La pérdida de volumen hidrodinámico producto del apantallamiento de cargas reduce la eficiencia del polímero como agente viscosificante. En función de lo anterior, se usaron técnicas analíticas complementarias para analizar la cinética estructura- propiedad de las HPAM en ambientes de alta salinidad, y profundizar en las interacciones microscópicas resultantes, así como los mecanismos de asociación detrás de los incipientes problemas de solubilidad y excesivas pérdidas de viscosidad.

La dispersión dinámica de luz (DLS) fue utilizada para analizar la distribución de tamaño de partícula y radio hidrodinámico a partir de perfiles de distribución de tamaño por intensidad y la correlación de dichas mediciones con el movimiento browniano de las partículas en el seno del fluido. Finalmente, algunas mediciones de $^1\text{H-DOSY}$ fueron hechas con el fin de comparar los valores de difusión molecular calculados con DLS, sin obtener resultados contundentes.

2.2.4.1 Distribución de tamaño y radio hidrodinámico. El tamaño (diámetro hidrodinámico) y distribución de tamaño de las moléculas de HPAM, fue determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) con el equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZS90, de fuente de luz láser roja con una longitud de onda de 633 nm. Este equipo cuenta con módulo para determinación de tamaño de partícula y potencial z con una arreglo óptico prealineado a 90° y con una posición medición programable, más un control muy preciso de la temperatura que permite obtener mediciones reproducibles, repetibles y precisas («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.). El equipo además cuenta con una interfaz sencilla, de tal forma que una mínima interacción del usuario es necesaria para alcanzar excelentes resultados y tiene una capacidad de detección operativa de tamaño de partículas entre 0.3 nm y 5000 nm.

El procedimiento para la determinación del tamaño de partícula por análisis dinámico de luz dispersa (DLS), consiste en el monitoreo de las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada cuando pasa a través de la muestra de polímero, con lo cual es posible determinar la velocidad de difusión debido al movimiento Browniano (coeficiente de difusión) y posteriormente la cuantificación del tamaño de partícula por medio de la ecuación de Stokes-Einstein. Este ensayo se realizó bajo los mismos procedimientos descritos en el estándar internacional ISO 22412 para análisis de tamaño de partícula por *Dynamic Light Scattering (DLS)*.

Previo a las mediciones de las muestras de interés, se analizó una muestra estándar de poliestireno con una distribución monomodal a 100 nm.

Para el análisis de los datos se usó un software libre de la compañía Malvern. Las funciones de correlación fueron examinadas, destacando que todas tuvieran un intercepto entre 0,7-1 garantizando una buena medición («Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología», s. f.). La polidispersidad de los polímeros en solución también fue analizado, destacando que a medida que, aumentada la concentración de sal, la distribución de tamaño se corría hacia tamaños menores indicando una posible conformación más constructiva y preferencial a un solo tamaño.

La forma en la que se prepararon las muestras, previo a las mediciones, así como algunas condiciones operacionales para obtener resultados representativos se presentan en el Anexo C.

Evaluación del efecto de la salinidad. La evaluación del efecto de las sales sobre las dimensiones moleculares se estableció a través de los perfiles de distribución de tamaño de partícula por intensidad, y en algunos casos por volumen. Al igual que la evaluación reológica, se discriminó el efecto de la sal por prevalencia de cationes monovalentes y divalentes. A partir del análisis de la dinámica molecular detrás de cada comportamiento, teniendo en cuenta tipo de sal y condición de

hidrólisis del polímero, se pudo llegar a importantes conclusiones que permitieron establecer una relación indiscutible de la estructura del polímero y las propiedades que le confiere a la solución.

2.2.4.2 Coeficientes de difusión DOSY. A partir de la técnica ^1H DOSY, se adquirieron espectros en 2D de algunos puntos experimentales, en los que se puede destacar el desplazamiento químico en el x y el coeficiente de difusión en el eje y. Al igual que la técnica de DLS, el equipo de RMN de alto campo aprovecha las características del movimiento Browniano de las partículas en el fluido, codificando el movimiento de estas a través de un gradiente pulsado.

El análisis de los espectros DOSY fue hecho en el software TopSpin 3.0 de la compañía Bruker con licencia académica. Se detectaron las señales de acuerdo con el desplazamiento químico, teniendo en cuenta que este tipo de espectro fue desarrollado a partir de la secuencia de gradiente de pulso 1D para protón.

Preparación de la muestra y condiciones de operación. Debido a la disponibilidad del equipo, y algunos problemas técnicos del mismo, no se pudo analizar todos los puntos experimentales contemplados a partir de esta técnica. Sin embargo, se seleccionaron las condiciones más relevantes de acuerdo con los resultados convencionales con el fin de darle objetividad y uso directo en el análisis a nivel molecular. Las soluciones poliméricas seleccionadas, fueron analizadas a la concentración de 2000 ppm. Las muestras fueron transferidas a tubos RMN de 5 mm, con capilar de agua deuterada para asegurar el “Lock” del equipo y tener dicha señal como referencia.

Los espectros del experimento ^1H -DOSY, para cada una de las muestras de polímero, se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER AVANCE III de 400 MHz (figura 42), equipado con una sonda multinuclear directa de banda ancha de 5mm BBO 1H/X/D NMR con gradiente z capaz de generar una fuerza de gradiente de 60 G/cm. Para la medida de la difusión se utilizó la secuencia

de pulsos ledbpgp2S (LED with bipolar gradient pulse pair, 2 spoil gradient) a una temperatura de 25°C. La adquisición de los espectros se llevó a cabo mediante la aplicación TopSpin™ 3.0.



Figura 42. Espectrómetro de alto campo BRUKER AVANCE III de 400 MHz usado para análisis DOSY

Evaluación del efecto de la salinidad. Se realizó un seguimiento a los cambios en los perfiles DOSY de acuerdo con la concentración y tipo de sal, destacando señales alineadas solo al desplazamiento químico correspondiente al agua (4.71 ppm) con variaciones en el coeficiente de difusión (eje y) como se muestra en la figura 43.

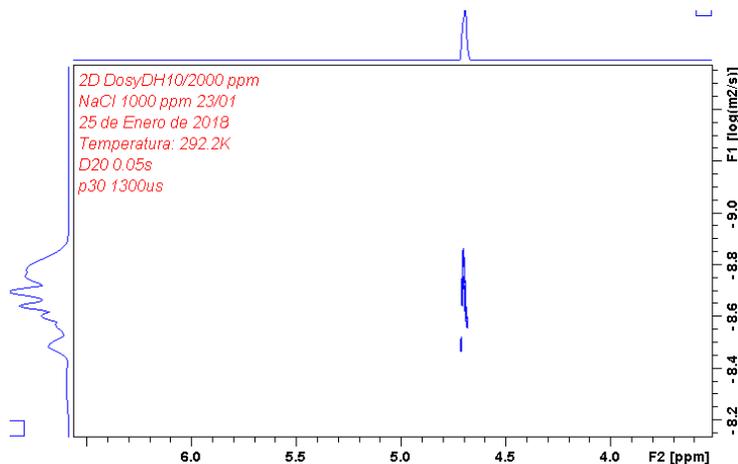


Figura 43. Espectro DOSY para polímero P-1 a 1000 ppm de NaCl.

Los espectros DOSY obtenidos de las muestras analizadas, así como los cálculos de difusión se presentan en el capítulo 3.

3 Análisis de resultados

3.1 Caracterización de HPAM

Cómo se mencionó en el capítulo 2, la caracterización de los polímeros estudiados se llevó a cabo previo al proceso de evaluación principal con el fin de corroborar la calidad del material entregado, y conocer con mayor precisión el grado de hidrólisis como variable fundamental para el presente estudio de estabilidad química.

En la tabla 7 se presentan los resultados para cada propiedad calculados a partir de técnicas convencionales y usando RMN, de acuerdo con los procedimientos explicados en el capítulo 2. Como se puede observar la diferencia entre los valores calculados para cada propiedad de forma convencional con aquellos obtenidos a través del uso de RMN fue menor al 7% para todos los polímeros (exceptuando el P-3), lo que permitió inferir un buen ajuste de las técnicas de RMN seleccionadas, teniendo como referencia los valores convencionales.

Es importante destacar que, de los resultados obtenidos, se considera que la valoración con RMN es más fiable y precisa por el principio de funcionamiento y porque dicho protocolo no requirió la alteración de la muestra por exposición a condiciones poco favorables para su integridad estructural. Adicionalmente, la RMN es una técnica que aprovecha propiedades intrínsecas de los

núcleos de análisis que hacen parte de las estructuras moleculares de las HPAM, por lo que la información es imparcial.

Tabla 7.

Resultados caracterización básica de muestras de polímero estudiados

	Polímero	Técnicas Convencionales	RMN	Porcentaje de error [%]
Grado de hidrólisis [%]	P-1	10.16	10.94	7.67
	P-2	34.64	35.62	2.84
	P-3	51.31	52.29	1.91
Porcentaje de Humedad [%]	P-1	6.07	6.43	5.93
	P-2	6.11	6.48	6.05
	P-3	6.41	7.14	11.38

En función de los resultados, para efectos posteriores durante los procedimientos de preparación de soluciones poliméricas a la concentración de estudio y el valor de hidrólisis para la evaluación de la estabilidad química del polímero, se tomó el valor promedio entre ambos enfoques para cada propiedad y cada polímero según la tabla 7.

3.2 Análisis comportamiento reológico

A través de pruebas experimentales convencionales, se analizó en detalle el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas para los escenarios de salinidad discutidos en el capítulo 2. Se obtuvo curvas de flujo de estado estable para cada punto experimental en el reómetro Anton Parr. Conforme el comportamiento de la viscosidad aparente de la solución respecto a la tasa de corte, los datos experimentales fueron ajustados al modelo de ley de potencia, común para predecir comportamientos típicamente pseudoplásticos (Gao, 2014).

Con el fin de analizar las pérdidas de viscosidad debido a las condiciones de salinidad y el grado de hidrólisis, usando el modelo de ley de potencia ajustado a cada caso, se calculó el valor de viscosidad aparente a una tasa de corte de $7,34 \text{ s}^{-1}$ y se comparó respecto a un caso inicial o de referencia (Polímeros en agua desionizada). Adicional, se analizó el comportamiento de los parámetros reológicos n y K con el aumento de la concentración de sal.

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas experimentales llevadas a cabo con el fin de comprender en gran medida el comportamiento reológico y los cambios en las propiedades en solución debido a la presencia de sales.

3.2.1 Curvas de flujo: soluciones blanco. Para poder tener un punto de referencia a partir del cual se pudiera cuantificar la disminución de la viscosidad, y en general, analizar los cambios en el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas bajo diferentes niveles de salinidad y grado de hidrólisis, se prepararon soluciones de los tres polímeros seleccionados a 2000 ppm en agua desionizada. Gracias a la calidad de dicho solvente y teniendo en cuenta la naturaleza de las HPAM, la capacidad viscosificante en estos casos es máxima para cada polímero, pues pueden alcanzar la máxima extensión de las cadenas y de esta forma aportar un gran volumen hidrodinámico que se traduce en una alta viscosidad. En la figura 44, se presentan las curvas de flujo (medidas en el equipo Anton Parr) de los tres polímeros en agua desionizada que se establecieron como blancos para el resto del estudio.

Como se explicó en capítulo 1, las HPAM son macromoléculas de gran extensión y peso molecular, que además tienen características de polielectrolitos. Al trabajar con polímeros de aproximadamente el mismo peso molecular y la misma estructura química, la capacidad viscosificante de los mismos es fuertemente dependiente de su condición de hidrólisis, es decir, de

la cantidad de cargas negativas en la cadena principal del polímero, así como de las condiciones del ambiente y las interacciones que pueda desarrollar con el mismo.

Desde el punto de vista molecular, cuando la HPAM es disuelta en agua de buena calidad, la repulsión electrostática entre los grupos COO^- provoca que la estructura permanezca extendida. Esta característica, hace que las cadenas moleculares tengan un mayor volumen hidrodinámico, y consecuentemente aumenten la viscosidad de la solución de polímero (Samanta et al., 2010). En este sentido, un polímero con mayor grado de hidrólisis, teóricamente, implica una cantidad mayor de grupos aniónicos en la molécula, con un aumento del volumen hidrodinámico (mayor extensión). De esta forma, como se puede observar en la figura 44, a mayor grado de hidrólisis mayor fue la viscosidad de la solución polimérica.

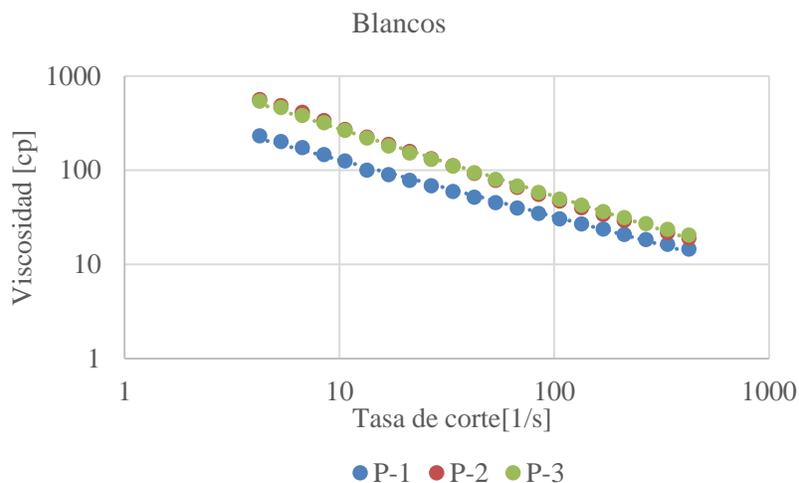


Figura 44. Curvas de flujo para polímeros en agua desionizada (Blancos). P-1, grado de hidrólisis de 10%; P-2, grado de hidrólisis de 35%; P-3, grado de hidrólisis de 50%.

Una representación abstraída de la dinámica entre el grado de hidrólisis y la extensión de las moléculas es presentada en la figura 45.

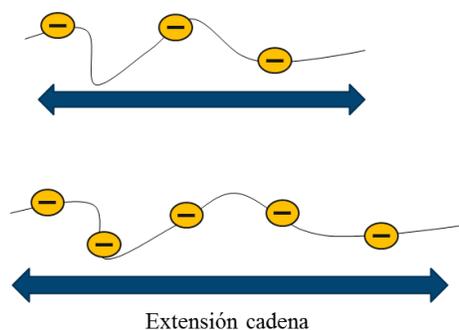


Figura 45. Representación efecto del grado de hidrólisis sobre la extensión de las cadenas del polímero.

Aunque para aplicaciones en campo es ineludible la hidrolización de las poliacrilamidas, ha sido reconocido que el principal mecanismo de degradación de las poliacrilamidas es precisamente su hidrólisis progresiva bajo condiciones de yacimiento (Sheng, 2010). En la mayoría de las aplicaciones EOR el grado de hidrólisis promedio es cercano al 25% (Melo et al., 2002). Zenali, Rabbii & Bahavarnd (2004) y Choi (2008) concluyeron que, a mayor grado de hidrólisis, mayor es la viscosidad de la solución hasta aproximadamente un valor alrededor de 30% a 40%, a partir del cual la viscosidad decrece. De acuerdo con Sheng (2011), esta reducción de la viscosidad para sistemas con grados de hidrólisis mayor a 40% es el resultado de una severa compresión y distorsión de las cadenas flexibles del polímero. Esta aseveración, se vio reflejada en el comportamiento reológico de la solución polimérica P-3 (figura 44), con grado de hidrólisis de aproximadamente 50%, donde la presencia de mayor cantidad de cargas negativas fue contraproducente, desarrollando una viscosidad en todo el rango de tasas de corte igual que la del sistema de grado de hidrólisis de 35% (P-2). Esto se debió a la pérdida de volumen hidrodinámico al presentarse una compresión de las moléculas de HPAM como respuesta a una inestabilidad intrínseca de carácter conformacional, que más adelante será analizada a partir de los resultados de perfiles de distribución de tamaño de partícula.

A partir de un preste, pero bien aterrizado análisis del comportamiento de las curvas de flujo para cada polímero mostradas en la figura 44, es posible valorar la influencia del grado de hidrólisis en la viscosidad de la solución. Para un grado de hidrólisis determinado, es decir para un polímero específico, la viscosidad de la solución disminuye con el aumento en la tasa de corte. Este comportamiento fue similar para todos los casos estudiados. Las curvas de flujo tienen un cambio más pronunciado de la pendiente ($n-1$) de la región de ley de potencia a medida que aumenta el grado de hidrólisis. Esta característica es un indicativo de una alta pseudoplasticidad, acompañada de altos valores de viscosidad.

En el rango tasas de corte bajas, las diferencias de viscosidad entre los polímeros fueron más notable, mientras que, a altas tasas de corte, se puede notar que las curvas de flujo de los tres polímeros convergen a un mismo rango de valores de viscosidad sin importar su condición de hidrólisis. Esto es una consecuencia del desenrollamiento y alineamiento de las cadenas del polímero cuando son expuestas a un flujo de corte altos (Nasr-El-Din, Hawkins, & Green, 1991).

De las curvas de flujo mostradas en la figura 44 y el ajuste de los puntos experimentales al modelo de ley de potencia, se obtuvo las expresiones matemáticas (tabla 8) para predecir el comportamiento de cada polímero, junto con los parámetros reológicos para cada caso.

De la tabla 8, se puede notar que el modelo de ley de potencia se ajustó con gran precisión al comportamiento de las soluciones poliméricas para cada caso ($R > 0.99$). Este buen ajuste, también ha sido presentado por otros investigadores como Silveira & Lopes (2014).

Con el fin de hacer un análisis cuantitativo específico, se consideró el valor de viscosidad aparente a una tasa de corte determinada a partir de las ecuaciones de la tabla 8 y de esta forma, se analizó la condición de estabilidad de cada polímero, expresada en términos de pérdida de la viscosidad respecto al blanco para los escenarios de salinidad estudiado en la siguiente sección del

presente capítulo. Teniendo en cuenta que las tasas de corte de importancia en aplicaciones de control de movilidad a profundidad de yacimiento están en el rango de $1-10 \text{ s}^{-1}$ y que los cambios más significativos en viscosidad entre los polímeros se presentaron en la zona de bajas tasas de corte, se seleccionó el valor de $7,34 \text{ s}^{-1}$ como la tasa de corte a la cual se determinó el valor de viscosidad aparente de todos los puntos experimentales, usando las ecuaciones del modelo de ley de potencia ajustadas para cada solución polimérica como se muestra en la tabla 9.

Tabla 8.

Ecuación del modelo de ley de potencia ajustado para cada solución polimérica (blanco) y los respectivos parámetros n y K .

Polímero	Grado de hidrólisis [%]	Ecuación	n	K [mPa.s]	R
P-1	10	$y = 514.69x^{-0.602}$	0.39	514.69	0.9971
P-2	34	$y = 16104.8x^{-0.749}$	0.25	1604.4	0.9982
P-3	50	$y = 1427.9x^{-0.715}$	0.28	1427.9	0.9981

Tabla 9.

Calculo viscosidad aparente (blanco) a $7,342 \text{ s}^{-1}$ a partir del modelo de ley de potencia

Polímero	Grado de hidrólisis [%]	Tasa de corte [1/s]	Viscosidad aparente [cp]
P-1	10	7.34	154.99
P-2	34	7.34	360.42
P-3	50	7.34	343.27

Como se puede observar, la elección de la velocidad de corte es un parámetro crítico en la evaluación, pero como se observa en la figura 44, y las posteriores curvas para los escenarios de salinidad, mediciones a altas velocidades de corte pueden ser engañosas y poco representativas

3.2.2 Efecto de salinidad en propiedades reológicas

3.2.2.1 Efecto de cationes monovalentes (NaCl). Para evaluar el efecto de los iones monovalentes, soluciones poliméricas a 2000 ppm fueron preparadas en las tres salmueras sintéticas de cloruro de sodio mostrados en la tabla 10 (salmuera 1,2 y 3), para cada polímero. Tres concentraciones de NaCl fueron planteadas, destacando que estas representan un nivel de salinidad bajo, medio y alto para evaluar condiciones favorables, un caso promedio y condiciones severas de salinidad, respectivamente. Es importante mencionar, que la variable adicional en el presente estudio de degradación química es el grado de hidrólisis. Este se establece para los diferentes escenarios de salinidad a través de los tres polímeros seleccionados, que de igual forma representan condiciones bajas, medias (en el rango de polímeros comerciales) y altas de esta propiedad, simulado una posible situación en la que el polímero ha aumentado su grado de hidrólisis debido a factores como temperatura o ambientes ácidos y/o básicos.

Tabla 10.

Escenarios de salinidad por NaCl (iones monovalentes)

Salmuera	Tipo de Sal	Concentración [ppm]
1		2000
2	NaCl	7000
3		15000

Las figuras 46 a figura 48 muestran los resultados de los experimentos de flujo estable para los tres polímeros en los tres niveles de salinidad de NaCl. Grosso modo, todas las curvas de flujo presentan una tendencia muy similar, en la que la viscosidad de las muestras disminuyó con el incremento en la tasa de corte, exhibiendo un comportamiento pseudoplástico. Adicional, cabe destacar que a diferencia de otros productos comerciales de la misma índole, y de características muy similares, los polímeros seleccionados presentan una capacidad viscosificante sobresaliente al promedio encontrado (Sheng, 2010).

Al igual que para las curvas de flujo preparadas en agua desionizada (blancos), a tasas de corte bajas los cambios en la viscosidad fueron más significativos, mientras que altas tasas las curvas de flujo convergieron a un mismo rango de viscosidades por las mismas razones expuestas antes. Fue evidente una pérdida de viscosidad conforme aumentó la concentración de sal, en todo el rango de tasas de corte evaluadas, aunque a ritmo más lento a un bajo grado de hidrólisis (P-1). Para un mismo nivel de salinidad, a partir de los atributos de las curvas de flujo, se puede deducir que un grado de hidrólisis más alto, implica una mayor viscosidad y por tanto un comportamiento preferencialmente más pseudoplástico. Sin embargo, de la figura 48, se puede observar que, a diferencia del nivel bajo y el nivel medio de salinidad, en este caso la curva de flujo del polímero P-3 estuvo por debajo de la del polímero P-2 en todo el rango de tasas de corte.

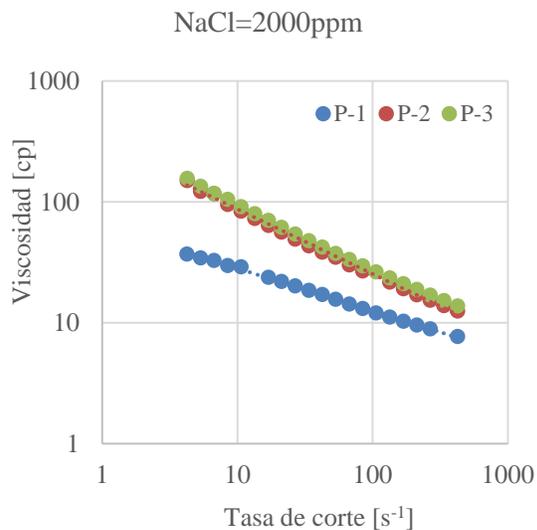


Figura 46. Curvas de flujo para los polímeros a 2000 ppm

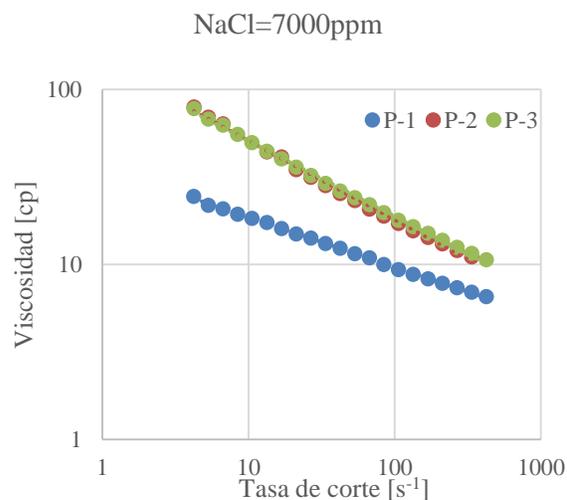


Figura 47. Curvas de flujo para los polímeros a 7000 ppm de NaCl

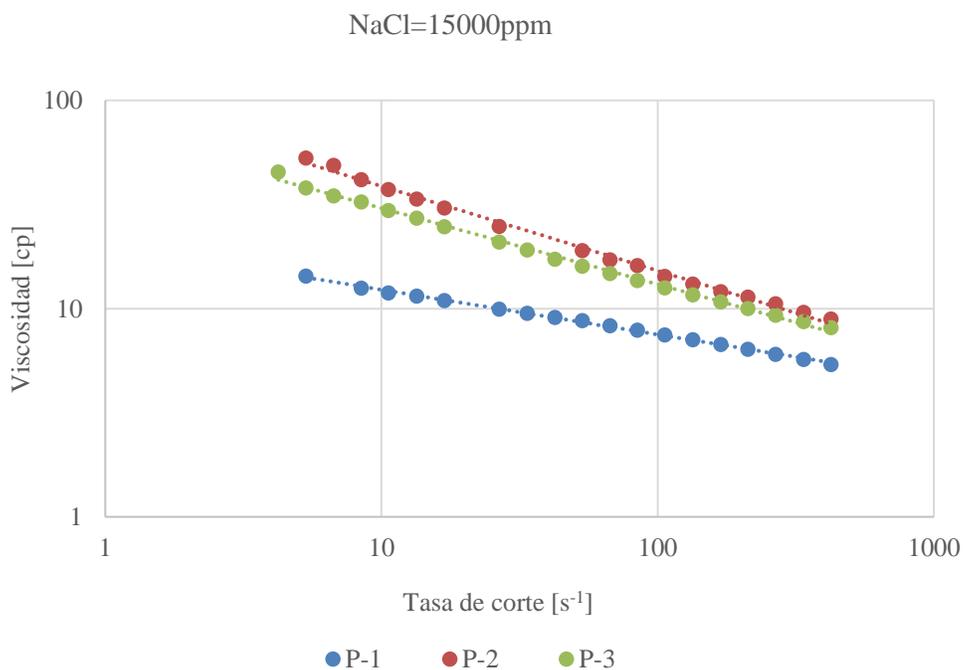


Figura 48. Curvas de flujo para los polímeros a 15000 ppm de NaCl

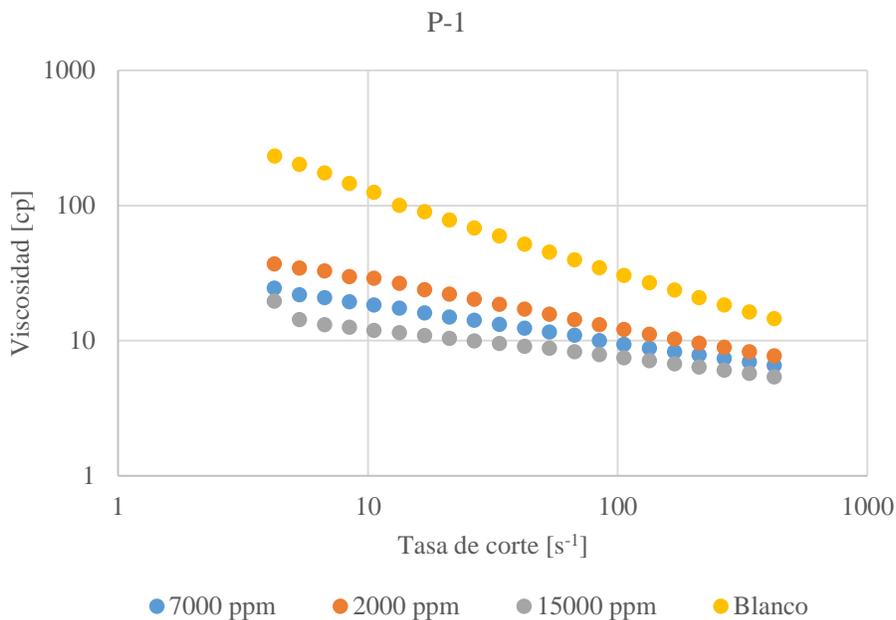


Figura 49. Comportamiento pseudoplástico del polímero P-1 para los tres niveles de salinidad por NaCl.

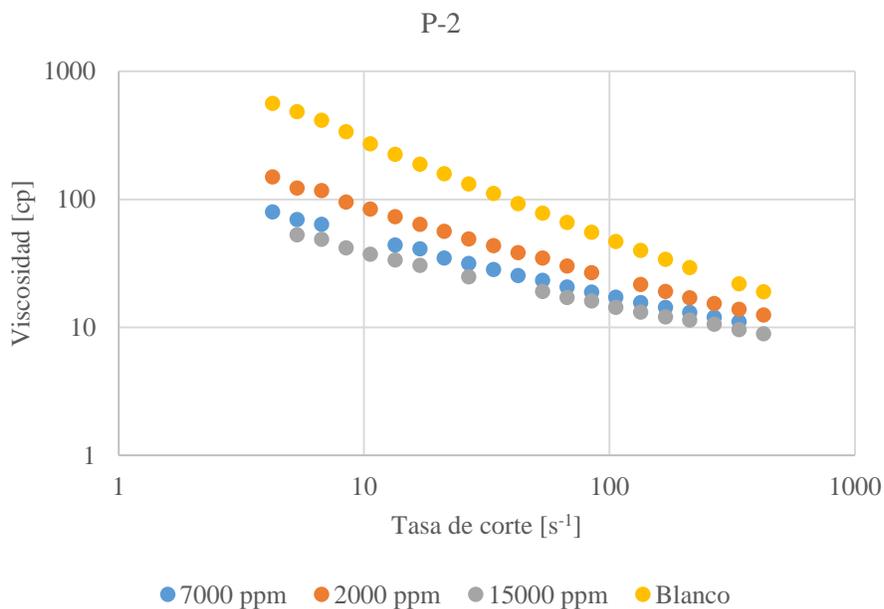


Figura 50. Comportamiento pseudoplástico del polímero P-2 para los tres niveles de salinidad por NaCl.

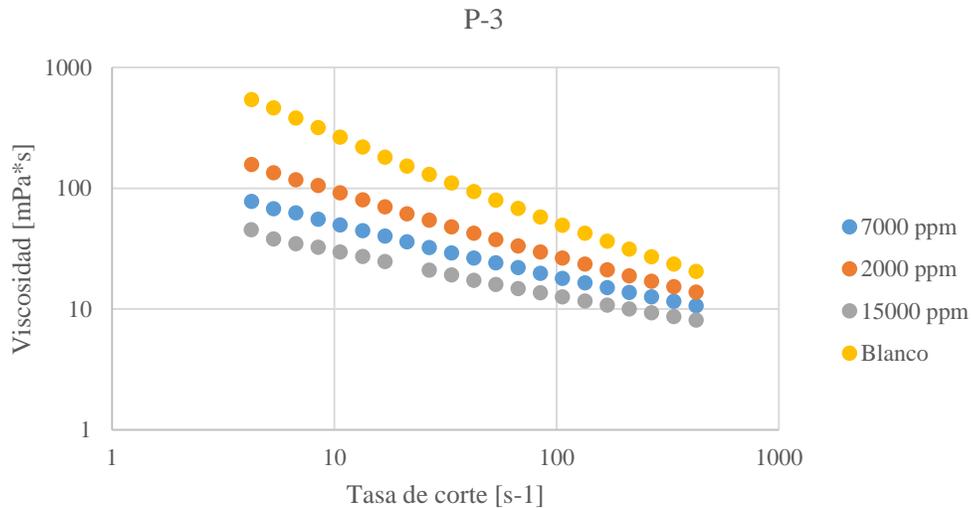


Figura 51. Comportamiento pseudoplástico del polímero P-2 para los tres niveles de salinidad por NaCl.

Haciendo el análisis por polímero, en las figuras 48-51, se puede observar que el gradiente o la pendiente de las curvas de flujo tienden a ser menor conforme aumenta la concentración de sal. Esto, por su puesto se traduce en una pérdida del comportamiento pseudoplástico y una disminución de la dependencia con la tasa de corte. Para este caso de análisis, es posible apreciar los cambios en la viscosidad aparente respecto al blanco de cada polímero. De las tres muestras de polímero, para el caso de menor grado de hidrólisis P-1 (figura 49), la diferencia entre los diferentes niveles de salinidad es menos significativa que para los polímeros de medio y alto grado de hidrólisis (figura 50 y 51, respectivamente). Esto se debe, a que en el caso del polímero de bajo nivel de hidrólisis la cantidad de cargas negativas en las cadenas del polímero es mínima, y por tanto la fuerza de repulsión entre las mismas no es suficiente para mantener o contrarrestar la disminución de la viscosidad debido presencia de sales.

Para realizar el análisis cuantitativo a partir de las curvas de flujo medidas, se calculó el valor de la viscosidad aparente a una tasa de $7,34 \text{ s}^{-1}$, usando el modelo de potencia desarrollado para

cada punto experimental. Las figuras 52 y 53 y la tabla 11, muestran los resultados de la viscosidad aparente calculada para cada polímero para los tres niveles de salinidad a una tasa de corte de $7,34 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 11.

Viscosidad aparente a $7,342 \text{ s}^{-1}$ para los tres polímeros bajo los tres niveles de concentración de NaCl.

Polímero	NaCl [ppm]	Viscosidad aparente @ 7.34 s^{-1}
P-1	2000	31.57
	7000	20.32
	15000	13.10
P-2	2000	102.76
	7000	58.91
	15000	39.87
P-3	2000	110.56
	7000	58.17
	15000	33.97

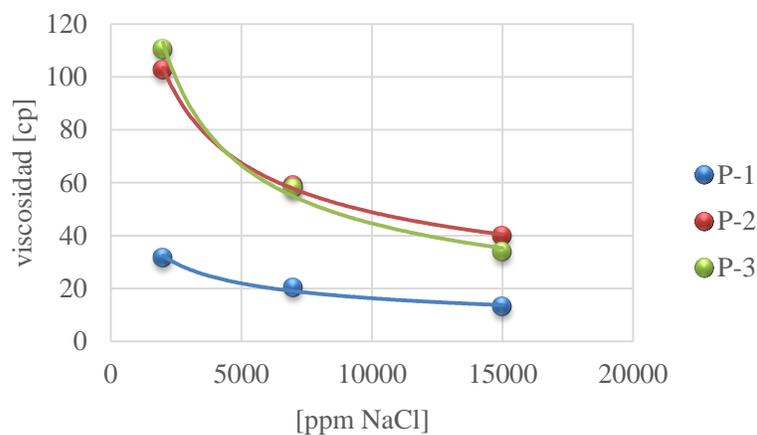


Figura 52. Viscosidad aparente a $7,34 \text{ s}^{-1}$ contra concentración de sal para los tres polímeros

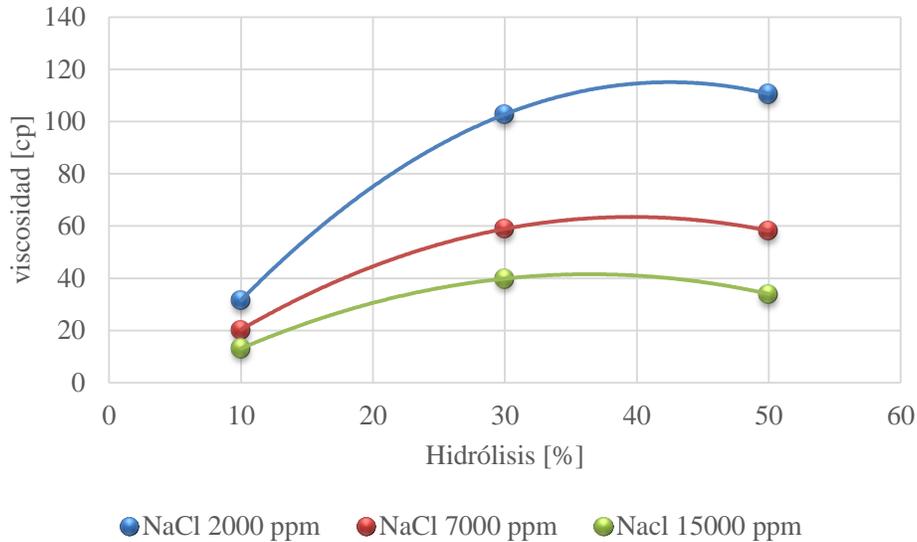


Figura 53. Viscosidad aparente a 7,34 s⁻¹ contra grado de hidrólisis para los tres niveles de salinidad de NaCl

El efecto del grado de hidrólisis en el mantenimiento de la viscosidad dependiendo del nivel de salinidad se puede apreciar en las figuras 52 y 53. Significativas pérdidas de viscosidad se presentaron para todos los polímeros bajo las tres diferentes concentraciones de NaCl, con la particularidad de una ligera resistencia a la degradación desarrollada por polímeros con alto grado de hidrólisis en el nivel bajo salinidad. En este escenario de salinidad primó el efecto electrostático de repulsión sobre las interacciones iónicas entre el polímero y el catión Na⁺, y por esto, altos grados de hidrólisis presentaron un efecto positivo (P-2 y P-3). Sin embargo, un exceso de electrolitos, o cationes Na⁺ como el caso del nivel medio y alto de salinidad, se observó una pérdida más significativa de la viscosidad, debido a que los cationes de Na⁺ pudieron neutralizar efectivamente las cargas negativas de las cadenas del polímero, causando el encogimiento de las cadenas de la molécula y disminución en el radio hidrodinámico.

Para el nivel medio de salinidad (7000 ppm), como se muestra en la figura 53, no hubo una apreciable diferencia entre las curvas de flujo de los polímeros P-2 y P-3. Se esperaría que a mayor

grado de hidrólisis mayor fuera viscosidad de la solución; sin embargo, los resultados indican que, aunque hay mayor cantidad de cargas en la molécula (grado de hidrólisis), la elongación de la molécula se ve afectada debido al apantallamiento de las cargas por una excesiva presencia de cationes. Una mayor cantidad de zonas ionizadas en la macromolécula también hace que aumenten las posibilidades de interacción con los cationes en solución.

Tratándose de un escenario de alto contenido de cationes Na^+ , un balance entre fuerzas repulsivas que mantienen la extensión del polímero, contra las interacciones iónicas es fundamental para evitar altas pérdidas de viscosidad. Por ello, para este nivel de salinidad el polímero de grado de hidrólisis intermedio, P-2, desarrolló mejores propiedades viscosificantes que el polímero P-3.

La evolución de la viscosidad conforme aumenta el grado de hidrólisis para los diferentes niveles de salinidad se puede notar en la figura 53. Para el caso del nivel bajo de salinidad, el efecto del grado de hidrólisis resultó ser siempre positivo conforme este aumentaba (curva azul). Para los niveles medio y alto, como se explicó previamente, debido al exceso de cargas negativas en conjunto con un exceso de electrolitos libres, se puede notar un cambio en el comportamiento a partir del grado de hidrólisis de 35%, donde el efecto deja de ser positivo. Este cambio en el comportamiento de la viscosidad aparente de la solución es producto de una deficiencia en contrarrestar el efecto de las interacciones iónicas. Esto se debe, principalmente, a que debido al incremento en la fuerza iónica de la solución producida por el exceso de Na^+ la doble capa eléctrica de las cadenas moleculares de HPAM fue comprimida, y la repulsión electrostática a lo largo de los aniones fue apantallada casi en su totalidad produciendo el encogimiento de las cadenas.

En general, mientras la HPAM pueda estar en un solvente de buena calidad, los polímeros exhibirán su estado máximo de extensión en el seno del fluido gracias a las fuerzas repulsivas entre

los grupos iónicos de igual carga. La adición de un electrolito, o sal, a la solución, incrementa la fuerza iónica, apantallando las cargas electroestáticas. La conformación de la macromolécula entonces se reduce a una conformación de tipo espiral, resultando en una significativa pérdida de la viscosidad.

Parámetros reológicos: Con base en la ecuación 3, los valores de los parámetros reológicos K y n , fueron calculados como el intercepto y pendiente de cada curva de flujo, respectivamente. De esta forma, como complemento al análisis hecho previamente, se determinaron los parámetros reológicos para cada uno de los polímeros en las salmueras 1, 2 y 3. Los resultados se resumen en la tabla 12. El valor de la viscosidad aparente calculado a $7,34 \text{ s}^{-1}$ para cada polímero también es presentado en la tabla. Con estos valores de viscosidad puntuales, se procedió al cálculo de pérdida de viscosidad respecto al blanco de cada polímero.

Como se puede observar en la tabla 12, para un nivel de salinidad bajo (2000 ppm de NaCl), el polímero que mejor retuvo la viscosidad fue el de mayor grado de hidrólisis, P-3, donde las fuerzas repulsivas lograron mantener la extensión del polímero a pesar de la presencia de cationes en la solución. Para el nivel medio de salinidad (7000 ppm NaCl), los polímeros P-2 y P-3 fueron bastante estables debido principalmente a su condición de hidrólisis manteniendo ligeramente mejor la viscosidad que para el caso de P-1. Y finalmente el escenario de mayor salinidad, los polímeros P-1 y P-3 perdieron casi la totalidad de su viscosidad inicial (blanco) sin precipitar. Estos resultados permiten inferir que condiciones de salinidad e hidrólisis extremas (valores muy bajas o muy altas) en la cantidad de cargas en el polímero resultarían en pérdidas de viscosidad más significativas. Para el primer caso (bajo hidrólisis), la solución es saturada con electrolitos y las fuerzas de repulsión son totalmente apantalladas. Y en el segundo caso, el exceso de cargas y electrolitos capitalizan al mismo nivel, comportándose casi como un sistema de bajo grado de

hidrólisis. De acuerdo con lo anterior y como conclusión, limitando el grado de hidrólisis se podría alcanzar una estabilidad del polímero aceptable.

Tabla 12.

Porcentaje de pérdida de viscosidad respecto al blanco y parámetros reológicos para cada escenario de salinidad y condición de hidrólisis (polímero).

NaCl [ppm]	n	K [cp]	R	Ecuación: ley de potencia	Viscosidad aparente [cp] @7.34 s ⁻¹	Pérdida viscosidad [%]
P-1						
2000	0.64	63.82	0.998	$y = 63.82x^{-0.353}$	31.57	79.63
7000	0.71	35.80	0.999	$y = 35.808x^{-0.284}$	20.32	86.88
15000	0.78	20.07	0.998	$y = 20.071x^{-0.214}$	13.10	91.54
P-2						
2000	0.46	298.57	0.997	$y = 298.57x^{-0.535}$	102.763	71.48
7000	0.54	145.65	0.996	$y = 145.65x^{-0.454}$	58.91	83.65
15000	0.59	98.57	0.996	$y = 98.571x^{-0.406}$	39.87	88.93
P-3						
2000	0.47	316.79	0.998	$y = 316.79x^{-0.528}$	110.56	67.79
7000	0.56	137.65	0.998	$y = 137.65x^{-0.432}$	58.17	83.05
15000	0.63	70.341	0.997	$y = 70.341x^{-0.365}$	33.97	90.10

La presencia de sales inorgánicas provoca el encogimiento de las moléculas de HPAM en solución (Siffert, 1984), la capa de hidratación alrededor de los grupos polares de las moléculas de HPAM es debilitada resultando en la compresión de la doble capa eléctrica *EDL* y el encogimiento de las macromoléculas lo que resulta es una disminución de la viscosidad, como los casos estudiados.

Variaciones en los parámetros reológicos, n y k , como una función de la concentración de la sal, obtenidos de la fórmula de la ley de potencia son mostradas en la figura 54 y figura 55. Estos parámetros también son indicadores importantes de los cambios el comportamiento reológico del polímero debido al efecto de las sales. En este caso, como se puede observar en la tabla 22 y la figura 55, el índice de consistencia K disminuyó y el índice de comportamiento de flujo aumentó conforme aumentó la concentración de sal. De estos dos parámetros, el índice de consistencia presentó cambios más significativos con el incremento de la sal.

En el caso del índice de comportamiento de flujo (n), este aumentó con el incremento en la salinidad, indicando así, una pérdida del comportamiento pseudoplástico. Como se explicó antes, efectivamente el polímero P-1, debido a su baja cantidad de cargas, no pudo contrarrestar el efecto de salinidad, y por ello el valor de n para el escenario de mayor salinidad alcanzó el valor de 0,786, típico de un comportamiento casi newtoniano.

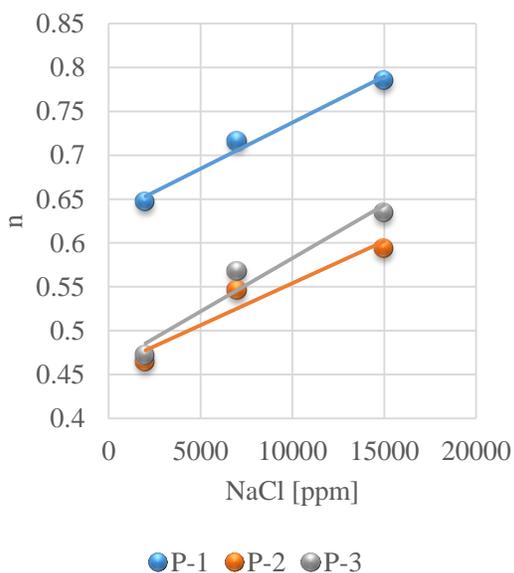


Figura 54. Efecto de salinidad en el índice de comportamiento de flujo n .

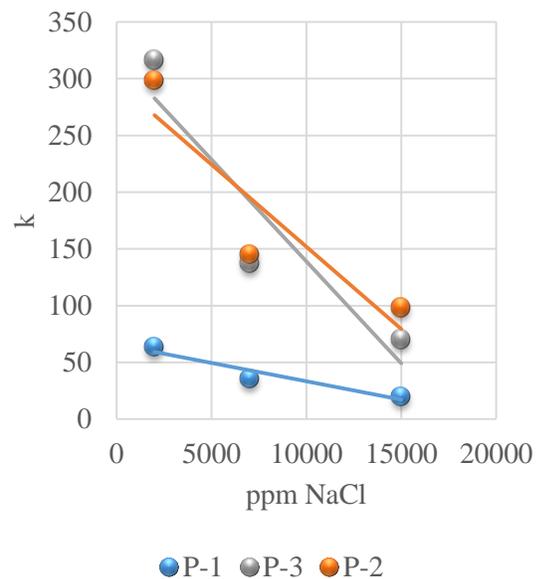


Figura 55. Efecto de la salinidad en el índice de consistencia K .

3.2.2.2. Efecto de cationes divalentes (CaCl_2). La segunda parte de la evaluación reológica de la investigación se enfocó en el estudio del efecto de iones bivalentes, usando salmueras de CaCl_2 a dos concentraciones diferentes. Un nivel bajo de 500 ppm de CaCl_2 con un aporte en iones de Ca^{2+} de 200 ppm y un nivel alto de 1800 ppm de CaCl_2 equivalente a 700 ppm de Ca^{2+} .

Aunque los cationes monovalentes, especialmente el Na^+ , prevalecen en el agua de formación, hay una cantidad insignificante de cationes divalentes (principalmente de Ca^{2+} y Mg^{2+}) que juegan un papel importante en la estabilidad del polímero. La presencia de estos iones divalentes tiene un efecto más significativo en las propiedades de la solución polimérica que las especies monovalentes cuando estas son adicionadas en porcentajes de masa equivalentes (Sorbie, 1991) (Sheng, 2010). Esto es resultado de fuerzas de enlace más fuertes para los iones divalentes. Este fenómeno es comúnmente asociado con la reducción de las dimensiones moleculares, o bajo condiciones extremas, con la separación de fase.

Las figuras 56 y 57 muestran las curvas de flujo obtenidas para los tres polímeros seleccionados bajo los dos escenarios de salinidad por CaCl_2 estudiados. Como se puede observar, la tendencia es similar a los resultados obtenidos con NaCl , pero con una disminución de la viscosidad más sustancial.

Una reducción de la viscosidad con el aumento de la tasa de corte fue evidente, mostrando un comportamiento pseudoplástico. Adicional, también a tasas de corte bajas los cambios en la viscosidad entre los diferentes niveles de salinidad para un polímero, o para los diferentes polímeros a un nivel específico de salinidad presentaron mayores diferencias que para altas tasas de corte.

A un nivel bajo de salinidad (500 ppm de CaCl_2), el polímero P-3 desarrolló la viscosidad aparente más alta, anteponiéndose a las interacciones iónicas. De esta forma, se puede concluir

que al igual que para el NaCl primó el efecto de las fuerzas de repulsión entre cargas (COO^-). Sin embargo, para el nivel alto de salinidad, el polímero de mayor grado de hidrólisis presentó precipitados, mientras que los polímeros P-1 y P-2 permanecieron solubles manteniendo el comportamiento de fase, pero con una marcada disminución de la viscosidad.

Una superposición de las curvas de flujo para los polímeros P-1 y P-3, para 1800 ppm de CaCl_2 , permitió inferir lo antes estudiado por Sheng (2011), en el que, a diferencia de sistemas de sales de prevalencia monovalente, el grado de hidrólisis intermedio no tuvo efectos de retención de la viscosidad. En este caso, la condición de hidrólisis sobre el mantenimiento de la viscosidad es anulado por una modificación de la estructura del polímero, por lo que, el factor determinante es precisamente la concentración de dichos iones. Debido a esto, para sistemas de sales divalentes, lo fundamental es evitar el exceso de grupos ionizables en la cadena del polímero que puedan interactuar con el medio, por lo que bajas grados de hidrólisis son más conveniente para mantener la viscosidad de la solución. La razón principal de este hecho es que el catión Ca^{2+} puede entrecruzarse con los grupos acrílicos de la HPAM, resultando en la coagulación de las moléculas, adicional a la función de compresión de iones monovalentes como el Na^+ como se representa pictográficamente en la figura 58.

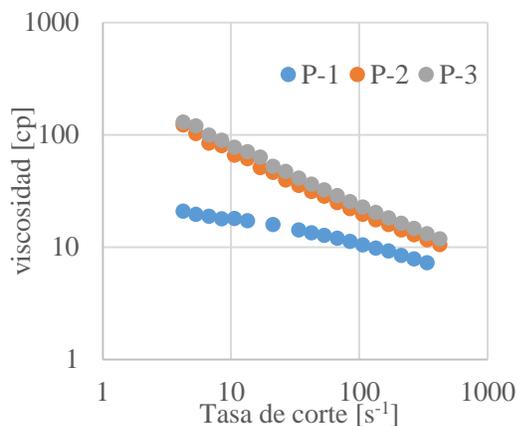


Figura 56. Curvas de flujo para los polímeros en salmuera de 500 ppm de CaCl_2 .

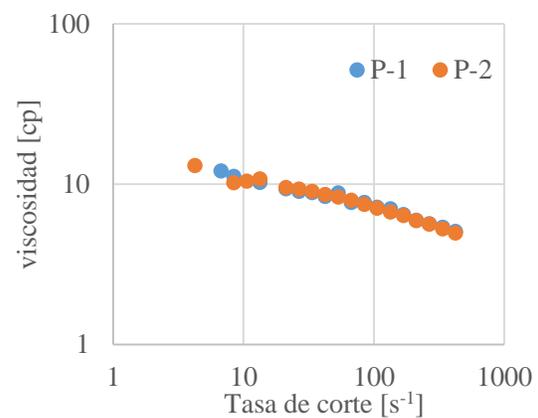


Figura 57. Curvas de flujo para los polímeros en salmuera de 500 ppm de CaCl_2 .

Las especies que tienen alta densidad de carga (multivalentes o radio iónico pequeño) son más sostenidos por los sitios aniónicos. Esta observación sugiere una explicación posible al efecto severo de los Ca^{2+} sobre los Na^+ . Una mayor valencia, implica una fuerza iónica más fuerte, energía de enlace más fuerte y el desarrollo de reacciones de complejación con las moléculas de HPAM como sus ligandos (Morcillo & Rubio, 1998). Estos complejos de HPAM- Ca^{2+} modifican el comportamiento de fase de la solución, y por su tamaño, formaran aglomerados que coagularan como precipitados, como el caso del polímero P-3 (Moradi-Araghi & Doe, 1987). Por otro lado, una mayor valencia, en general, implica una mayor fuerza de cohesión con las zonas cargadas de las moléculas de HPAM. Esto distorsiona las moléculas de HPAM, alterando su conformación y por lo tanto las propiedades que le confiere a la solución serán mínimas, sin posibilidad de retener la viscosidad exitosamente.

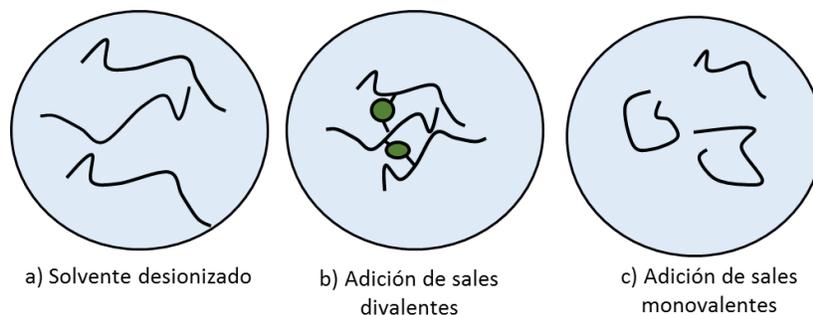


Figura 58. Efecto de adición de sales en la conformación del polímero. a) Solvente de buena calidad, máxima extensión de cadenas; b) Adición de sales divalentes: compresión y entrecruzamiento de moléculas; c) adición de sales monovalentes: compresión de moléculas.

Se evidenció que el incremento de la concentración de Ca^{2+} a 700 ppm tuvo un efecto negativo en la estabilidad de los polímeros. Estas aparentes modificaciones, fueron observadas a través del cambio en el color de las soluciones, siendo esto un indicativo visual de los problemas incipientes de insolubilidad por salado. Como se puede observar en la figura 59, los polímeros de más alto

grado de hidrólisis empezaron a presentar una coloración más turbia o blanquizca de la solución conforme se aumentó la concentración de sal CaCl_2 , debido a la formación de precipitados.

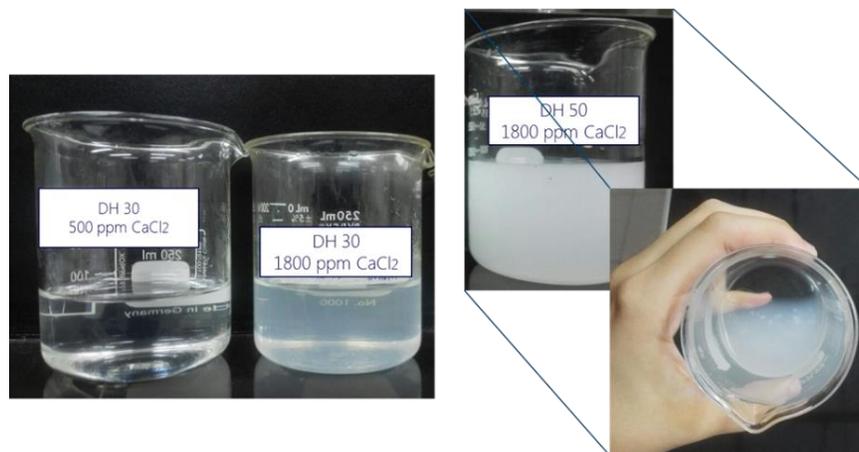


Figura 59. Cambio de coloración de las soluciones poliméricas a 1800 ppm de CaCl_2 . Izquierda polímero P-2, derecha polímero P-3.

A partir de los resultados obtenidos, las HPAM fueron estables hasta un grado de hidrólisis de 34 % (P-2). La razón del cambio de coloración para el polímero P-3 fue porque la relación entre el grado de hidrólisis y la concentración de divalentes máxima fue superada de acuerdo a la figura 60 (Sheng, 2010).

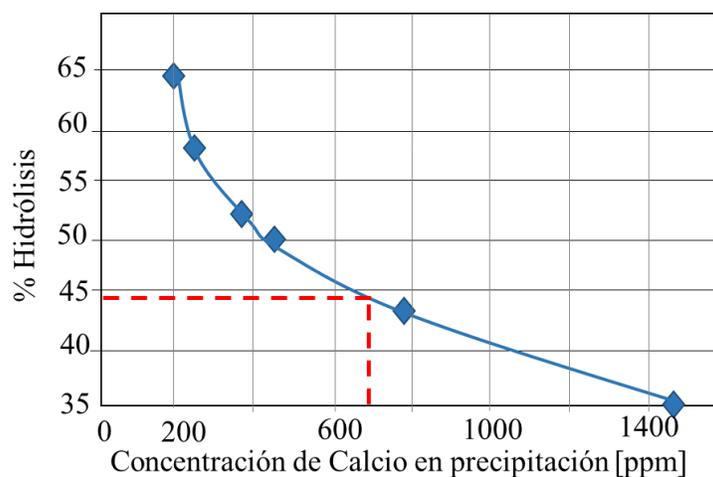


Figura 60. Condiciones de salinidad y grado de hidrólisis para alcanzar precipitación.

Finalmente, se pudo concluir que las propiedades macroscópicas de la solución dependen del tipo de polielectrolito y su condición de hidrólisis, pero también depende de las condiciones impuestas por el medio. Se demostró, además, que incluso a condiciones de temperatura ambiente, la precipitación puede presentarse si se trata de un sistema de alta salinidad y un polímero con un alto grado hidrólisis, lo que podría representar un proceso de desplazamiento en un yacimiento de alta temperatura y alta dureza. De esta forma, la estabilidad de las soluciones de poliacrilamida en presencia de diferentes sales es un tema de interés considerable en el desarrollo de un mejor entendimiento de comportamiento de sistemas de HPAM.

3.2.2.2.1 Insolubilidad por salado. Para aportar propiedades viscosificantes, el polímero debe mantenerse soluble en el medio acuoso. El proceso de solubilidad de un polímero en general puede ser asegurado a través de su afinidad química con los diferentes solventes, específicamente por los grupos funcionales que le componen; sin embargo, esta cinética soluto-solvente es alterada por otros factores como la presencia de sales. Con base en los resultados obtenidos y las evidencias experimentales de cambios en el comportamiento de fase, en el presente trabajo se propone un esquema que representa las etapas previas a la separación de fase del polímero por exceso de cationes y alto grado de hidrólisis. El fenómeno, denominado insolubilidad por salado fue aterrizado para el sistema HPAM- Ca^{2+} , a partir de cambios en forma y mecanismos de asociación e interacción entre los mismos.

La solubilidad de un polímero está relacionada con su capacidad de solvatación. La solvatación es el proceso de formación de interacciones atractivas entre moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. En el caso de las HPAM, al entrar en solución, gracias a su carácter higroscópico establecido por la presencia de grupos hidrófilos polares iónicos (COO^-) y no iónicos

(NH₂) (figura 61, a.), moléculas de agua son atraídas hacia la estructura del polímero, generando una capa de hidratación alrededor de la macromolécula.

Bajas concentraciones de electrolitos pueden tener un efecto positivo en la solubilidad del polímero por un aumento de la capa de hidratación a través de la solvatación de los cationes que se unen a la macromolécula (efecto cosmotrópico) (figura 61, b.).

La capacidad de solvatación de un ion está determinada por su densidad iónica, su radio iónico y su valencia. Sin embargo, algunos iones de acuerdo a su naturaleza, pueden demandar e incluso competir por las moléculas de disolvente necesarias para alcanzar su estabilidad termodinámica en solución («Solvatación | La Guía de Química», s. f.). De esta forma, los mismos iones, dependiendo de su naturaleza y concentración en una solución, pueden empezar a comportarse como agentes cosmotrópicos, deshidratando la macromolécula y provocando la insolubilidad del polímero, que puede terminar en precipitación (figura 61, c.). Este fenómeno cosmotrópico se atribuye al aumento del carácter hidrófilo del solvente inducido por iones con alta densidad de carga superficial poco polarizable.

Conforme lo explicado y los resultados encontrados, las propiedades de solvatación de los iones presentes en la solución, juegan un papel fundamental en la demanda de moléculas para generar su esfera de hidratación (equilibrio). En el presente estudio, el ion calcio y el ion sodio presentan casi el mismo radio iónico (99 pm y 95 pm, respectivamente), por lo que tienden a poblar en la misma razón de densidad a la molécula de HPAM. Sin embargo, la diferencia en la energía de cohesión está determinada por la valencia del ion. Para los niveles de salinidad altos (7000 y 15000 ppm de NaCl y 1800 ppm CaCl₂), parte de los iones en solución ejercieron un apantallamiento efectivo de las cargas del polímero (teniendo en cuenta que a mayor valencia dichos cationes son más sostenidos por zonas aniónicas), mientras que los cationes restantes, que quedaron en el seno

de la solución, demandaron moléculas de agua para lograr su equilibrio en un estado de solvatado. El ion calcio con sus dos cargas positivas, se enlaza fuertemente con 6 moléculas de agua a su alrededor y con múltiples capas de moléculas de agua adicional (fuertemente enlazadas) en forma esférica. Mientras que, el ion sodio por su parte, con su única carga positiva, enlaza con 4 o 6 moléculas de agua dependiendo del ambiente, con capas adicionales a sus alrededor pero débilmente enlazadas (Morcillo & Rubio, 1998). De esta forma los cationes libres en solución deshidrataron las moléculas del polímero para encontrar su propio equilibrio termodinámico (figura 61, c.) y provocaron el fenómeno de insolubilidad por polímero por salado, como el caso del polímero P-3 en 1800 ppm de CaCl_2 .

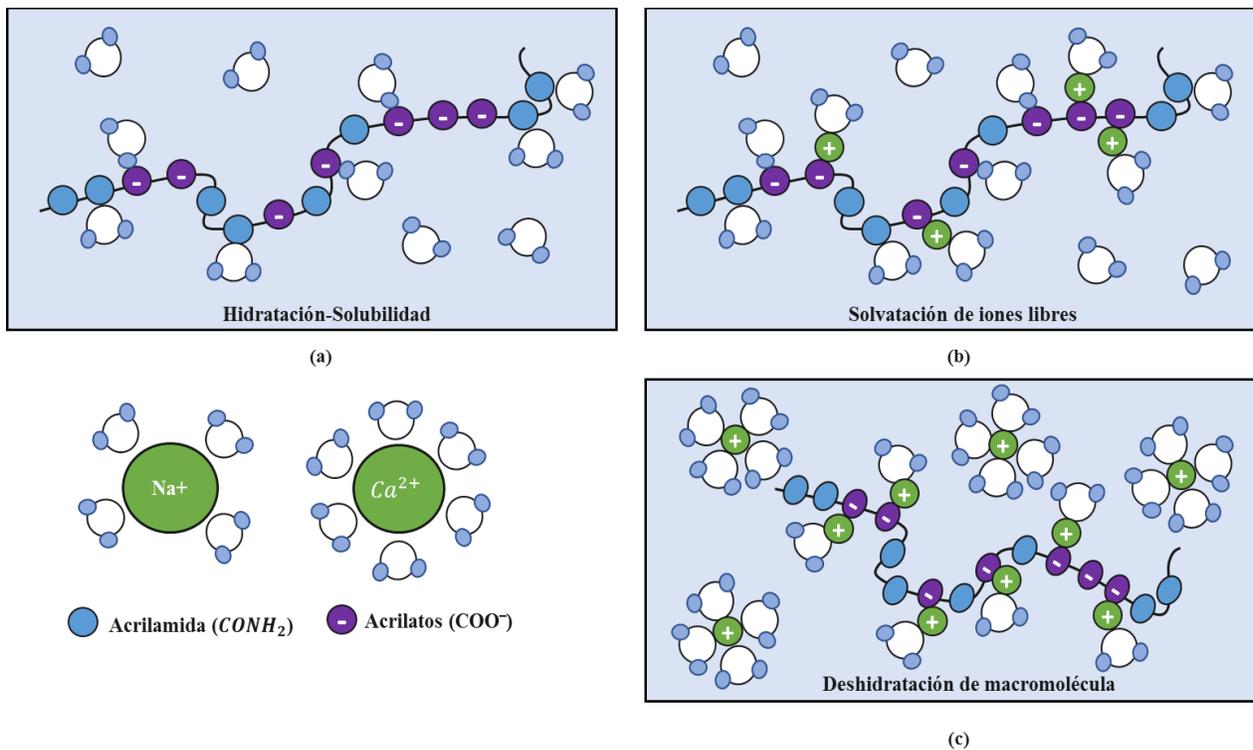


Figura 61. Variación de la solubilidad por efecto de las sales. (a) Hidratación del polímero, a través de solvatación de macromolécula. (b) Solvatación de iones que se unen a la macromolécula. (c) Deshidratación de la molécula por presencia de cationes en la solución.

Parámetros n y K : En general, la adición de sales o cationes a soluciones de HPAM estabilizadas por una extensa doble capa eléctrica, causa una compresión de esta y un exceso puede inducir la coagulación. Como se puede observar en la tabla 13, los parámetros reológicos confirman lo que se puede observar de las curvas de flujo de la Figura 56 y la Figura 57. En estas, la pendiente de las rectas fueron menores con el aumento de la sal, indicando una pérdida del comportamiento pseudoplástico (Samanta et al., 2010). Esto se corroboró con los valores del parámetro n , calculado a partir del modelo de ley de potencia para cada solución. En el caso del nivel alto de salinidad por CaCl_2 , los polímeros en general presentaron una mala estabilidad, perdiendo más de los 90% de su viscosidad inicial (blanco), con parámetros n mayores a 0,7, y por tanto comportándose casi como fluidos newtonianos, sin mencionar el caso de precipitación. A partir de estos datos, es evidente que el grado crítico de hidrólisis es aproximadamente 35% en moles (acrilato total), más allá del cual es muy probable que las poliácridamidas se separen por fases cuando los iones metálicos divalentes están presentes en alta concentración, incluso a temperatura ambiente.

Como se mencionó antes el polímero P-3 presentó problemas de precipitación por lo que no se pudo realizar un análisis de este a partir de sus parámetros reológicos.

Al igual que el análisis hecho de soluciones de NaCl , se calculó la viscosidad aparente a una tasa de corte de $7,34 \text{ s}^{-1}$ de los puntos experimentales para esta segunda fase de estudio con iones divalentes, y se determinó el porcentaje de pérdida de viscosidad para cada polímero (tabla 13). Se graficaron los resultados de viscosidad aparente para los polímeros en los dos niveles de salinidad planteados y se presentan en la figura 62. De la misma forma que pasó para nivel de salinidad por NaCl , para el caso de CaCl_2 la tendencia del aumento de la viscosidad con el grado de hidrólisis fue común. No obstante, es importante hacer mención que, aunque la comparación

hace referencia a los niveles de salinidad bajos por cada tipo de sal, la proporción NaCl/CaCl₂ es 3,6 veces mayor.

Tabla 13.

Pérdida de viscosidad aparente para los tres polímeros en ambientes de CaCl₂. Parámetros reológicos del modelo de potencia.

Polímero	CaCl ₂ [ppm]	n	K [cp]	R	Ecuación	Viscosidad aparente [cp]	Pérdida viscosidad [%]
P-1	500	0.76	31.05	0.9819	$y = 31.056x^{-0.239}$	19.28	87.55
	1800	0.80	17.70	0.9786	$y = 17.701x^{-0.199}$	11.90	92.31
P-2	500	0.47	234.56	0.9964	$y = 234.56x^{-0.526}$	82.19	77.19
	1800	0.80	17.47	0.9744	$y = 17.474x^{-0.198}$	11.77	96.73
P-3	500	0.47	271.7	0.9983	$y = 271.73x^{-0.527}$	95.02	72.31

Para comprender mejor esta relación desde el punto de vista de los efectos en la viscosidad en el siguiente apartado se comparará el nivel alto de salinidad por CaCl₂ respecto al más bajo y más alto (2000ppm y 15000ppm) de NaCl, bajo el concepto de fuerza iónica.

Para el nivel alto de salinidad de 1800 ppm de CaCl₂, un aumento en el grado de hidrólisis no mejoró el rendimiento de la viscosidad, incluso fue igual al del polímero P-1, o nivel más bajo de hidrólisis. Por esto, y lo antes analizado, en el caso de ambientes de salinidad por iones divalentes, el efecto de los cationes en la viscosidad aparente de la solución es tan significativo, que un grado de hidrólisis mayor no aporta un mecanismo de retención de viscosidad, sino una mayor posibilidad de interacciones iónicas lo que pueden conducir a cambios en el comportamiento de fase.

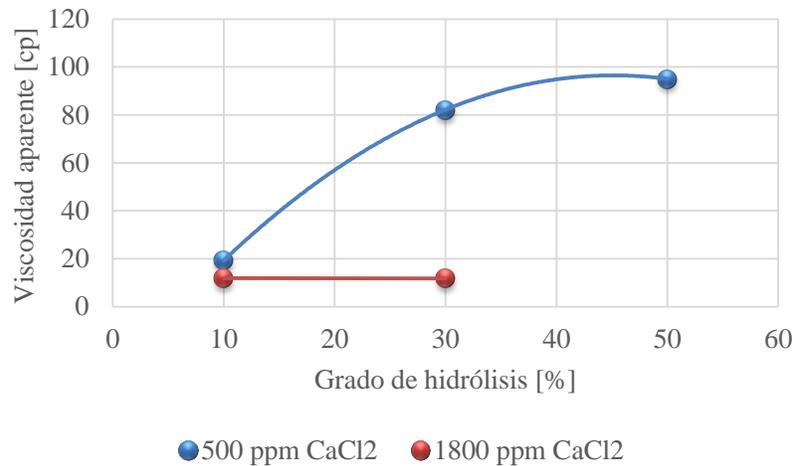


Figura 62. Viscosidad aparente a $7,34 \text{ s}^{-1}$ para los tres polímeros en salmueras de CaCl_2

3.2.2.3. Fuerza iónica. Después de estudiar de manera independiente el efecto de la concentración de las sales NaCl y CaCl_2 , en la viscosidad aparente de las soluciones a diferentes grados de hidrólisis, se procedió analizar el efecto de la naturaleza del ion y su concentración en las propiedades reológicas bajo el concepto de fuerza iónica. Debido a los problemas de precipitación antes mencionados, en el presente apartado, se estudiaron las condiciones de fuerza iónica solo para los polímeros P-1 y P-2 partiendo de los puntos experimentales del análisis hecho previamente. Inicialmente se estudiaron los cambios en las propiedades reológicas de los polímeros para un valor de fuerza iónica equivalente de 0.035 mol/L aportada por NaCl y CaCl_2 , correspondiente a salmuera de 2000 ppm NaCl y 1800 CaCl_2 , respectivamente, y luego con una fuerza iónica por NaCl 7 veces mayor que un caso con CaCl_2 (tabla 27). Las figuras 63 y 64, representan, las curvas de flujo de los escenarios mencionados para el polímero P-1, y las figuras 65 y 66, para el polímero P-2.

Como se puede observar en las figuras 63 y 65, a pesar de que ambas salmueras son equivalentes en fuerza iónica, el efecto en la reducción de la viscosidad es más significativo para el caso de CaCl_2 , con una pérdida de la viscosidad de más del 90% respecto al blanco.

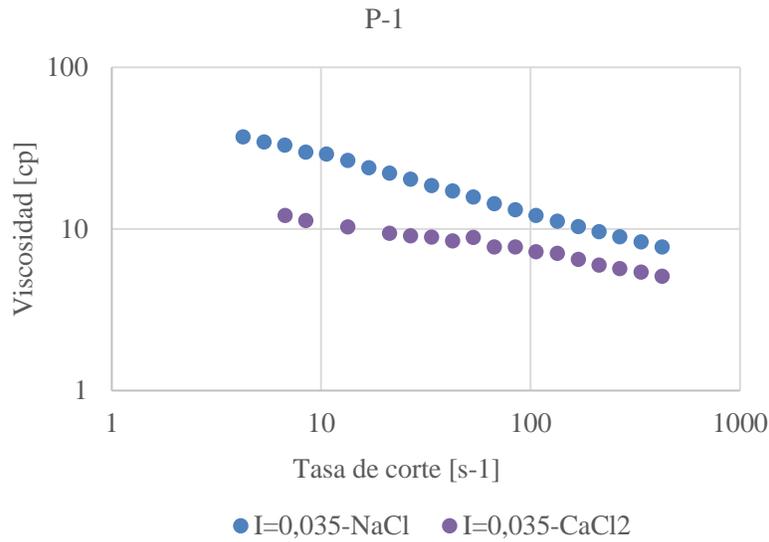


Figura 63. Curvas de flujo sistemas de fuerza iónica equivalente para polímero P-1.

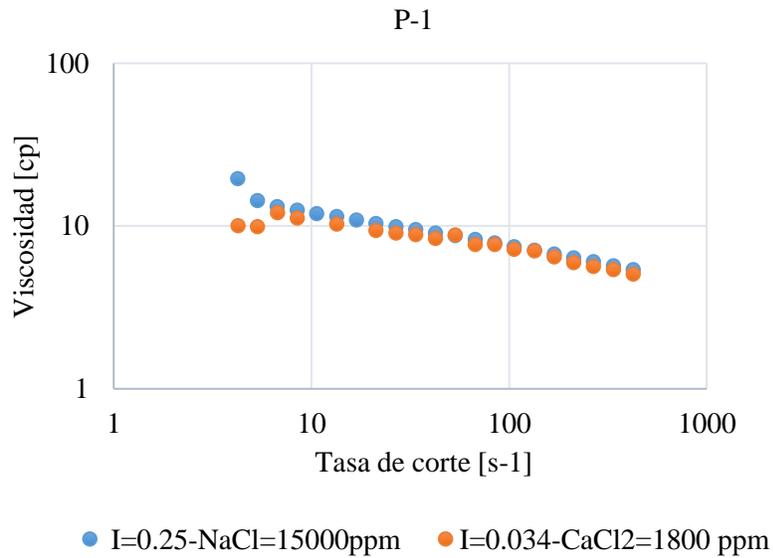


Figura 64. Curvas de flujo sistemas con fuerza iónica de NaCl 7 veces mayor para el polímero P-1.

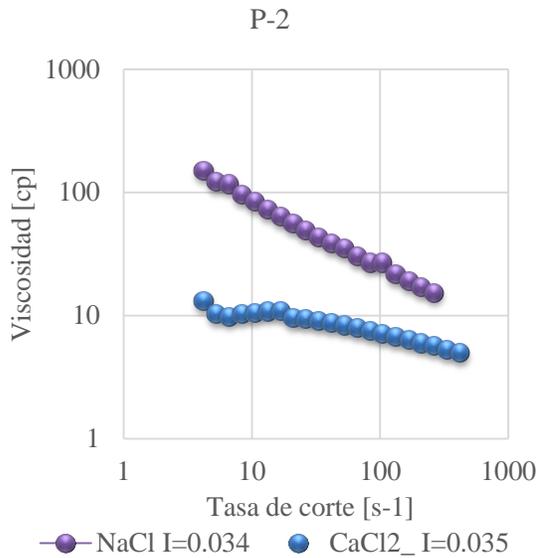


Figura 65. Curvas de flujo de sistemas con fuerza iónica equivalente (0,035 mol/L) para polímero P-2

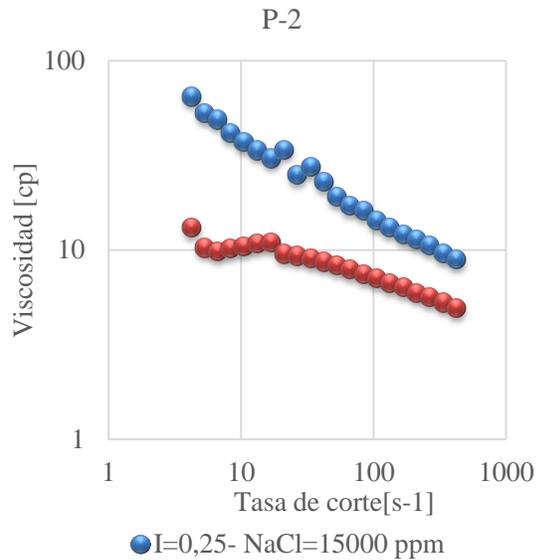


Figura 66. Curvas de flujo sistemas con fuerza iónica 7 veces mayor para el polímero P-2

La adición de un electrolito causa el colapso de la doble capa, resultando en una pérdida de la estructura, y la correspondiente pérdida de la viscosidad y el comportamiento pseudoplástico (XIN, 2014). (Xin, Wang, Shen, Xu, & Li, 2014). Usando la ecuación 27 presentada por Fitch (1997), es posible estimar el espesor de la doble capa a partir del parámetro $\kappa(\text{m}^{-1})$, definido por la teoría de Debye-Huckel.

$$\kappa = \left(\frac{e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde e es la unidad fundamental de electricidad, ϵ_0 la constante de permisividad de espacio libre, ϵ_r la permisividad relativa al medio, k la constante de Boltzman e I es la fuerza iónica de la solución (m^{-3}), y definida previamente en la ecuación 26.

Tabla 14.

Pérdidas de viscosidad a fuerza iónica equivalente de 0,035 mol/L y 0,257 mol/L para los polímeros P-1 y P-2.

Polímero	Tipo de sal	Concentración sal [ppm]	Fuerza iónica [mol/l]	Viscosidad aparente [cp]	Pérdida viscosidad [%]
P-1	NaCl	2000	0.034	31.57	79.62
	NaCl	15000	0.257	13.10	91.54
	CaCl ₂	1800	0.034	11.9	92.31
P-2	NaCl	2000	0.034	102.76	71.49
	CaCl ₂	1800	0.034	11.77	96.73

De esta forma, para los sistemas con electrolitos de diferente valencia a la misma concentración, considerando la contribución de la valencia en el adelgazamiento de la doble capa, el electrolito de mayor valencia tiene una influencia mayor que el de menor valencia. También, se puede observar que los parámetros n y K como una función de la presencia de sales monovalentes, son menos dependiente que para el caso de sales divalentes de CaCl₂. Estos resultados son consistentes con la teoría de Debye-Huckel mencionada antes.

En el caso en el que la fuerza iónica de NaCl fue 7 veces mayor, se esperaba que la reducción en la viscosidad fuera mayor; sin embargo, por la naturaleza del catión, a pesar de la amplia diferencia en concentración se comportaron de la misma forma que el caso base antes estudiado de 0,035 mol/L. Este fenómeno fue más evidente para sistemas de mayor grado de hidrólisis P-2, en el que la curva de flujo para el caso de CaCl₂ fue incluso menor que para la fuerza iónica mayor de 0,25 mol/L. (figura 65).

A partir de los resultados obtenidos, es importante concluir que un valor de fuerza iónica alta no necesariamente significa pérdidas de viscosidad más significativa, ya que depende fuertemente

de la naturaleza del catión, que a su vez impone mecanismos de asociación e interacciones diferentes que pueden resultar en modificaciones extremas a la molécula y por lo tanto a las propiedades en solución. En posteriores secciones, se profundizará en los cambios en la forma y tamaño de las estructuras moleculares de los polímeros debido a las asociaciones e interacciones con los cationes, las cuales están naturalmente asociadas con las pérdidas de viscosidad y de comportamiento pseudoplástico.

3.3 Viscosimetría de las soluciones de HPAM

3.3.1 Valores de referencia: Blancos. Las soluciones de polielectrolitos como las HPAM exhiben comportamientos particulares. Cuando se determina la viscosidad reducida de un polielectrolito en agua desionizada su valor aumenta abruptamente al disminuir la concentración del polielectrolito. Este efecto se hace más débil con la adición de sales. Sobre una concentración dada de sales, los polielectrolitos se comportan de manera similar a los no-polielectrolitos. El incremento en viscosidad se observa solo a bajas concentraciones de polielectrolito; a altas concentraciones el comportamiento es similar al observado para soluciones de no-polielectrolitos como se muestra en la figura 67.

De la figura 67, se puede destacar las variaciones en el tamaño molecular aparente (viscosidad intrínseca) debido a la condición de hidrólisis inicial para los polímeros P-3 y P-2, preparadas en un agua desionizado (blancos).

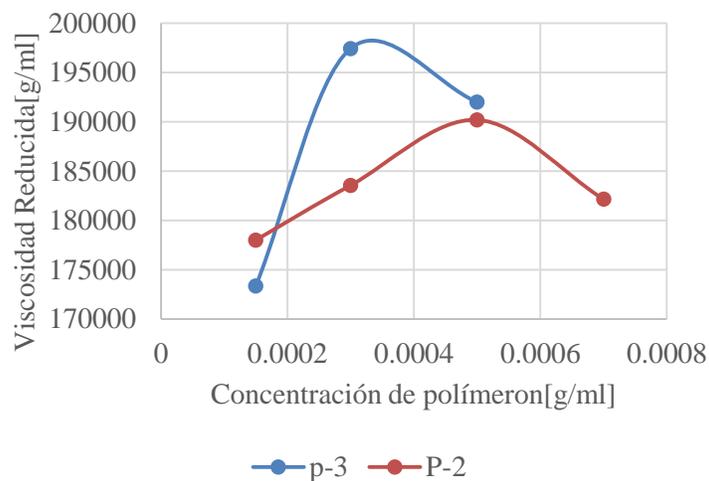


Figura 67. Gráfica de viscosidad reducida contra concentración. Determinación de viscosidad intrínseca a concentración cero para los polímeros P-2 y p-3.

Los polímeros HPAM, son macromoléculas de gran extensión y altamente flexibles. Cuando son disueltos en medios acuosos, su despliegue en el seno del fluido depende de factores intrínsecos a su naturaleza y de las interacciones que desarrolle con el medio. Estructuralmente, cada molécula de HPAM tiene una cantidad de cargas distribuidas en su cadena principal que le mantienen extendida por repulsión electrostática. Sin embargo, un exceso de estas cargas provoca una mayor flexibilidad, distorsión y finalmente ligera compresión de las cadenas. Debido a esto, pérdidas iniciales en volumen hidrodinámico fueron superadas a la condición de hidrólisis. Este fenómeno fue observado en las muestras de polímeros analizadas, que como se puede apreciar en la figura 68, para el polímero P-3 la viscosidad intrínseca en el solvente de mejor calidad (agua desionizada) fue menor que el polímero P-2, a pesar de tener un mayor grado de hidrólisis. Extrapolando a concentración cero, se determinó la viscosidad intrínseca para cada polímero en agua desionizada (blancos) que se resumen en la tabla 15. Al igual que para el análisis reológico, los valores de blancos de cada polímero fueron usados como valores de referencia (inicial) con el fin de determinar pérdidas de viscosidad intrínseca por efecto de las sales más adelante.

Tabla 15.

Viscosidad intrínseca para los polímeros en agua desionizada (blancos)

Polímero	Grado de hidrólisis [%]	Viscosidad intrínseca [g/ml]
P-1	10	145000
P-2	34	172908
P-3	50	172083

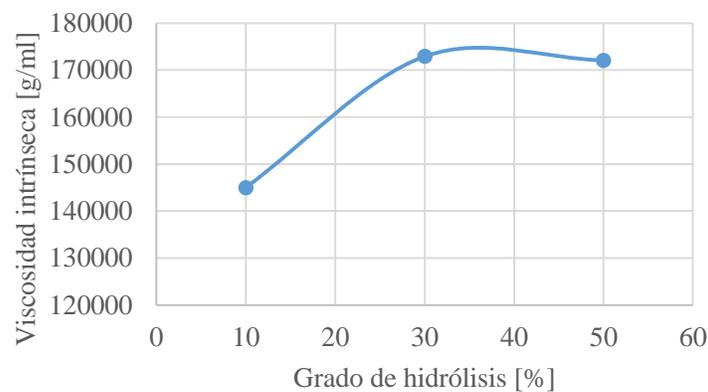


Figura 68. Relación entre la viscosidad intrínseca del polímero y su condición de hidrólisis para sistema de agua desionizado (blancos)

De la tabla 25 y la figura 84 se puede observar que al igual que para el análisis reológico hecho previamente, de entrada, un alto valor de hidrólisis presupone una pérdida de eficiencia a nivel estructural y conformacional, que limita sus propiedades viscosificantes. De esta forma, se puede afirmar que incluso, en el escenario de un solvente de alta calidad, el grado de hidrólisis resultó ser una propiedad incipientemente sensible en términos de estabilidad y rendimiento de las HPAM. A partir de estos primeros resultados, aunque no se traten de mediciones directamente de tamaño aparente de partículas, es posible inferir importantes aseveraciones con respecto a la importancia de la relación estructura-propiedad en sistema de polielectrolito-salinidad.

3.3.2 Efecto de cationes monovalentes. La viscosidad reducida de polielectrolitos lineales en solución es dependiente de la sal adicionada, la forma y carga de las macromoléculas, la concentración, la masa molar la temperatura y los contraiones (Lima, Soldi, & Borsali, 2009)

Partiendo de un tamaño limitado por una inestabilidad inherente, se prosiguió con el estudio de las variaciones en la viscosidad intrínseca bajo algunos de los niveles de salinidad del análisis por reología y cuyos resultados se resumen en la tabla 16. Para la determinación de la viscosidad intrínseca, al menos 4 diluciones fueron preparadas para cada solución polimérica en el rango de 150- 1000 ppm de polímeros con la precaución de alcanzar régimen diluido para una correcta evaluación y una extrapolación a concentración cero.

Tabla 16.

Viscosidad intrínseca (η_{int}) para niveles de salinidad por NaCl, y porcentaje de pérdida respecto al blanco.

NaCl [ppm]	P-1 η_{int} [g/ml]	Pérdida de viscosidad intrínseca [%]	P-2 η_{int} [g/ml]	Pérdida de viscosidad intrínseca [%]	P-3 η_{int} [g/ml]	Pérdida de viscosidad intrínseca [%]
Desionizada	145000	-	172908	-	172083	-
2000	3097	97.86	18260	89.21	12407	92.79
7000	NA	NA	15745	90.69	8938.2	94.81
15000	485.5	99.67	11791	93.03	4046	97.65

En la figura 69 se puede observar la reducción de la viscosidad como una función de la concentración de polímero P-3 para los diferentes niveles de salinidad por NaCl. De esta figura, se puede destacar el efecto severo de la presencia de sales sobre la integridad del polímero P-3 bajo los tres niveles de salinidad, en comparación con la curva que representa su comportamiento

en agua desionizada (azul). Después de la adición de sales, la HPAM mostró una variación lineal y una gran disminución de la viscosidad, sugiriendo que las interacciones electrostáticas fueron apantalladas con una pérdida apreciable del tamaño aparente en solución. Este efecto, desde el punto de vista de viscosidad intrínseca, es más representativo en comparación con las propiedades reológicas, incluso si se considera solo el nivel bajo de salinidad. A partir de estos resultados, es posible concluir que los cambios en las propiedades estructurales del polímero demuestran ser fundamental para comprender la dinámica molecular que naturalmente está asociada a las variaciones en las propiedades físicas o macroscópicas, como la viscosidad aparente de la solución. La conformación del polímero en el seno del fluido es retardada o limitada por factores como la compresión, la disminución de la capa de hidratación y de la doble capa eléctrica y en un esfuerzo de la molécula por escudarse en sí mismo, aislándose del medio que le rodea, a través de interacciones hidrófobas que se ve reflejado en una muy baja viscosidad aparente e intrínseca. En la tabla 30 se presentan los resultados de viscosidad intrínseca y viscosidad aparente, junto a sus porcentajes de pérdida respecto al blanco para los tres polímeros de estudio. Como se puede observar, los resultados del porcentaje de pérdida de la viscosidad intrínseca guardan la misma tendencia analizada para la viscosidad aparente; para bajos niveles de salinidad, se obtuvo menor pérdida de viscosidad intrínseca para los polímeros de mayor grado de hidrólisis, P-2 y P-3; precisamente por una mayor extensión (tamaño aparente en solución) producto de las fuerzas de repulsión.

En el caso de los niveles de salinidad medio y alto, el polímero de grado de hidrólisis media (34%), presentó los mejores resultados tanto en el mantenimiento de la viscosidad aparente respecto a su blanco, como las pérdidas en viscosidad intrínseca. Estos resultados son una prueba empírica

importante de que los cambios en la forma y tamaño aparente de las moléculas son la razón innegable de las pérdidas de la viscosidad aparente de las soluciones de HPAM.

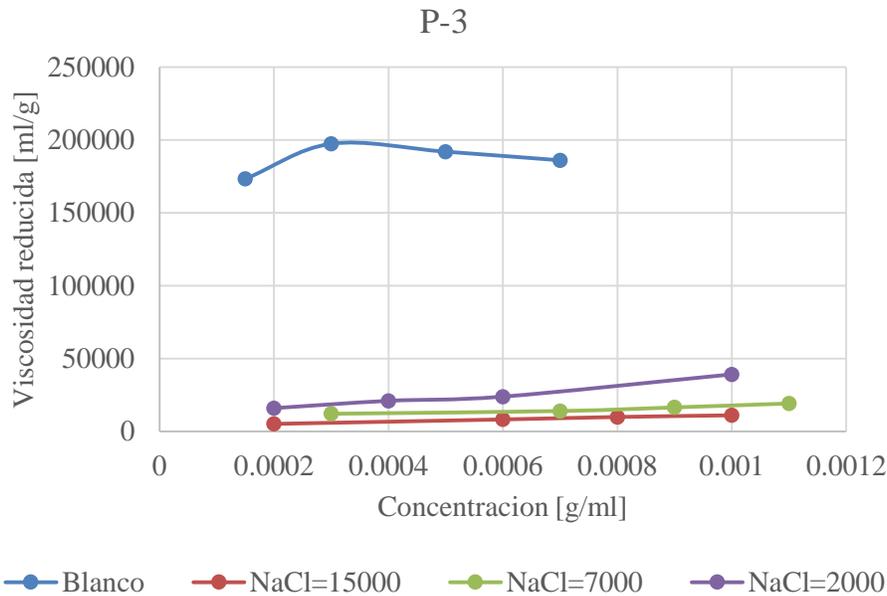


Figura 69. Curvas de viscosidad reducida para polímero P-3 en agua desionizada (azul) y para los niveles de salinidad por NaCl.

El polímero P-3, inherentemente tiene un tamaño aparente inicial ligeramente menor que su homólogo P-2, y adicional, en escenarios desfavorables de alta salinidad, presentó pérdidas de viscosidad de más del 80%.

3.3.3 Cationes divalentes. Para el análisis de los sistemas de salinidad por CaCl_2 , se seleccionó el escenario de alta salinidad (1800 ppm) y los polímeros de 10 y 34% de hidrólisis como puntos de estudio, debido a que el P-3 presentó problemas de precipitados. De igual forma se construyeron las curvas de viscosidad reducida contra concentración (figura 70) y los valores de viscosidad intrínseca obtenidos se presentan en la tabla 18.

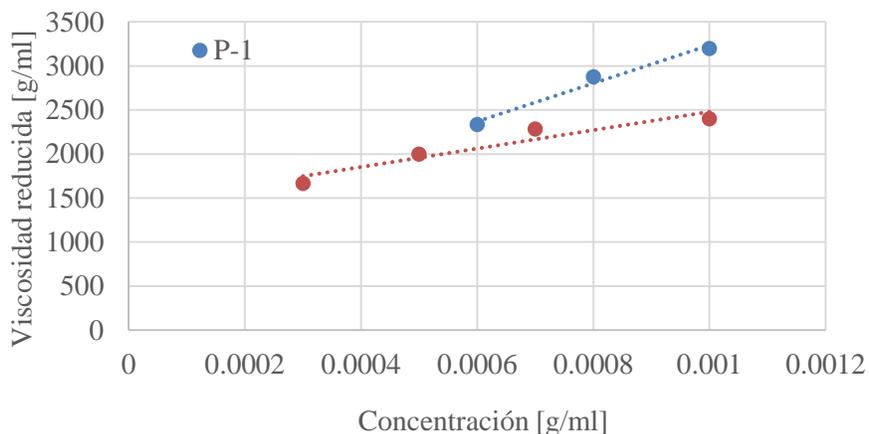


Figura 70. Curvas de viscosidad reducida contra concentración de polímero, para sistemas de iones divalentes ($\text{CaCl}_2=1800\text{ppm}$).

Tabla 17.

Pérdidas de viscosidad intrínseca y aparente de las soluciones de los 3 polímeros para los escenarios de salinidad monovalente.

Polímero	NaCl [ppm]	Viscosidad aparente [cp] @7.34 s ⁻¹	Pérdida viscosidad aparente [%]	Viscosidad intrínseca [g/ml]	Pérdida Viscosidad intrínseca [%]
P-1	0	154.99	NA	145000	NA
	2000	31.57	79.63	3097	97.86
	7000	20.32	86.88	2000	99.76
	15000	13.10	91.54	485.5	99.67
P-2	0	360.42	NA	172908	NA
	2000	102.76	71.48	18260	89.21
	7000	58.91	83.65	15745	90.69
	15000	39.87	88.93	11791	93.03
P-3	0	343.27	NA	172083	NA
	2000	110.56	67.79	12407	92.79
	7000	58.17	83.05	8938.2	94.81

Tabla 18.

Viscosidad intrínseca para los polímeros P-1 y P-2 en sistemas de salinidad por iones divalentes ($\text{CaCl}_2=18000 \text{ ppm}$).

Polímero	Viscosidad aparente [cp] @7.34 s ⁻¹	Pérdida viscosidad aparente [%]	Viscosidad intrínseca [g/ml]	Pérdida Viscosidad intrínseca [%]
P-1	11.904	92.32	1069.4	99.26
P-2	11.775	96.73	1434.4	99.15

Como se puede observar de la tabla 18, los polímeros P-1 y P-2 en los sistemas de CaCl_2 exhibieron pérdidas más severas de la viscosidad intrínseca, guardando la relación con su comportamiento reológico. Este hecho se debe no solo al efecto de encogimiento de las partículas, sino también a su tendencia a formar aglomerados (iones divalentes). Los porcentajes de pérdida de viscosidad intrínseca superan el 99%, indicando que el ion calcio fue mucho más efectivo apantallando, y distorsionando las moléculas que el ion sodio.

Finalmente, para observar mejor lo concluido en la tabla 18 y la figura 71, se presenta la comparación en términos de viscosidad aparente e intrínseca para sistemas de igual fuerza iónica en salmueras base NaCl y CaCl_2 para los polímeros estudiados.

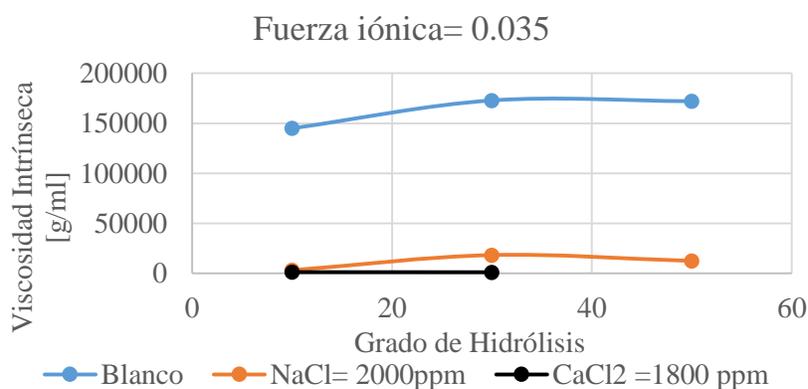


Figura 71. Comparación de la viscosidad intrínseca de los polímeros en sistemas de fuerza iónica equivalente.

De la figura 71, se puede apreciar que a pesar de tratarse de sistemas con igual valor fuerza iónica, los polímeros preparados en salmuera de NaCl, desarrollaron un mayor valor de viscosidad intrínseca que sus homólogos preparados en salmuera de CaCl₂. Además, al igual que el comportamiento reológico ya analizado para estos polímeros, para el caso de 1800 ppm de CaCl₂, a pesar de que el P-2 tiene mayor grado de hidrólisis, retuvo una viscosidad intrínseca igual que para el P-1.

3.3.4 Sistemas a TDS constante. Finalmente, se llevó a cabo un análisis para sistemas con salinidad total compuesta por las dos sales analizadas de forma independiente, previamente. Para ello se consideraron dos sistemas; uno donde prevaleciera el contenido de Ca²⁺ y otro donde prevaleciera el ion Na⁺. De acuerdo con esto se establecieron dos escenarios de salinidad como se muestra en la tabla 19. Se seleccionó un TDS de 2000 ppm, con el fin de poder comparar los resultados con los obtenidos para sistemas conformados por un solo tipo de sal.

Se prepararon las respectivas salmueras, de acuerdo con las fracciones de sales calculadas en la tabla 19 y se midieron las curvas de flujo para el análisis reológico (reómetro), y las mediciones punto a punto de viscosidad reducida a una tasa de corte de 7, 34 s⁻¹ para obtener el valor de viscosidad intrínseca.

En la figura 72 se condensan las curvas de flujo para cada condición de salinidad planteada en la tabla 18 para el polímero P-1, y para el nivel bajo de salinidad de NaCl (2000 ppm) y alto nivel de salinidad de CaCl₂ (1800 ppm).

Tabla 19.

Escenarios de TDS 2000 ppm variando concentración de iones Ca^{2+} y Na^+

Polímero	TDS [ppm]	Ca^{2+} [ppm]	Cl_2 [ppm]	CaCl_2 [ppm]	NaCl [ppm]
P-1	2000	700	1191.891	1891.891	108.108
P-1	2000	200	340.540	540.540	1459.45

Se puede observar en la figura 72, que, para el caso del polímero de menor grado de hidrólisis, P-1, la jerarquía del efecto de los iones presentes en la solución, sobre la reducción de la viscosidad estuvo relacionada con la presencia mayoritaria de iones divalentes. De esta forma, el sistema que más retuvo viscosidad fue el de sal monovalente a 2000 ppm de NaCl, seguido del sistema combinado con solo 200 ppm de Ca^{2+} . Los sistemas con pérdidas de viscosidad más severas fueron para las salmueras divalentes a 1800 ppm, y finalmente el sistema combinado con 700 ppm de Ca^{2+} y 108,08 ppm adicionales en NaCl. El mismo comportamiento y los mismos resultados de sensibilidad de la viscosidad con el sistema de salinidad se presentó para el polímero P-2, pero con un comportamiento más pseudoplástico analizado a partir de la pendiente de las curvas de flujo.

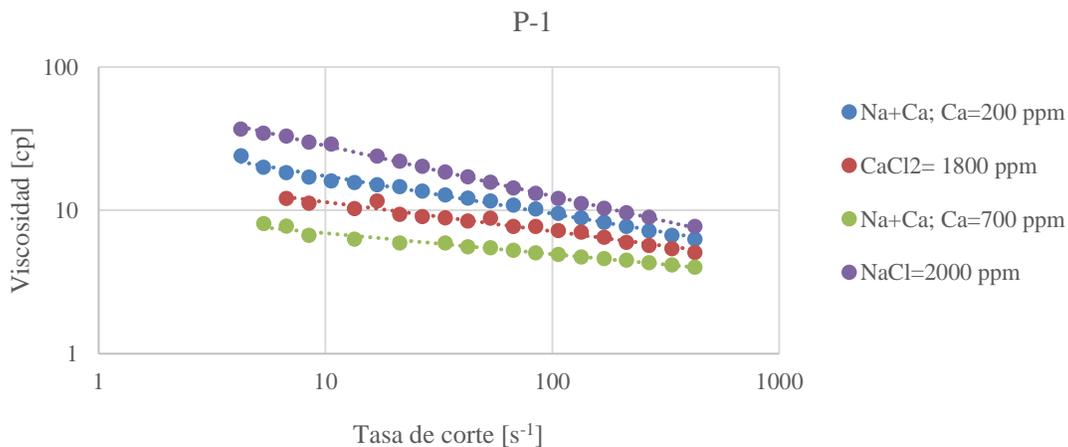


Figura 72. Comparación de curvas de flujo para el polímero P-1 en sistemas de TDS constante a diferentes relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, con sistemas de sales de composición únicamente monovalentes y divalentes equivalentes en concentración total.

Se calculó la viscosidad aparente de cada caso de salinidad a una tasa de corte de $7,3 \text{ s}^{-1}$, y se determinaron los porcentajes de pérdida de viscosidad que se resumen en la tabla 20, donde se puede notar que para el caso de las soluciones de salinidad compuesta con un contenido de $\text{Ca}^{2+}=700 \text{ ppm}$, tanto la pérdida de viscosidad aparente como la intrínseca fueron mayores que para el caso de solo CaCl_2 . Esto por supuesto, era de esperar, pues existe en el sistema un pequeño exceso de iones de sodio, que contribuyen a esa pérdida adicional de viscosidad.

Tabla 20.

Pérdidas de viscosidad intrínseca y aparente para los polímeros P-1 y P-2 en sistemas de TDS=2000 ppm con diferentes relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$.

Polímero	TDS [ppm]	Ca^{2+} [ppm]	Viscosidad aparente [cp]	Pérdida de viscosidad aparente [%]	Viscosidad intrínseca [g/ml]	Pérdida de viscosidad intrínseca [%]
P-1	2000	700	7.83	94.94	930.56	99.35
	2000	200	18.80	87.87	3935	97.28
P-2	2000	700	4.84	98.65	1507	98.31
	2000	200	45.57	87.35	6776	96.08

3.4 Análisis con técnicas complementarias

3.4.1 Mediciones de dispersión dinámica de luz (DLS). La eficiencia viscosificante de polímeros HPAM es alcanzada por los mecanismos asociativos, así como también, por la expansión de la cadena principal del polímero. La extensión de la cadena tiene dos componentes, el primero es debido a la expansión de las partículas en forma de espiral después de la disolución, y la otra es debida a la repulsión electroestática entre los grupos carboxílicos. Debido a su

estructura, el polímero de HPAM induce una variedad de fuerzas de interacción tales como hidrofóbas, electroestáticas, etc en solución

El tamaño hidrodinámico de las moléculas de HPAM está estrechamente relacionado con el comportamiento del polímero en solución. La técnica de dispersión dinámica de luz fue empleada en el presente estudio para analizar las variaciones de distribución de tamaño de partícula, esclareciendo las interacciones responsables de la disminución de la viscosidad para sistemas de alta salinidad (Cai et al., 2017). Es importante mencionar que la idea inicial fue hacer el análisis en función de tamaño hidrodinámico promedio, sin embargo, como se analizará más adelante debido la alta polidispersidad de los sistemas, no fue recomendable tomar el valor de tamaño promedio calculado por el equipo para compararlo con RMN, sino que el análisis se llevó a cabo directamente sobre los perfiles de distribución.

3.4.1.1 Soluciones poliméricas en agua desionizada. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cuanto al comportamiento reológico de los polímeros estudiados y el análisis de viscosimetría, para el presente capítulo se analizarán algunos de los puntos experimentales planteados en el capítulo 2, a través de técnicas analíticas complementarias con el fin de comprender la relación estructura-propiedad de las HPAM en sistemas de alta salinidad.

A diferencia de las reacciones químicas ordinarias, donde los productos son especies moleculares identificables y discretas, todas las reacciones de polimerización producen polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares. Esta característica se llama polidispersión (Willhite, 2010). Este es el caso de los tres polímeros estudiados los cuales como se puede observar en la tabla 21, en agua desionizada presentan un índice de polidispersidad cercano a 1 (siendo 1 el máximo). Es importante hacer énfasis en esta característica, ya que debido a dicha polidispersidad, este tipo de sistemas polielectrolitos resultó ser difícil de analizar por una falta de tendencias en su

comportamiento al evaluar parámetros que puedan afectar su condición inicial (blancos). Sin embargo, los resultados obtenidos permitieron desarrollar un análisis completo y preciso de los cambios a nivel microscópico, para poder relacionarlos con la capacidad viscosificante de los mismos.

Como se explicó en el capítulo 2, la información que se obtiene de forma directa en un experimento de dispersión dinámica de luz es la función de autocorrelación. Esta es función de las fluctuaciones de intensidad, que a su vez depende de la velocidad de cambio de las partículas. A través de la aplicación de la transformada Laplace la información es presentada en función de distribución de tamaño por intensidad.

Tabla 21.

Valores de índice de polidispersidad Pdi a partir de DLS

Polímero	Pdi
P-1	1
P-2	0.784
P-3	1

En la figura 73, se presenta la distribución de tamaño de partícula por intensidad para cada polímero en agua desionizada (blancos). En esta se puede apreciar que el polímero P-2 tiene una distribución monomodal, mientras que, los polímeros P-1 y P-3 presentan una distribución bimodal. Estos perfiles, coinciden con algunos estudios hechos en sistemas de polielectrolitos usando dispersión dinámica de luz, los cuales en ausencia de sales o a muy bajas fuerzas iónicas presentan un comportamiento de distribución de tamaño bimodal, correspondiente a la existencia de un modo rápido y un modo lento de relajación (Dai, Tam, & Jenkins, 2001). Tales

observaciones, han sido reportadas para diferentes sistemas de macromoléculas cargadas, incluyendo soluciones de polielectrolitos sintéticos y biológicos (Lima et al., 2009). El modo rápido es a veces interpretado como un proceso que involucra la difusión de una sola molécula, y por esto hace referencia a tamaños del orden de los 10 nm. Por otro lado, la presencia y el significado físico del modo lento no es bien entendido aún, pero varios estudios han mostrado que tales procesos o dinámica está relacionada con agregados o grandes dominios de polielectrolitos en el orden de los 100 nm (Dai et al., 2001), como también se presenta en los polímeros estudiados.

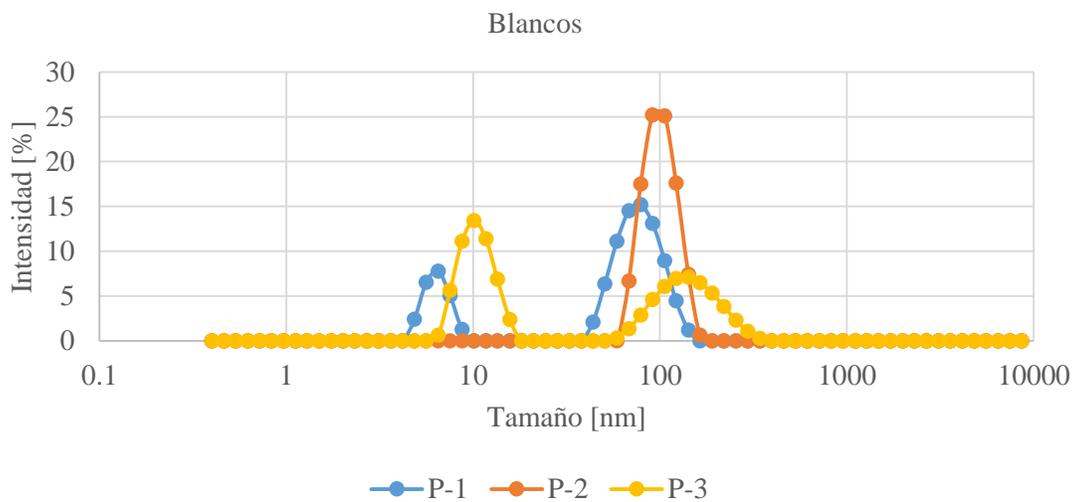


Figura 73. Distribución de tamaño de partícula por intensidad para los polímeros en agua desionizada.

3.4.1.2 Iones monovalentes. La presencia de sales en soluciones de HPAM, implica una electroneutralización de las zonas cargadas del polímero, apantallando las fuerzas de repulsión electrostática que son responsables de la extensión las macromoléculas. De esta forma, un apantallamiento efectivo, producto de un sostenimiento de cationes en las zonas cargadas negativamente, provoca un encogimiento y crispación de las moléculas reduciendo el volumen hidrodinámico en solución. Zhang Qin et al. (2013) encontraron que el efecto de apantallamiento de las sales inorgánicas permite que las moléculas de HPAM en forma de espiral se transformen a

una conformación más constructiva en solución salina. Estas modificaciones en la conformación y tamaño de las moléculas son el objetivo del presente capítulo, ya que hasta ahora, muchas publicaciones acerca de las propiedades reológicas de las HPAM han sido reportadas, pero la naturaleza de las interacciones a nivel microscópico y los mecanismos de asociación aun no son claros.

Las pérdidas de viscosidad mostradas en la sección anterior, así como los problemas incipientes de insolubilidad y cambio de coloración aparente de las soluciones fueron analizados y correlacionados con perfiles de distribución de tamaño, cambios en el valor de difusión y la morfología de las cadenas del polímero en soluciones de HPAM conforme se aumentó la salinidad y el tipo de catión, para los tres polímeros con diferente condición de hidrólisis.

Teniendo en cuenta la distribución de tamaño aparente inicial para cada polímero (blancos), se esperaría una modificación del perfil de distribución por la presencia de sales, con una dinámica de tendencia preferencialmente a modos de relajación rápido, o tamaños menores. Sin embargo, la naturaleza del catión en cuestión presupone también una serie de interacciones adicionales a través de las cuales busca su propio equilibrio termodinámico en solución que terminan afectando o alterando las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Debido a esto, para comprender los efectos de la presencia de sales dependiendo de su naturaleza, el estudio se dividió de igual forma en cationes monovalentes, divalentes y un caso de mezcla de ambos tipos.

En las figuras 74 a figura 76 se presentan los perfiles de distribución de tamaño de partícula para los tres polímeros estudiados en los tres niveles de salinidad por NaCl preestablecidos. Independiente del grado de hidrólisis, es evidente que la distribución de tamaño se corre hacia la izquierda a medida que aumenta la concentración de NaCl. Esto implicó que los coeficientes de difusión aumentarían y el radio hidrodinámico disminuiría con la concentración de la sal, teniendo

en cuenta el concepto de Stokes-Einstein (Cai et al., 2017). La reducción en el radio hidrodinámico aparente fue debido al incremento en la flexibilidad de las cadenas y el apantallamiento electrostático. De esta forma, se pudo concluir, que los resultados de dispersión de luz fueron acorde con los resultados de viscosidad previamente analizados. De estas figuras, también se puede apreciar que a baja salinidad (2000 ppm), los polímeros P-2 y P-3 revelaron una distribución muy similar a su condición inicial, debido posiblemente a un balance positivo para las fuerzas de repulsión por mayor cantidad de cargas presentes, lo cual se ajusta a los resultados en reología y viscosimetría, siendo estos, los polímeros que menor pérdida de la viscosidad aparente e intrínseca presentaron (bajas salinidades alto grado de hidrólisis, mejor retención de la viscosidad inicial).

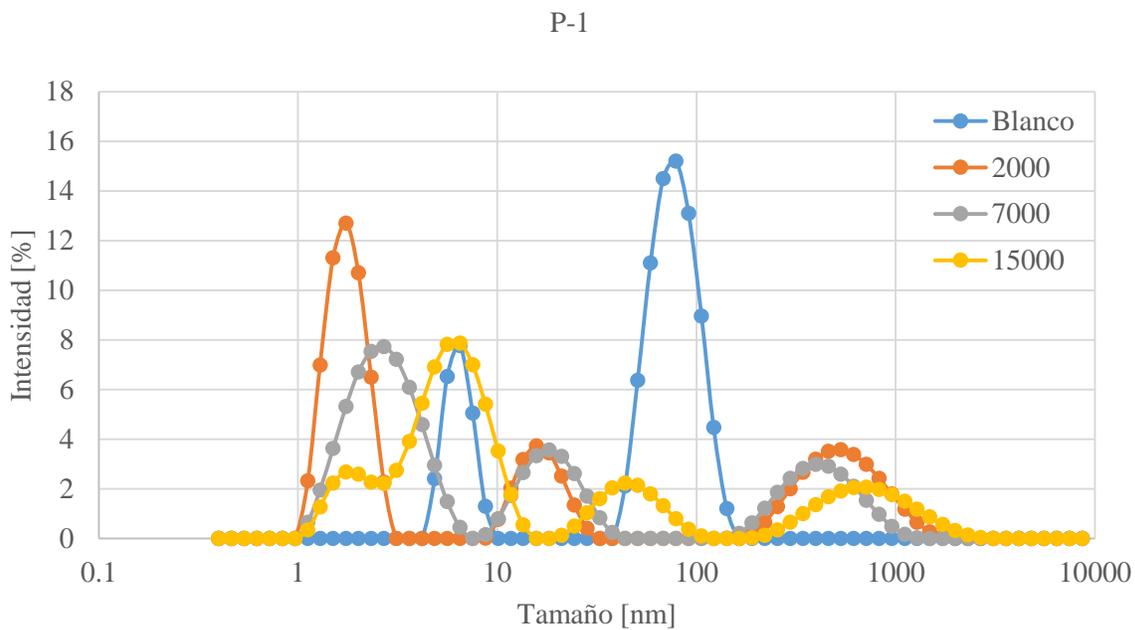


Figura 74. Distribución de tamaño de partícula para el polímero P-1 bajo los tres niveles de salinidad de NaCl.

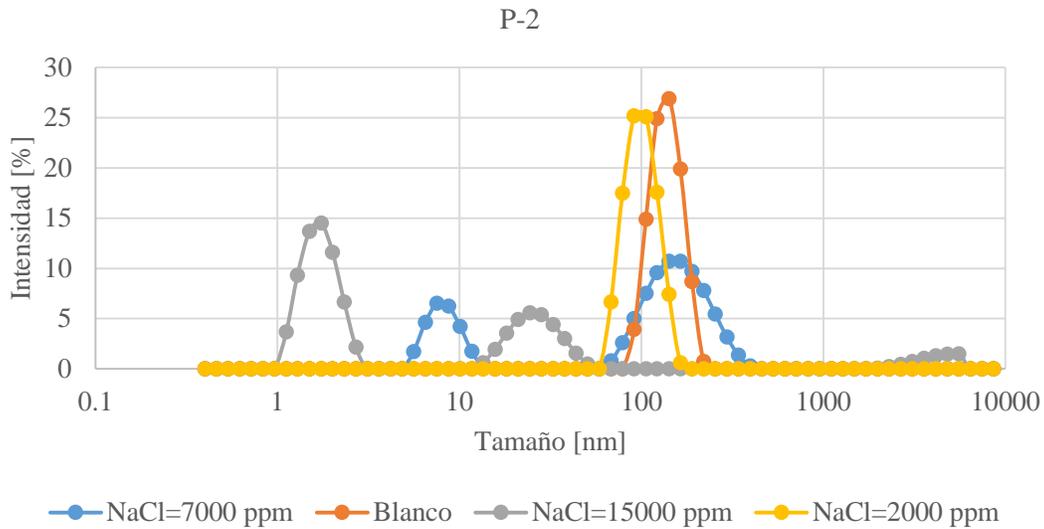


Figura 75. Distribución de tamaño de partícula para polímero P-2 bajo los tres niveles de salinidad por NaCl.

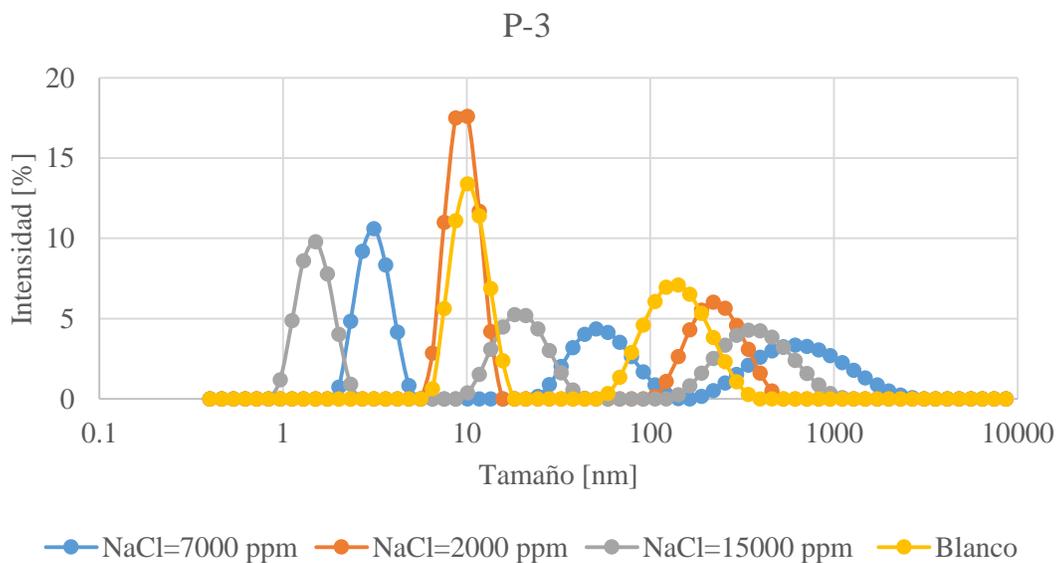


Figura 76. Distribución de tamaño de partícula para polímero P-2 bajo los tres niveles de salinidad por NaCl.

De acuerdo con las figuras 74 a figura 76, el polímero P-1 fue el más sensible al aumento de la salinidad, presentando una distribución trimodal, con un aumento importante de la intensidad (cantidad) de partículas en un modo muy rápido (tamaño menor a 10 nm), posiblemente debido al encogimiento de las moléculas por efecto de apantallamiento de las cargas. De acuerdo con la

literatura, la presencia de un pico a tamaño menor a 10 nm, no tiene un sentido físico muy claro, pudiendo tratarse de modos internos de agregación o ruido de los datos de función de correlación, ya que a tiempos muy cortos, el “*dead time*” de la electrónica puede dar lugar a un cambio en la función de correlación (Dai et al., 2001). Sin embargo, para el presente estudio, picos en el rango de estos tamaños fueron observados para casi todas las mediciones por lo que se tuvieron en cuenta en el análisis, señalándose como las moléculas que por efectos de apantallamiento efectivo se encogieron a tamaños mínimos. Los picos en tamaños entre 40-100 nm, denominado como rango intermedio, representan el tamaño promedio de las partículas en el mejor de los casos, es decir, el tamaño de máxima extensión sin formación de agregados; y el tercer pico en el modo más lento representa los inicios de estados de agregación de complejos poliméricos (>300 nm).

Para una mejor apreciación de los resultados de distribución en función de la intensidad de cada pico, se desarrollaron los diagramas de barras por rango de tamaño e intensidad y se presentan en las figuras 77 a figura 79. Para el caso del polímero P-2, en el nivel bajo de salinidad, la distribución presentó un ligero cambio, con un corrimiento de la distribución a un tamaño un poco menor a los 100 nm. Este comportamiento se asoció principalmente a un efecto positivo de la presencia de cargas a lo largo de la cadena que contrarrestó las interacciones iónicas y mantuvo la estructura extendida casi en el mismo tamaño promedio inicial. Para los niveles medios y altos, la distribución del polímero P-2 se dividió en 2 modas; una mantuvo su tamaño alrededor de los 100nm, que de acuerdo a los resultados podría considerarse como el tamaño original de las partículas por su condición de hidrólisis, y un pico en un modo más rápido, indicando tamaños menores, debido al encogimiento de las partículas por un balance a favor de las fuerzas de interacción y una pérdida de la extensión por un apantallamiento efectivo de las cargas como se mencionó en el análisis reológico. Finalmente, para el nivel alto de salinidad por NaCl (15000 ppm), el polímero P-2

presentó una disminución importante de la cantidad de partículas (intensidad) en el tamaño promedio (100 nm), con una redistribución de partículas en tamaños más pequeños y la presencia de unos cuantos agregados por un exceso de cationes libres y el inicio de interacciones intermoleculares.

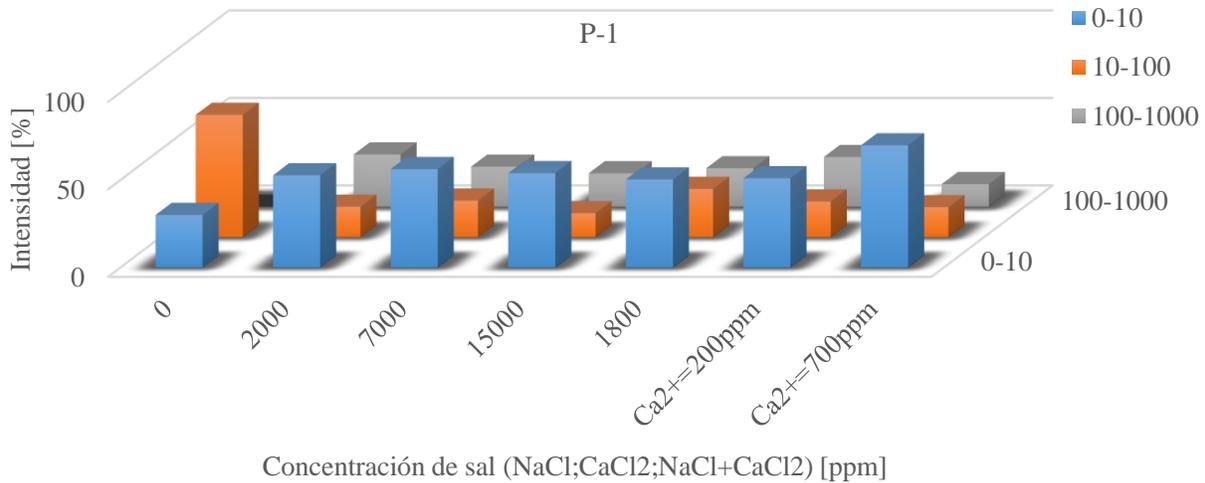


Figura 77. Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-1 para todas las condiciones de salinidad analizadas.

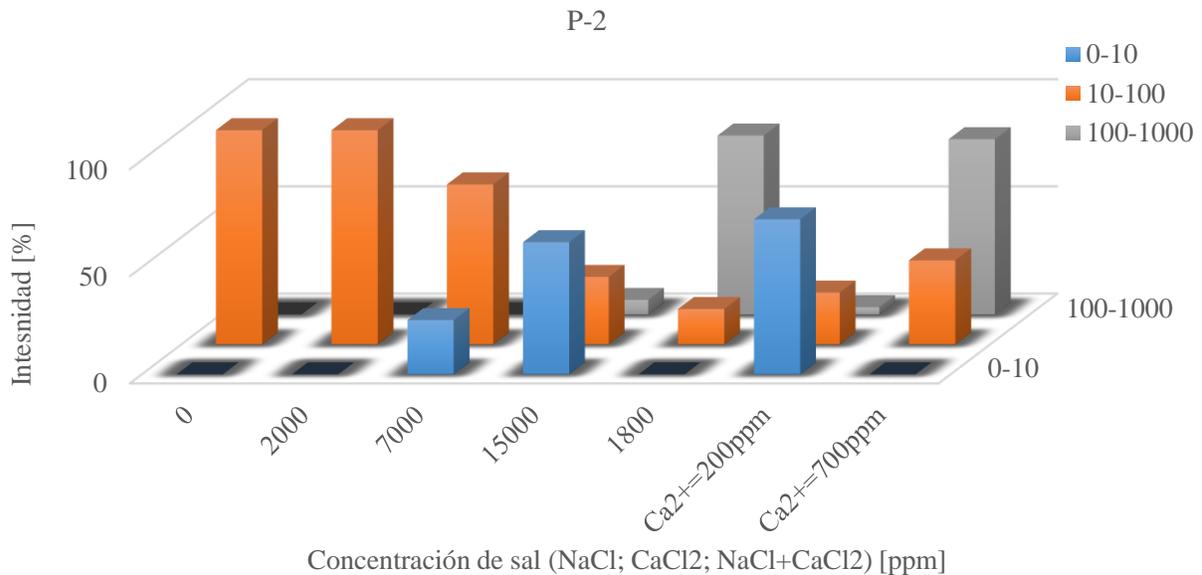


Figura 78. Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-2 para todas las condiciones de salinidad analizadas.

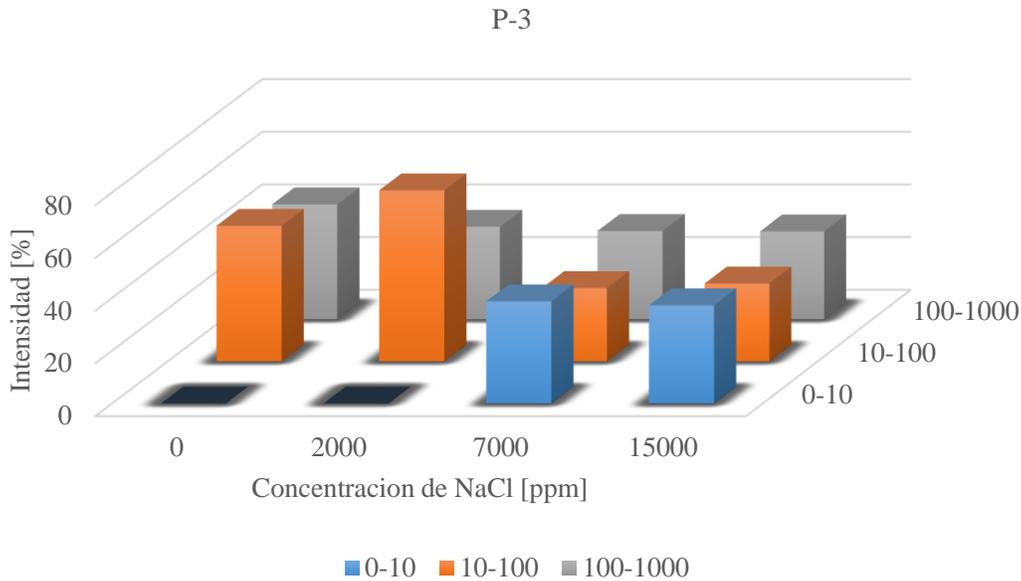


Figura 79. Diagrama de barras de porcentaje de intensidad de picos de distribución de tamaño del polímero P-3 en sistemas de salinidad monovalente.

El análisis hecho sobre las curvas de distribución de tamaño por intensidad se puede complementar y corroborar con la función de distribución en volumen, como se muestra en las figuras 80 para el polímero P-2. En el perfil en función del volumen se puede notar que, al nivel bajo de salinidad, los tamaños o el volumen de las moléculas de P-2 es casi igual a la inicial, mientras que para niveles medio y altos de salinidad por NaCl, se exhibe una importante reducción en el tamaño de las partículas. De igual forma, el polímero P-3 presenta una distribución de tamaños por volumen muy similar al del polímero P-2, en cuanto a su respuesta al aumento de la concentración de sal (figura 81), destacando que, para este caso, la inestabilidad intrínseca afectó la extensión de las moléculas exhibiendo tamaños ligeramente menores que el polímero P-2, a pesar de tener mayor grado de hidrólisis. Esto fue concluyente y concordante con los resultados de viscosimetría y reología (4% mejor retención de viscosidad).

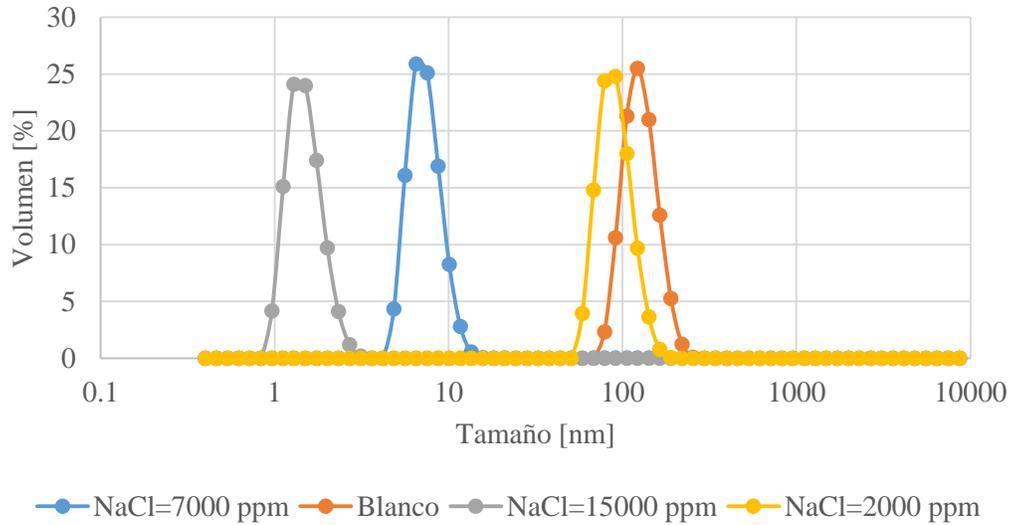


Figura 80. Distribución de tamaño en volumen para el polímero P-2 en los tres niveles de salinidad por NaCl.

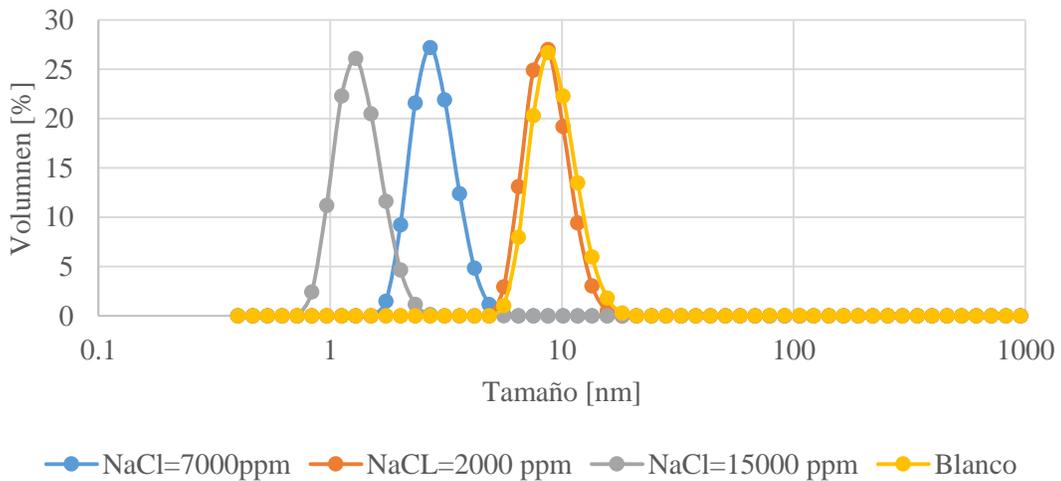


Figura 81. Distribución de tamaño en volumen para el polímero P-3 en los tres niveles de salinidad por NaCl.

Basado en las teorías de disoluciones de polielectrolitos, las interacciones intramoleculares, tanto a corto alcance como interacciones a largo alcance de las cadenas están directamente afectadas por los efectos electrostáticos impuestos por las cargas en las cadenas del polímero de

acuerdo con su condición de hidrólisis. Las interacciones de corto alcance contribuyen a la rigidez o adelgazamiento local de las cadenas. Y las interacciones de largo alcance está relacionadas con los efectos de volumen excluido en un buen solvente y también con las interacciones intermoleculares, expresadas con el segundo coeficiente virial (Cai et al., 2017). La fuerza de las interacciones electroestáticas puede ser moderada por el incremento de la concentración de sal y su efecto de electroneutralización de cargas. Sin embargo, un exceso de cationes puede significar una alteración de la calidad del solvente, como se explicó en la sección de insolubilidad por salado, que eventualmente conduce a una separación de fase del polímero de la solución, como el caso del polímero P-3 en el sistema de 1800 ppm de CaCl_2 .

Una redistribución en los valores de intensidad para cada tamaño con el aumento de la sal NaCl, reveló un cambio en la conformación de las partículas y de las interacciones entre las mismas. En las figuras 77 a figura 79, se puede apreciar como la intensidad de los tamaños de 100-1000 nm creció rápidamente para los polímeros de mayor grado de hidrólisis en los sistemas de alta salinidad (7000 ppm y 15000 ppm), y como consecuencia se presentaron los cambios de color de las soluciones (P-2 y P-3). Para el nivel de salinidad de 15000 ppm se considera que los polímeros presentan una forma de esferas duras debido a la pobre calidad del solvente.

Así como reológicamente el polímero P-2 exhibió la menor pérdida de la viscosidad con el contenido de sal, estructuralmente, fue el polímero que mantuvo un menor índice de polidispersidad y una distribución a tamaños alrededor de 100 nm, como su tamaño promedio inicial para sistemas de sales monovalentes. Esto dejó en claro, la relevancia del equilibrio de las fuerzas de repulsión e interacción iónica, acorde a la naturaleza del polímero, en función de la cantidad de cargas presentes y el ambiente salino del medio en su rendimiento.

La presencia de sal cambió la configuración de las cadenas como se reflejó en las funciones de distribución de tamaño para los tres polímeros, exhibiendo un comportamiento en el que las estructuras comenzaron a ser más compactas con el incremento de la concentración de sal. Se ha establecido que para concentraciones de sal mayores que la concentración del polímero, la solución de polielectrolito se aproxima a la de macromoléculas convencionales sin carga. Si un exceso de sal está presente, las interacciones electrostáticas pueden ser negligentes. Y por otro lado, con poca o sin sal, las interacciones electrostáticas son dominantes (Cai et al., 2017). Estas relaciones, tienen importantes efectos en las dimensiones del polímero y por tanto en su rendimiento, como se pudo observar en los resultados obtenidos.

Basado en los resultados de DLS, y teniendo presente las conclusiones ya presentadas a nivel reológico e intrínseco, una condición apropiada de hidrólisis puede mantener la viscosidad aparente del polímero en ambientes hostiles a su condición de polielectrolito. La razón posible y aquí sustentada está en que la conformación de las HPAM se puede transformar y poseer un mayor volumen hidrodinámico, causado por un aumento en las fuerzas de repulsión entre cargas del mismo signo. Dependiendo de la condición de hidrólisis, las interacciones que predominen pueden mantener una posición y tamaño dominante. De esta forma a bajas salinidad, un alto grado de hidrólisis alto contrarrestó el apantallamiento y mantuvo el tamaño como el caso del polímero P-2. Mientras que, bajos grados de hidrólisis pueden favorecer una reducción más significativa de la viscosidad por incapacidad de sostenimiento de la extensión de las partículas, como el caso del polímero P-1.

3.4.1.3 Iones divalentes. Con el objetivo de investigar la naturaleza de las interacciones entre las moléculas de HPAM y los cationes presentes, también se aplicó el análisis por dispersión dinámica de luz para los sistemas de HPAM preparados en salmueras de CaCl_2 .

Se determinaron los perfiles de distribución de los polímeros P-1 y P-2, para el nivel alto de CaCl_2 (1800 ppm) como se muestra en la figura 82. En esta figura se puede apreciar una distribución bimodal para el polímero P-2 con un modo lento en el orden de los 300 nm, identificándose como agregados. En el caso del polímero P-1, debido a su baja presencia de cargas, y por tanto su total apantallamiento, presenta un perfil con un gran número de partículas de tamaños menor a 10 nm. En la figura 83, se presente en diagrama de barras las intensidades correspondientes a cada pico en el perfil de distribución donde se puede apreciar mejor las variaciones de la distribución de tamaños por efecto de la presencia de sal divalente de acuerdo con la condición de hidrólisis de cada polímero.

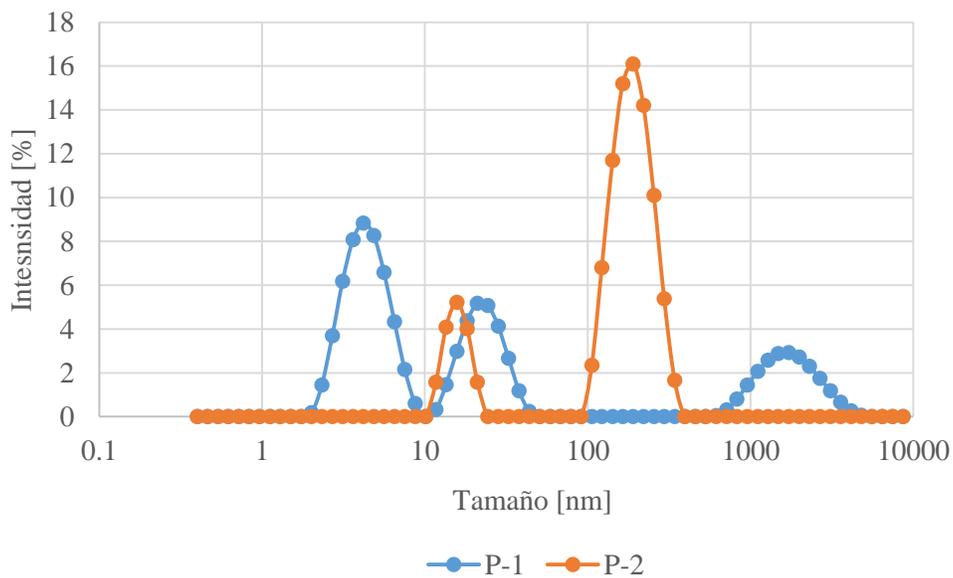


Figura 82. Distribución de tamaño por intensidad para los polímeros P-1 y P-2 en salmuera de 1800 ppm de CaCl_2 .

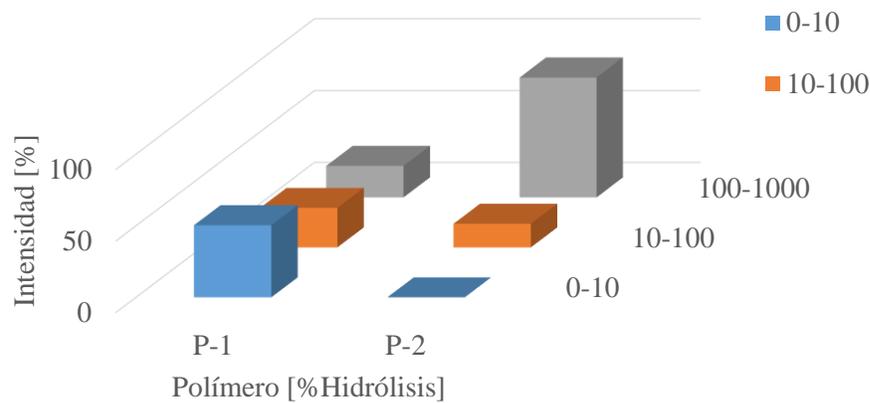


Figura 83. Diagrama de barras de la intensidad de los tamaños de partícula agrupados por rango para los polímeros P-1 y P-2 en salmuera de 1800 ppm de CaCl_2 .

A partir del diagrama de barras de la figura 83, se puede destacar las tendencias de cada polímero, para un mismo escenario de salinidad de acuerdo con su condición de hidrólisis. De esta forma, debido a su baja presencia de cargas y la imposibilidad de contrarrestar el efecto de los cationes divalentes, el polímero P-1 presentó una cantidad apreciable de partículas de tamaños pequeños debido a una compresión de las cadenas que reducen su volumen hidrodinámico, pero a su vez mantuvo un porcentaje importante de partículas en tamaños alrededor de 100 nm, que como se ha mencionado antes obedece al tamaño promedio de dichas partículas en agua de buena calidad. Por su parte, el polímero P-2, comparado con su inicial presentó una reducción importante de sus tamaños promedios (100 nm), exhibiendo una redistribución con tendencia hacia tamaños más grandes indicando una incipiente formación de agregados a punto de precipitar (coloración de la solución). De esta forma, se puede concluir también desde el punto de vista conformacional, que, para sistemas de iones divalentes, con el fin de evitar problemas de comportamiento de fase, es mejor tener polímeros con bajos grados de hidrólisis. Esto se puede analizar en profundidad a partir de la figura 77 y figura 78, donde se resumen los resultados para los niveles de salinidad por NaCl , CaCl_2 y una combinación de estos para los polímeros P-1 y P-2 que se mantuvieron solubles.

Comparando la distribución de tamaños para el nivel más alto de salinidad por NaCl y CaCl₂, se puede apreciar la influencia del grado de hidrólisis en el rendimiento del polímero en solución. Mientras que, para un nivel alto de salinidad por iones monovalentes, el polímero P-2 exhibió una distribución mejor, con una mayor proporción de tamaños promedios, para una salinidad alta de iones divalentes fue el polímero P-1. Por su única carga, el ion sodio ejerce el efecto de apantallamiento de forma efectiva, y por ello el polímero con menor cantidad de cargas en la cadena, presenta la mayor reducción en la viscosidad y la redistribución de tamaños aparentes hacia modos más rápidos. Por su lado, el ion calcio, adicional al efecto de compresión, tiene la habilidad de entrecruzamiento con las cadenas del polímero. De esta forma, mayor cantidad de cargas, mayor probabilidad de interacciones y formación de aglomerados que pueden resultar en precipitación, por ello el polímero P-2 con mayor grado de hidrólisis desarrolló un cambio más abrupto es su distribución de tamaño. De los resultados analizados, es importante notar la influencia de la naturaleza del catión y el grado de hidrólisis en la estabilidad del polímero a nivel conformacional.

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) resultó ser una herramienta muy útil para la determinación de tamaños de partícula y para poder observar las interacciones de los polímeros a través del incremento del tamaño de los agregados. A través de los resultados presentados fue posible analizar los fenómenos detrás de los problemas de insolubilidad analizados a partir de mediciones de viscosidad. DLS resultó ser la herramienta diagnóstica de las condiciones de estabilidad y comportamiento de fase del polímero más adecuada para comprender el efecto de las sales en la integridad de las HPAM.

3.4.1.4 Coeficientes de Difusión. Se graficó el coeficiente de difusión aparente de cada polímero, calculado a partir de las mediciones de DLS y la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación

10) para cada condición de salinidad por NaCl, y se presenta en la figura 84. Las variaciones del coeficiente de difusión de los tres polímeros (grados de hidrólisis) presentan dos zonas principales, muy acorde al comportamiento de los perfiles de distribución de tamaño y la tendencia de cambios en el tamaño aparente. La primera zona, entre la condición inicial y el nivel de salinidad más bajo (2000 ppm), se puede apreciar el efecto positivo del grado de hidrólisis alto (P-2 y P-3) en ambientes de baja salinidad, representado por un ligero cambio en el coeficiente de difusión respecto a la condición inicial, consecuente con lo mencionado antes (mantiene el tamaño hidrodinámico). Mientras que, para el polímero de bajo grado de hidrólisis P-1, para esta misma zona se da un cambio acentuado en el coeficiente de difusión, debido una baja cantidad de cargas que pudiesen generar fuerzas de repulsión que mantenga el polímero extendido, es decir el mismo coeficiente de difusión promedio.

La zona dos, entre el nivel bajo y medio exhibe un comportamiento casi constante (*plateau*) para los polímeros P-1 y P-2, que al igual que los perfiles de distribución de tamaño con el aumento de la concentración de sal presentaron pocas variaciones en los tamaños de partículas presentes. A diferencia de los polímeros P-1 y P-2 donde el balance de las fuerzas repulsivas favorece un mejor mantenimiento de la viscosidad a pesar de la condición de salinidad, para el polímero P-3, una mayor presencia de cargas y de cationes pone en ventaja las interacciones iónicas, y con ellos la inminente reducción de la extensión de las cadenas del polímero que provocan una disminución de la viscosidad de la solución y un aumento pronunciado del coeficiente de difusión inversamente proporcional al tamaño de las moléculas.

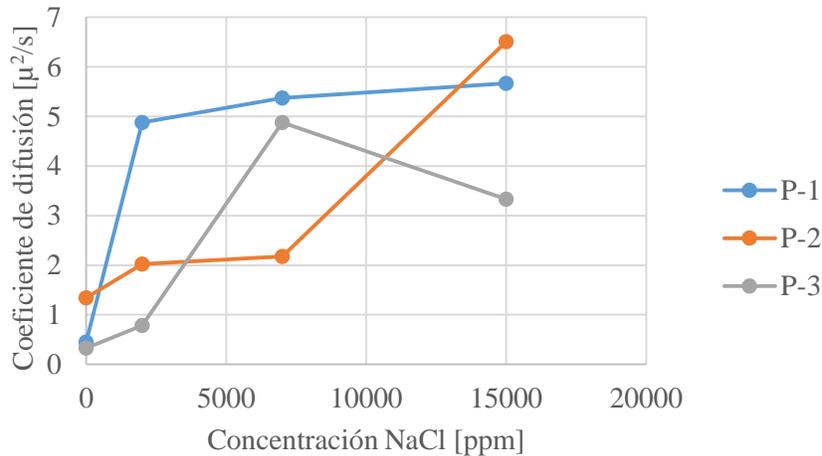


Figura 84. Coeficientes de autodifusión para partículas de HPAM bajo escenarios de salinidad por NaCl

De acuerdo con lo señalado en el capítulo 1, y con base en los resultados de reología y viscosimetría, el comportamiento del coeficiente de difusión es proporcional al aumento de la salinidad. En general, el comportamiento del coeficiente de difusión presentado en la Figura 84 estuvo muy sesgado a las variaciones y el predominio de tamaños mostrados en las Figuras 77 a figura 79 para cada polímero, con una tendencia particular para cada caso correspondiente a su condición de hidrólisis. Es importante indicar entonces, la relevancia de la condición de hidrólisis en el rendimiento y estabilidad química del polímero bajo ambientes de alta salinidad.

Los resultados con DLS proporcionaron una importante evidencia experimental de la íntima relación entre la estructura del polímero y las propiedades en solución, por lo que las modificaciones en el tamaño hidrodinámico tuvieron tan significativa influencia en la viscosidad del sistema. De forma general, la salinidad disminuye el tamaño hidrodinámico, y marca una tendencia a tamaños menores de la función de distribución con un aumento sostenido del coeficiente de difusión.

3.4.2 Coeficientes de Difusión con ^1H -DOSY. La técnica RMN-DOSY fue aplicada a algunas de las soluciones estudiadas previamente, con el fin de analizar las variaciones en los coeficientes de difusión de las moléculas de HPAM; sin embargo, las limitaciones de la técnica DOSY son aquellas inherentes a la RMN, por ejemplo, la baja sensibilidad del núcleo analizado y la necesidad de disponer de un espectrómetro de RMN con gradientes de campo magnético pulsado.

Cada problema en el análisis de mezclas por secuencias de gradiente de pulso ocasionará errores significativos en el análisis de la difusión concerniente a la diferenciación de las resonancias y limitará la capacidad de diferenciar los diferentes coeficientes de difusión de los componentes. Este problema se presentó para las muestras de polímeros a los diferentes niveles de salinidad. El espectro 2D-DOSY, es una técnica de posprocesamiento que permite una visualización más amena de los coeficientes de difusión, para aprovechar características físicas y químicas de la muestra en un solo experimento. Sin embargo, es un experimento que parte de un espectro ^1H de la muestra.

El análisis de espectros de ^1H no ha sido usado en soluciones de HPAM debido al solapamiento de las señales, la multiplicidad de las señales y el número de trenes necesarios para la obtención de una buena relación señal/ruido.

De acuerdo con lo mencionado, un análisis en profundidad de las variaciones de los coeficientes de difusión con el aumento de la concentración de sal a través de la técnica DOSY fue limitado a la una valoración cualitativa de los atributos del espectro, visualizando solo algunas señales presentes en un desplazamiento químico de 4,731 ppm correspondiente al agua y diferentes valores de Difusión. El tiempo de corrida de dichos experimentos fue de tan solo 20 minutos por muestra con un total de 8 trenes. Debido a esta condición de adquisición, y la imposibilidad de partir de un espectro ^{13}C para obtener una mejor elucidación e identificación de la componente polimérica en cada muestra, no fue posible determinar valores de radio hidrodinámico del polímero en solución.

Las figuras 85 a figura 87 se presentan los espectros DOSY del polímero P-1 en los tres niveles de salinidad por NaCl.

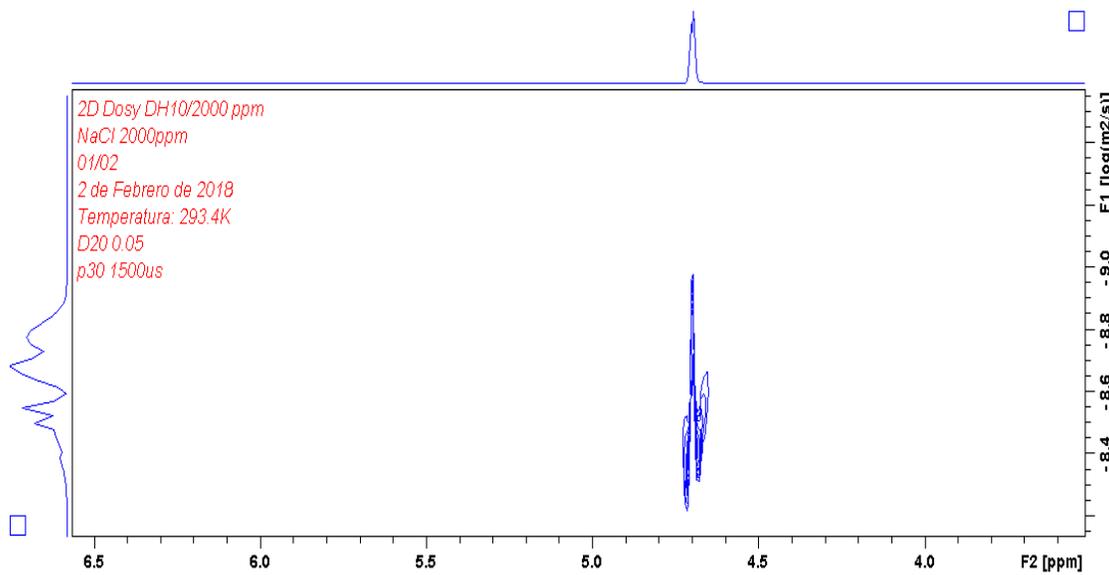


Figura 85. Espectro DOSY para polímero P-1 en 2000 ppm de NaCl

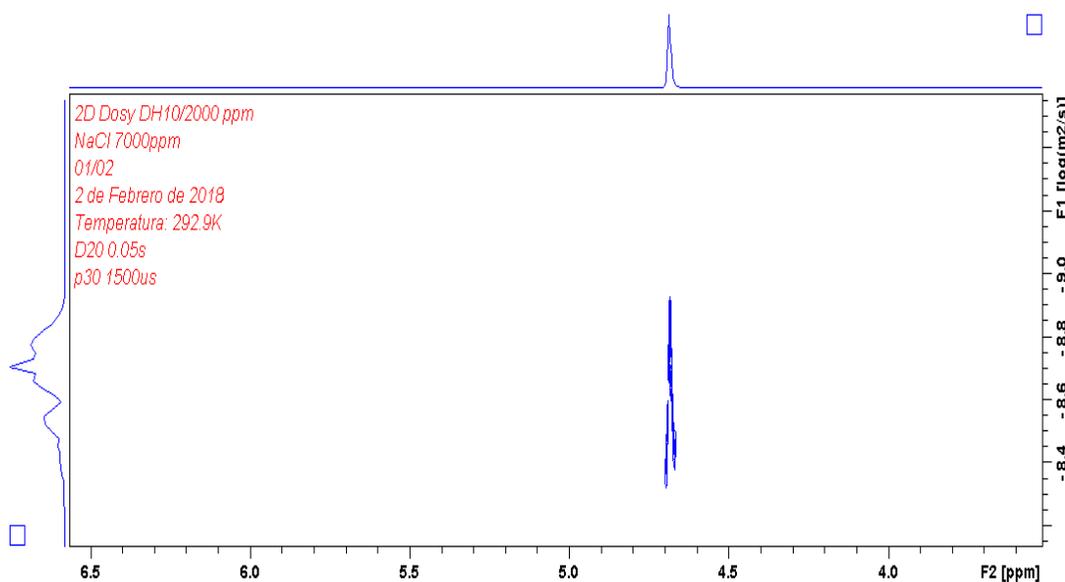


Figura 86. Espectro DOSY para polímero P-1 en 7000 ppm de NaCl

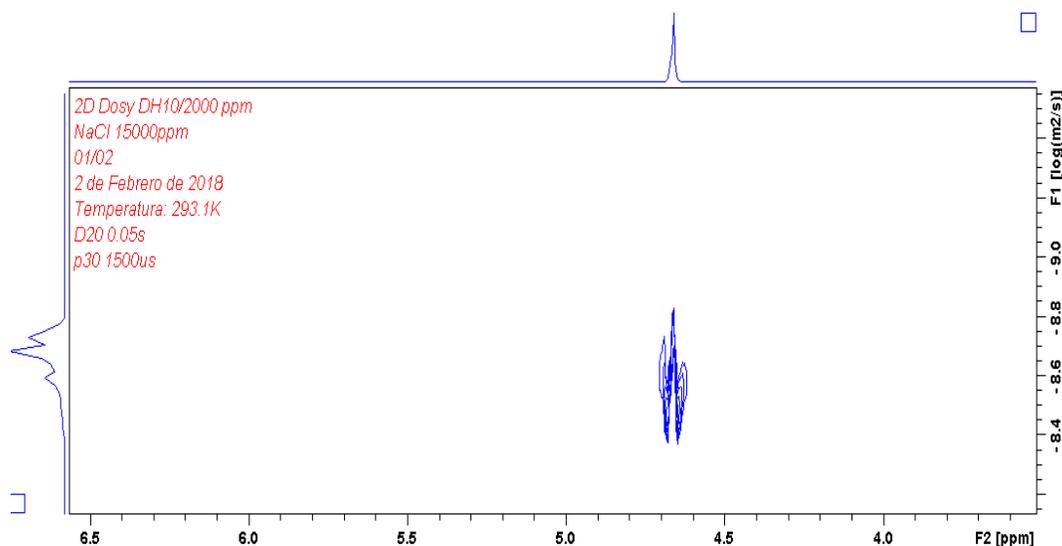


Figura 87. Espectro DOSY para polímero P-1 en 15000 ppm de NaCL

Como se puede observar en los espectros obtenidos para la muestra de P-1, en los tres niveles de salinidad por NaCl estudiados, se puede notar en el eje x (parte superior) la escala en ppm de los desplazamientos químicos de protón, con una única señal correspondiente al valor del agua (4,731 ppm). En el eje Y por su parte, se presentan una variedad de picos de diferentes características de difusión, pero aproximadamente en el mismo orden de magnitud. Las variaciones visuales de los espectros con el aumento de la sal no son significativas debido a los problemas mencionados al inicio de la presente sección. Adicionalmente, la presencia de una única señal en el eje de desplazamiento químico no permitió la clara identificación del polímero en solución.

Del mismo modo, se optó por analizar el polímero P-2 bajo el esquema de DOSY, pero los resultados presentaron la misma tendencia que el polímero P-1 (figura 88 y figura 89). Una única señal respecto al eje X, correspondiente al agua, no permitió la identificación del material polimérico.

Debido al infortunio en la capacidad de elucidación de la técnica RMN bajo el enfoque ^1H -DOSY, el análisis para esta parte de llevó a cabo a partir del coeficiente de difusión

correspondiente a cada pico obtenido en el eje Y que cruzaba con el centro de una señal en el área central del gráfico. En la tabla 22 se presentan los resultados para todas las señales obtenidas en cada espectro de acuerdo con el tipo de polímero.

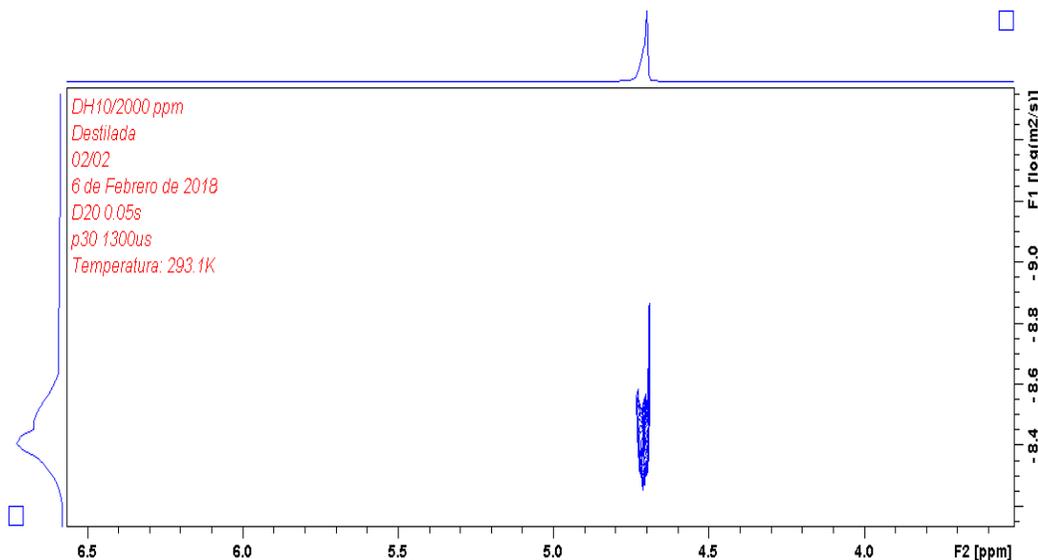


Figura 88. Espectro DOSY para polímero P-2 en agua desionizada (blanco)

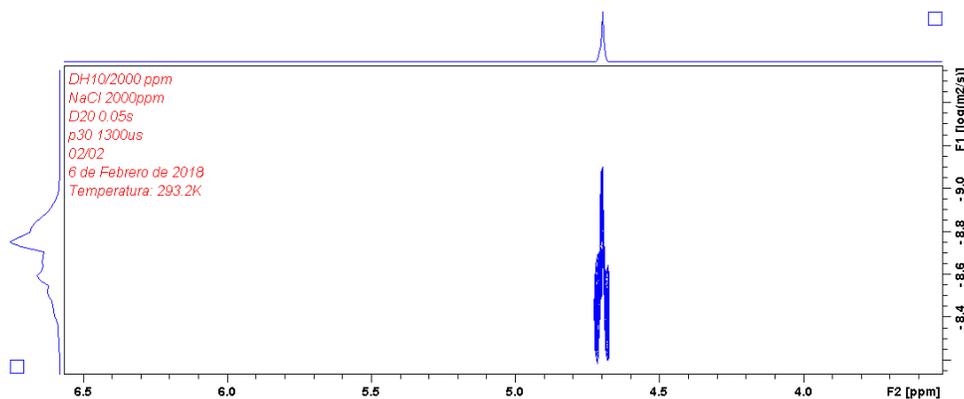


Figura 89. Espectro DOSY para polímero P-2 en salmuera de 1000 ppm de NaCl

Es importante mencionar, que los coeficientes de difusión calculados y presentados en la tabla 22 corresponden a valores muy similares a los coeficientes de difusión del agua a 25°C reportados en la literatura ($2.29\text{-}2.31 \times 10^{-9}$ m²/s). A partir de esto, se infirió que el espectro estaba mostrando

señales de difusión de moléculas de agua (disolvente) con ligeras variaciones en su coeficiente de difusión.

Tabla 22.

Coefficientes de difusión A partir de señales de espectros DOSY

Polímero	Condición de salinidad [ppm]	Señal eje Y	Coefficiente de difusión [m ² /s]	Radio hidrodinámico aparente [m]	Radio hidrodinámico aparente [nm]
P-1	2000	-8.77	1.69824E-09	1.2883E-10	0.1288
		-8.683	2.07491E-09	1.05443E-10	0.1054
		-8.551	2.8119E-09	7.78067E-11	0.0778
		-8.497	3.1842E-09	6.87096E-11	0.0687
	7000	-8.78	1.65959E-09	1.31831E-10	0.1318
		-8.707	1.96336E-09	1.11434E-10	0.1114
		-8.539	2.89068E-09	7.56863E-11	0.0757
		15000	-8.736	1.83654E-09	1.19129E-10
	-8.687		2.05589E-09	1.06419E-10	0.1064
	-8.596		2.53513E-09	8.63013E-11	0.0863
	-8.505		3.12608E-09	6.9987E-11	0.0700
	P-2	Desionizada	-8.14	7.24436E-09	3.02007E-11
2000		-8.753	1.76604E-09	1.23885E-10	0.1239
		-8.584	2.60615E-09	8.39493E-11	0.0839

Comparando los resultados obtenidos por RMN con DLS, se puede notar que los valores de coeficiente de difusión con RMN son mayores (10^{-9}) y por ello el radio hidrodinámico calculado a partir de estos es menor, sin tener sentido físico. Adicional no se presentó una tendencia marcada en los tamaños calculados concomitante con el aumento de sal.

4 Recomendaciones

- Probar otras técnicas RMN en 2D para obtener información directa y precisa de la forma, tamaño e interacciones de las moléculas de HPAM en ambientes de alta salinidad. Se puede continuar la investigación con la técnica DOSY pero editando la secuencia de adquisición del equipo de tal forma que la transformada de los datos parta de un análisis de ^{13}C para obtener mejor resolución y poder discriminar polímero del disolvente.
- Realizar la evaluación del cambio en el tamaño y forma de las moléculas teniendo en cuenta la temperatura de yacimiento para observar los efectos de la hidrolización del polímero sobre su integridad, conformación y comportamiento reológico.
- Ampliar los protocolos de evaluación de HPAM en el laboratorio con la inclusión de disciplinas interdisciplinarios que permitan comprender fenómenos relacionados con la reducción de capa de hidratación, reducción de la EDL y modificaciones en conformación y estructura espacial del polímero.

5 Conclusiones

- En sistemas de salinidad de prevalencia monovalente, el polímero con grado hidrólisis intermedio (polímero P-2) exhibió el mejor comportamiento reológico y viscosimétrico, debido a las fuerzas de repulsión entre las cargas negativas que contrarrestaron los efectos de apantallamiento de los cationes presentes. Además, fue el polímero que mantuvo una mejor distribución de tamaño respecto a su condición inicial, a medida que aumentó la concentración de sal.
- En presencia de iones divalentes, un bajo grado de hidrólisis fue más conveniente para mantener la viscosidad de la solución. La razón principal de este comportamiento es que el catión Ca^{2+} puede entrecruzarse con los grupos acrílicos de la HPAM, resultando en la coagulación de las moléculas (como el caso del polímero P-3), adicional al efecto de compresión que ejercen los iones de Na^+ .
- En términos de estabilidad y rendimiento de las HPAM, el grado de hidrólisis resultó ser una propiedad altamente sensible, ya que, de acuerdo con los resultados obtenidos, un alto valor de hidrólisis inicial implicó una pérdida de la eficiencia a nivel estructural y una limitación intrínseca, que redujo las propiedades viscosificantes del polímero, incluso en solventes de alta calidad.

- A medida que aumentó la concentración del sal (NaCl y CaCl_2) en la solución, las HPAM pasaron de ser sistemas de estructuras altamente polidispersas a conformaciones más constructivas, distribuidas en tres modos de relajación que representaron los estados de las moléculas en solución; un modo rápido, típico de moléculas pequeñas producto de la compresión de la molécula por apantallamiento; un modo central, haciendo referencia a los tamaños iniciales en solventes de bajo contenido iónico, y un modo lento, representando la formación de agregados por el efecto de entrecruzamiento que tienen los cationes con las moléculas de HPAM.
- La técnica de Dispersión Dinámica de Luz mostró ser una herramienta práctica y útil para la evaluación estructural de las HPAM en ambientes de alta salinidad, ya que permitió: determinar la distribución de tamaño de las moléculas y los cambios en las mismas con el aumento de la salinidad, aunar en las interacciones polímero-disolvente generando la conexión entre la relación estructura-propiedad y analizar el rendimiento del polímero de acuerdo a su grado de hidrólisis a partir de la determinación del coeficiente de difusión.

Referencias Bibliográficas

- Al-Bahar, M. A., Merrill, R., Peake, W., Jumaa, M., & Oskui, R. (2004). Evaluation of IOR Potential within Kuwait. Presentado en Abu Dhabi International Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/88716-MS>
- Algharaib, M., Alajmi, A., & Gharbi, R. (2011). Investigation of Polymer Flood Performance in High Salinity Oil Reservoirs. Presentado en SPE/DGS Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/149133-MS>
- API RP 63 - Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations | Engineering360. (s. f.-a). Adaptado 1 de mayo de 2018, a partir de <https://standards.globalspec.com/std/183645/api-rp-63>
- ASTM D2974-14 - Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils | Engineering360. (s. f.). Adaptado 25 de abril de 2018, a partir de <https://reference.globalspec.com/standard/3856173/astm-d2974-14>
- Bishop, J. B., Martin, J. C., & Rosenblum, W. M. (1991). A light scattering method for qualitatively monitoring aggregation rates in macromolecular systems. *Journal of Crystal Growth*, 110(1), 164-170. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90880-E](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90880-E)
- Bovey, F. A., & Mirau, P. A. (1996). *NMR of Polymers*. Academic Press.
- Bryan, J., Kantzas, A., & Bellehumeur, C. (2005). Oil-Viscosity Predictions From Low-Field NMR Measurements. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 8(01), 44-52. <https://doi.org/10.2118/89070-PA>

- Burrell, G. L., Dunlop, N. F., & Separovic, F. (2010). Non-Newtonian viscous shear thinning in ionic liquids. *Soft Matter*, 6(9), 2080-2086. <https://doi.org/10.1039/B916049N>
- Cai, S., Zhao, H., Li, T., He, X., Wang, X., Rodrigues, A. M., & Zhang, R. (2017). Influence of molecular interplay on the HPAM/UR rheological properties in an aqueous solution. *RSC Advances*, 7(59), 37055-37064. <https://doi.org/10.1039/C7RA05263D>
- Choi, S. K., Sharma, M. M., Bryant, S., & Huh, C. (2010). pH-Sensitive Polymers for Novel Conformance-Control and Polymer-Flood Applications. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 13(06), 926-939. <https://doi.org/10.2118/121686-PA>
- Coates, G. R., Xiao, L., & Prammer, M. G. (1999). *NMR logging: principles and applications*. Haliburton Energy Services.
- Cuadros-Moreno, A., Pimentel, R. C., Martínez, E. S. M., & Fernandez, J. Y. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8(4), 14.
- Dai, S., Tam, K. C., & Jenkins, R. D. (2001). Light Scattering of Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion (HASE) Polymer: Ionic Strength and Temperature Effects. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(2), 335-342. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010101\)202:2<335:AID-MACP335>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010101)202:2<335:AID-MACP335>3.0.CO;2-H)
- Definición de química analítica | Química Analítica. (s. f.). Adaptado 26 de abril de 2018, a partir de <http://www.quimicaanalitica.net/?q=definicion-quimica-analitica.html>
- Diffusion NMR. (s. f.). Adaptado 20 de abril de 2018, a partir de <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/diff/diff.html>

- Du, Y., & Guan, L. (2004). Field-scale Polymer Flooding: Lessons Learnt and Experiences Gained During Past 40 Years. Presentado en SPE International Petroleum Conference in Mexico, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/91787-MS>
- Durand, E., Clémancey, M., Lancelin, J.-M., Verstraete, J., Espinat, D., & Quoineaud, A. A. (2009). Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 16266-16276. <https://doi.org/10.1021/jp901954b>
- Durand, E., Clémancey, M., Quoineaud, A. A., Verstraete, J., Espinat, D., & Lancelin, J.-M. (2008). ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 22, 2604-2610. <https://doi.org/10.1021/ef700775z>
- Ebrahim Zeynali, M., & Rabbii, A. (2002). Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide and Study on Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Properties. *Iran. Polym. J.*, 11.
- ESCOFET, N. E. (s. f.). Medidas de coeficiente de difusión por RMN. Metodología, aspectos experimentales y fundamentos, 195.
- Espectrometría de resonancia magnética nuclear. (s. f.-a). Adaptado 20 de abril de 2018, a partir de https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_resonancia_magntica_nuclear
- Espinosa, M. (s. f.). Resonancia Magnética Nuclear: Una propuesta práctica y novedosa para la determinación del porcentaje de humedad de polímeros, (97), 18.
- Estelrich, J., & Pons, M. (1991). La espectroscopia de correlación fotónica y sus aplicaciones. *Industria farmacéutica: Equipos, procesos y tecnología*, (4), 81-86.
- Fernández, I. J. (s. f.). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera, 14.

- Fragozo, M., & Paz, J. (2014). Evaluación técnico-financiera de la inyección de polímeros en un yacimiento colombiano de crudo pesado (Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Gao, C. H. (2014). Comprehensive Correlations to Calculate Viscosity of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide. Presentado en SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/169700-MS>
- Garro Linck, Y. (2011). Caracterización por resonancia magnética nuclear de nuevos compuestos farmacéuticos sólidos. Adaptado a partir de <https://rdu.unc.edu.ar/handle/11086/149>
- Gradiente de campo magnético. (s. f.), 43.
- Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.
- Gregori, B., Guerra, M., Mieres, G., Alba, L., Brown, A., Rangel, N., de la Hoz, Y. (2008). Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR y RMN (1H y C13). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, ISSN 0121-6651, Vol. 9, N°. 4, 2008, pags. 377-388.
- Hu, Z., Haruna, M., Gao, H., Nourafkan, E., & Wen, D. (2017). Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(12), 3456-3463.
- Ikegami, A., & Imai, N. (1962). Precipitation of polyelectrolytes by salts. *Journal of Polymer Science*, 56(163), 133-152. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205616312>
- Jiménez, A. M. (2009). Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (Surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías (Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

- Jiménez, A. M. (2015). Metodología para el diseño de baches en un proceso de inyección de polímeros a partir de fenómenos de interacción roca/fluidos presentes. (Magíster). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Kadima, W., McPherson, A., Dunn, M. F., & Jurnak, F. A. (1990). Characterization of precrystallization aggregation of canavalin by dynamic light scattering. *Biophysical Journal*, 57(1), 125-132. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(90\)82513-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(90)82513-3)
- Kitayama, T., & Hatada, K. (2013). *NMR Spectroscopy of Polymers*. Springer Science & Business Media.
- Lake, L. (1989). *Enhanced Oil Recovery*.
- Lee, S., Kim, D. H., Huh, C., & Pope, G. A. (2009). Development of a Comprehensive Rheological Property Database for EOR Polymers. Presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/124798-MS>
- Levitt, D. B., Slaughter, W., Pope, G., & Jouenne, S. (2011). The Effect of Redox Potential and Metal Solubility on Oxidative Polymer Degradation. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 14(03), 287-298. <https://doi.org/10.2118/129890-PA>
- Lima, A. M. F., Soldi, V., & Borsali, R. (2009). Dynamic light scattering and viscosimetry of aqueous solutions of pectin, sodium alginate and their mixtures: effects of added salt, concentration, counterions, temperature and chelating agent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(9), 1705-1714. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000900020>
- Lopes, L. F., & Silveira, B. M. O. (2014). *Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR Applications*.

- López, R., & Oliveros, J. (2011). Estudio de la agregación de asfaltenos colombianos y determinación de su peso molecular promedio por 1H-DOSY-NMR (Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Margreth, M., Schlink, R., & Steinbach, A. (2010). Water Determination By Karl Fischer Titration. En S. C. Gad, *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470571224.pse415>
- Martínez, H., & Aguillón, P. (2017). Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas utilizando resonancia magnética nuclear (Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Maya-Toro, G.-A., Castro-García, R.-H., Jiménez-Díaz, R., & Muñoz-Navarro, S.-F. (2015). Analysis of mixing parameters for polymer gels used for the correction of water injection profileS. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(1), 43-68.
- Melo, D., Aparecida, M., Silva, D., P.g, I., Godoy, D., M.r, G., & Sanmartim, A. N. (2002). Polymer Injection Projects in Brazil: Dimensioning, Field Application and Evaluation. Presentado en SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/75194-MS>
- minispec mq-one Series User Manual. (s. f.), 86.
- Molano, A. M. J., Navarro, S. F. M., & Díaz, R. J. (2014). Metodología para el diseño de baches en un proceso de inyección de polímeros para recobro mejorado, considerando fenómenos de interacción roca/fluidos. *Revista Fuentes*, 12(2). Adaptado a partir de <http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/4791>

- Moradi-Araghi, A., & Doe, P. H. (1987). Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. *SPE Reservoir Engineering*, 2(02), 189-198. <https://doi.org/10.2118/13033-PA>
- Morcillo, J., & Rubio, J. M. (1998). *Temas básicos de química*. Alhambra.
- Morel, D. C., Labastie, A., Nahas, E., & Jouenne, S. (2007). Feasibility Study for EOR By Polymer Injection In Offshore Fields. Presentado en International Petroleum Technology Conference, International Petroleum Technology Conference. <https://doi.org/10.2523/IPTC-11800-MS>
- MORENO, M. I. B., & LAMPION, N. C. (2009). Estudio comparativo de modelos reológicos para lodos de perforación, (2009), 37.
- Muller, G. (1981). Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, 5(1), 31-37. <https://doi.org/10.1007/BF00255084>
- Muller G., Laine J. P., & Fenyo J. C. (2003). High-molecular-weight hydrolyzed polyacrylamides. I. Characterization. Effect of salts on the conformational properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17(3), 659-672. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.170170305>
- Nasr-El-Din, H. A., Hawkins, B. F., & Green, K. A. (1991). Viscosity Behavior of Alkaline, Surfactant, Polyacrylamide Solutions Used for Enhanced Oil Recovery. Presentado en SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/21028-MS>
- Needham, R. B., & Doe, P. H. (1987). Polymer Flooding Review. *Journal of Petroleum Technology*, 39(12), 1.503-1.507. <https://doi.org/10.2118/17140-PA>

- Osterloh, W. T., & Law, E. J. (1998). Polymer Transport and Rheological Properties for Polymer Flooding in the North Sea. Presentado en SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/39694-MS>
- Pachón, Z. (2005). Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear. (Magister). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Pande, A. (1975). Handbook of moisture determination and control. Principles, techniques, applications. Vol. 3. *Handbook of Moisture Determination and Control. Principles, Techniques, Applications. Vol. 3.* Adaptado a partir de <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19770432504>
- Quiored - Tutorial de Espectroscopía. Elucidación estructural:RMN - Acoplamiento espín-espín (Técnicas de doble resonancia y secuencias de pulsos). (s. f.). Adaptado 30 de abril de 2018, a partir de <http://www.ugr.es/~quiored/espec/pulso.htm>
- Ryles, R. G. (1988). Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes. *SPE Reservoir Engineering*, 3(01), 23-34. <https://doi.org/10.2118/13585-PA>
- Samanta, A., Bera, A., Ojha, K., & Mandal, A. (2010). Effects of Alkali, Salts, and Surfactant on Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(10), 4315-4322. <https://doi.org/10.1021/je100458a>
- Sandoval, M. I., Navaro, M., F, S., & Molina Velasco, D. (2017). Onset of the Asphaltene Flocculation and Asphaltene Hydrodynamic Radius Determination Using H-Diffusion-Ordered Spectroscopy DOSY NMR. Presentado en SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/185558-MS>

- Sheng, J. (2010). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Gulf Professional Publishing.
- Shupe, R. D. (1981). Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers. *Journal of Petroleum Technology*, 33(08), 1.513-1.529. <https://doi.org/10.2118/9299-PA>
- Sohn, W. O., Maitin, B. K., & Hartwig, V. (1990). Preconditioning Concepts in Polymer Flooding in High-Salinity Reservoirs: Laboratory Investigations and Case Histories. *SPE Reservoir Engineering*, 5(04), 503-507. <https://doi.org/10.2118/17675-PA>
- Solvatación | La Guía de Química. (s. f.). Adaptado 2 de mayo de 2018, a partir de <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/solvatacion>
- Sorbie, K. S. (1991). *Polymer-Improved Oil Recovery*. Springer Netherlands. Adaptado a partir de [//www.springer.com/la/book/9780216926936](http://www.springer.com/la/book/9780216926936)
- St. Kenyeres J., & Ursu V. (2003). Polyacrylamide. I. Polymer content and hydrolysis level determination by potentiometric titration. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(1), 275-281. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.170180126>
- Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (1994a). Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12(1), 9-23. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0920-4105(94)90003-5)
- TEMA10FQO.pdf. (s. f.-a). Adaptado a partir de <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf>
- The Basics of NMR. (s. f.). Adaptado 20 de abril de 2018, a partir de <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>
- Torabi, F., Luo, W., & Xu, S. (2013). Chemical Degradation of HPAM by Oxidization in Produced Water: Experimental Study. Presentado en SPE Americas E&P Health, Safety, Security

- and Environmental Conference, Society of Petroleum Engineers.
<https://doi.org/10.2118/163751-MS>
- University of Guelph, Marangoni, A. G., Peyronel, M. F., & University of Guelph. (2014). *Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*. AOCS.
<https://doi.org/10.21748/lipidlibrary.40797>
- Vargas, S. (2017). Evaluación del efecto de los iones divalentes presentes en el agua de formación sobre la adsorción estática de un surfactante extendido mediante Resonancia Magnética Nuclear y pruebas de Laboratorio. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Velásquez, H. J. C. (s. f.). Reología de fluidos y su aplicación en el área de los alimentos, 88.
- Ward, J. S., & Martin, F. D. (1981). Prediction of Viscosity for Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in the Presence of Calcium and Magnesium Ions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 21(05), 623-631. <https://doi.org/10.2118/8978-PA>
- Wever, D. A. Z., Picchioni, F., & Broekhuis, A. A. (2011). Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1558-1628. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006>
- Willhite, G. P. (2010). *Polymer Flooding*. Society of Petroleum Engineers.
- Xin, X., Wang, L., Shen, J., Xu, G., & Li, Y. (2014). Rheological properties of hydrolyzed polyacrylamide/sodium oleate mixed system in the presence of different inorganic salts. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 114, 15-21.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.12.009>
- Zaitoun, A., & Potie, B. (1983). Limiting Conditions for the Use of Hydrolyzed Polyacrylamides in Brines Containing Divalent Ions. Presentado en SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/11785-MS>

Zetasizer Nano ZS para tamaño, potencial zeta, movilidad de proteínas y microreología. (s. f.).

Adaptado 20 de abril de 2018, a partir de
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>

Zeynali, M. E., Rabii, A., & Baharvand, H. (2004). Synthesis of partially hydrolyzed polyacrylamide and investigation of solution properties (Viscosity Behaviour). *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 13, 479-484.

Zhou, X., Hines, P., & Borer, M. W. (1998). Moisture determination in hygroscopic drug substances by near infrared spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17(2), 219-225. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(97\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(97)00182-9)

Apéndices

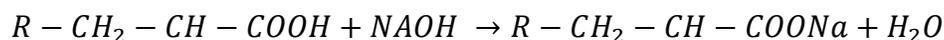
Apéndice A. Procedimiento para la caracterización de HPAM a partir de técnicas convencionales

A continuación, se resumen los principales aspectos y consideraciones de cada método seleccionado para la determinación de las propiedades contempladas dentro de la caracterización básica de HPAM.

A.1. Grado de hidrólisis

Convencionalmente, el porcentaje de hidrólisis puede ser calculado a través de titulación conductimétrica, contenido de nitrógeno o titulación potenciométrica. El problema de estos métodos es que la precisión de la medición recae en la cantidad de muestra, el conocimiento de su concentración y la posible presencia de sales inorgánicas que pueden introducir errores en la medición (Taylor & Nasr-El-Din, 1994a). De éstas, la titulación potenciométrica es comúnmente la más utilizada. Esta técnica requiere que la concentración de la solución sea conocida, ya que solo la cantidad de grupos carboxilatos son determinados (cuantificados). En la mayoría de las aplicaciones, el polímero en su forma de ácido carboxílico es titulado con hidróxido de sodio 0,01 a 0,1 N (Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002). El número de equivalentes de base requeridos para llevar la solución de polímero de pH=3 a pH=7, es igual al número de equivalentes de grupos

carboxilatos de sodio (Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002). La reacción de neutralización de los grupos de ácido carboxílico por hidróxido de sodio es la siguiente.



La titulación potenciométrica es una técnica tediosa, que requiere condiciones de equilibrio que son difíciles de establecer durante el proceso de titulación. Debido a esto, su exactitud es sensible a la estabilidad de los instrumentos de medición.

En el presente trabajo, el grado de hidrólisis de cada polímero se determinó a través de titulación potenciométrica. Para esto se prepararon soluciones madre de cada polímero a 5000 ppm en agua desionizada siguiendo el procedimiento de la práctica recomendada API-RP-63. A partir de estas soluciones madres, se preparó tres soluciones diluidas de 200 g a 1000 ppm de cada polímero. Antes de llevar a cabo el procedimiento de medición, las soluciones se dejaron en agitación por al menos 30 minutos. Con la ayuda de buretas digitales, se dosificaron correctamente los titulantes, llevando conteo de gotas en volumen total adicionado durante la titulación (figura A.1). Cada gota adicionada a la solución correspondía a un volumen de 0,04 ml aproximadamente. La adición de los titulantes se hizo durante agitación continua en plancha magnética, con el fin de garantizar una completa homogenización del titulante agregado a la solución y por tanto una obtener una correcta medición del pH.

Usando pH-metro, debidamente calibrado, se establecieron los puntos finales de cada parte del proceso (reacción) de titulación. Se midió el pH inicial de cada solución, y se inició el proceso con la adición de ácido clorhídrico HCl 1N hasta alcanza pH de 3. Bajo esta condición, las soluciones se dejaron estabilizar por 30 minutos en agitación continua. Después de los 30 minutos, se volvió a medir pH, corroborando que su valor fuera 3. Después, la solución se llevó a pH de 3,3 adicionando la base NaOH 0,1N. Finalmente, se registró el volumen de base adicional para

alcanzar el punto final de la reacción a un pH de 7. El número de equivalentes de base requeridos para llevar la solución de pH=3,3 a pH=7,0 es igual al número de equivalentes de grupos carboxilato de sodio presentes.

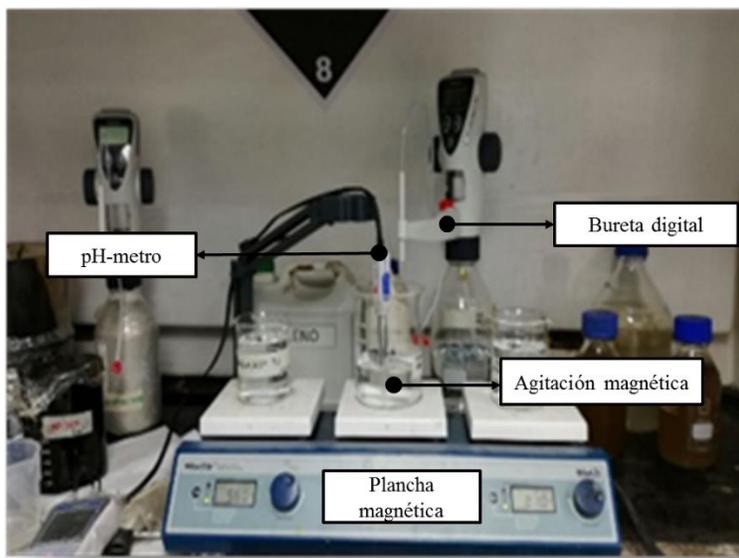


Figura A.90. Montaje experimental para la determinación del grado de hidrólisis.

Finalmente, se calculó el porcentaje de hidrólisis con base en la reacción de neutralización a través de la ecuación 1:

$$\% \text{ de Hidrólisis} = \frac{V * N * 0,072}{0,2 * (1 - M)} * 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

V = volumen de NaOH dosificado de pH 3,3 a 7,0

M = humedad del polímero

N = normalidad del NaOH = 0,1

0.072 = miliequivalentes del ácido acrílico en la muestra

0.2 = peso del polímero en la alícuota de 200 ml

Los resultados obtenidos para cada polímero se presentan en la tabla 4

A.2 Porcentaje de Humedad

El porcentaje de humedad en HPAM hace referencia a la cantidad de agua estructuralmente asociada al polímero debido a su carácter altamente higroscópico, por la presencia de grupos polares hidrófilos.

El porcentaje de humedad, teóricamente, es una propiedad que puede ser determinada a través de valoración Karl-Fisher, gravimetría o métodos más rigurosos como liofilización. De estos, el método gravimétrico, siguiendo la norma ASTM D 2974-87, fue aplicado a las muestras de HPAM seleccionadas.

Tabla A.23.

Grados de hidrólisis calculados a partir de titulación potenciométrica para los polímeros

Polímero	pH inicial	Volumen de NaOH pH=3.3 a pH=7 [ml]	Hidrólisis [%]	Hidrólisis Promedio [%]
	6.34	2.64	10.05	
P-1	6.66	2.76	10.51	10.15
	6.86	2.60	9.90	
	7.62	9.12	35.08	
P-2	7.05	8.89	34.19	34.64
	7.34	9.01	34.65	
	8.43	12.76	48.92	
P-3	8.3	13.07	50.11	51.31
	8.58	14.32	54.90	

Grosso modo el método gravimétrico consiste en pesar 1,5 g de polímero en estado seco (sólido) y llevarlo al horno a 100-105°C durante una hora (inicialmente). Después del calentamiento, la muestra se deja reposar en desecador durante 30 minutos, y es pesada nuevamente. El contenido de humedad se expresa como el porcentaje de pérdida en peso, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\%Humedad = \left(\frac{peso_{inicial} - peso_{final}}{peso_{inicial}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

Este procedimiento se repite, hasta que la diferencia de la masa medida después de calentar en periodos subsecuentes de 30 minutos en el horno, sea menor al 5%.

Para cada muestra de polímero, el procedimiento explicado se hizo por triplicado, y el porcentaje de humedad final se reportó como un promedio, como se muestra en la tabla A.2.

Tabla A. 24.

Porcentajes de humedad de los polímeros a través de método gravimétrico.

Polímero	Porcentaje de humedad (%)			Promedio
	1	2	3	
P-1	5.93	6.07	6.02	6.07
P-2	6.08	6.14	6.12	6.11
P-3	6.58	6.36	6.30	6.41

A.3 Estructura molecular

La identificación de la estructura molecular es quizás lo más importante en el proceso de caracterización del material polimérico, pues a través de esta se corrobora la calidad del material entregado por el proveedor y se tiene una premisa de su estabilidad de acuerdo con su composición.

Numerosas técnicas han sido implementadas en industrias de polímeros, y macromoléculas para su elucidación. Dentro de estas se encuentra la espectroscopia Infrarrojo IR, la cual consiste en la generación de un estímulo físico mediante irradiación con luz infrarroja provocando una serie de vibraciones en la molécula, que la mayoría de las veces, son detectadas por el equipo y de esta forma proveen información acerca de la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales mediante la representación visual de dichos resultados en espectros.

La frecuencia a la que una molécula vibra depende de la masa de sus átomos y la rigidez de sus enlaces. Átomos de mayor masa, vibrarán más lento que átomos más ligeros, y de esta manera es posible concluir que, para un grupo de átomos con energías de enlace aparentemente similares, la frecuencia disminuirá con el incremento de la masa molecular de los átomos (Martínez & Aguillón, 2017) (Tabla A.3).

Enlaces fuertes, por lo general son más rígidos, requiriendo más fuerza para lograr que vibren. Entonces, átomos con enlaces más fuertes normalmente vibrarán más rápido que átomos con enlaces débiles. De esta manera, en un grupo de átomos con masas moleculares similares, la frecuencia incrementará, a medida que lo haga su energía de enlace (Tabla A.3).

En el presente trabajo, la identificación estructural de los polímeros seleccionados se llevó a cabo en el espectrómetro de infrarrojo Jasco, disponible en el laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano del Petróleo (figura A.2).

Para esta prueba fue necesario que la muestra se encontrara en estado sólido, libre de su contenido de agua inicial. En función de esto, el procedimiento se llevó a cabo con el polímero resultante de la prueba de humedad. Esto, con el fin de evitar que la señal del grupo amida se solapara o se alterara por los enlaces OH del agua presente en el polímero. Antes de poner la muestra en el lente del equipo, esta fue macerada usando un mortero para disminuir el tamaño de la partícula y de esta forma evitar el exceso de dispersión de la luz irradiada. Se aseguró que el equipo estuviera totalmente limpio, sobre todo, en la zona de generación de luz infrarroja.

Tabla A. 25.

Frecuencia de vibración de enlaces

Enlace	Energía de enlace [KJ]	Longitud de onda [cm^{-1}]
C - H	420 (100)	3000
C - D	420 (100)	2100
C - C	350 (83)	1200
C - C	350 (83)	1200
C = C	611 (146)	1660
C \equiv C	840 (200)	2200
C - N	305 (73)	1200
C = N	615 (147)	1650
C \equiv N	891 (213)	2200
C-O	360 (86)	1100
C=O	745 (175)	1700

Tomado de Wade, Jr., L.G (2013). Organic Chemistry, 8th ed. Pearson Prentice Hall Inc.

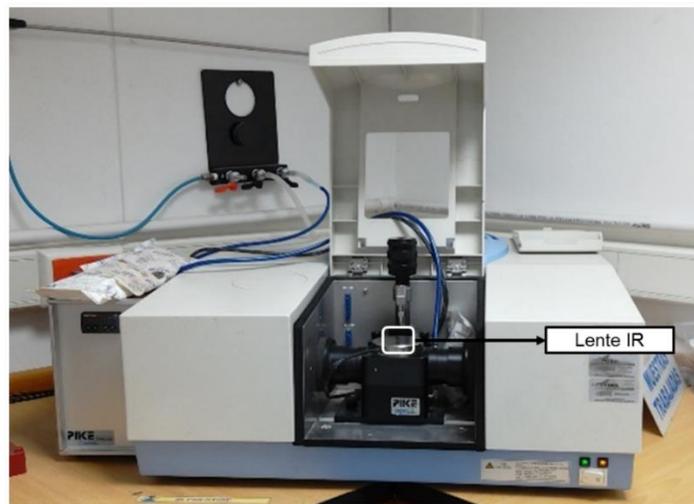


Figura A.91. Espectrómetro de Infrarrojo marca Jasco

Previo a la medición de cada polímero, el espectrómetro IR fue calibrado a través de rutinas de verificación o *background*. El espectro resultante se visualizó y procesó en la herramienta *IRSolution*. Con este software, se realizó la corrección de línea base, un suavizado y finalmente la asignación de los picos a los espectros obtenidos. Con el espectro corregido, lo restante fue analizar las señales de transmitancia, corroborando la presencia de las señales esperadas, teniendo en cuenta el conocimiento previo de la estructura de una molécula de HPAM.

Según la literatura (Taylor & Nasr-El-Din, 1994a) (Muller, 1981)(Ebrahim Zeynali & Rabbii, 2002) (St. Kenyeres J. & Ursu V., 2003) el grupo amida, el carbono ligado al grupo amida y el ligado al carboxilato, se encontrarán aproximadamente entre las frecuencias mostradas en la tabla A.4.

Tabla A.26.

Frecuencia de vibración de enlaces de grupos funcionales más comunes en la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

Longitud de vibración (cm ⁻¹)			
Amida	Amida	Carboxilato	Carboxilato
NH ₂	C=O	C=O	C=O
≈3000-3400	≈1615-1680	≈1563	≈1700

Si bien a partir de los espectros IR no es posible hacer un análisis cuantitativo de forma directa, los cambios en los valores de transmitancia de las señales obtenidas y debidamente identificadas permiten inferir el grado de hidrólisis de cada muestra, aunque no sea el objetivo de su uso en este caso. De forma general, se pueden apreciar importantes diferencias en las señales correspondientes al doble enlace del carbonilo de la amida y del carboxilato. A mayor grado de hidrólisis, la señal del carboxilato (1500-1550 cm⁻¹) se hace más representativa en su valor de transmitancia para los polímeros de mayor grado de hidrólisis. En este sentido para el P-1, en la figura A.4, la señal del carboxilato es casi inapreciable, mientras que para el polímero P-3 es evidente el predominio de los grupos ionizados en forma de carboxilatos y por ello la transmitancia de dicha señal supera incluso a la de la amida (1630-1660 1/cm). Como el grado de hidrólisis indica la cantidad de grupos ionizados, o carboxilatos respecto al total, en teoría esta tendencia de cambio en las señales presentes en los espectros de las muestras analizadas tiene sentido físico con las condiciones de hidrólisis previamente identificadas a través de la titulación potenciométrica.

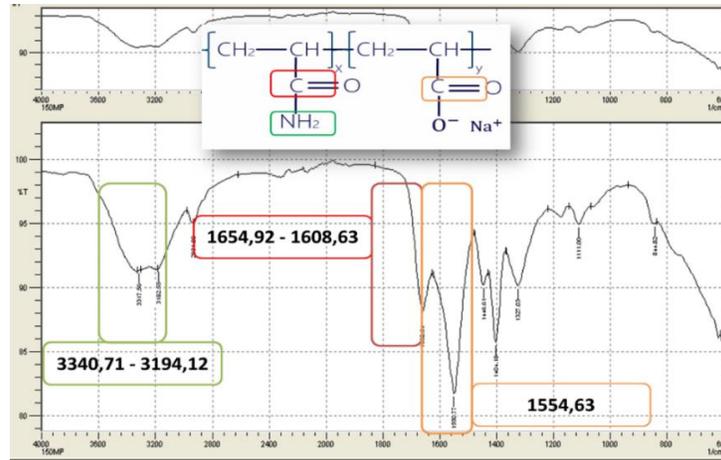


Figura A.92. Espectro IR del polímero P-3. Identificación de las señales de acuerdo con la estructura química de la HPAM

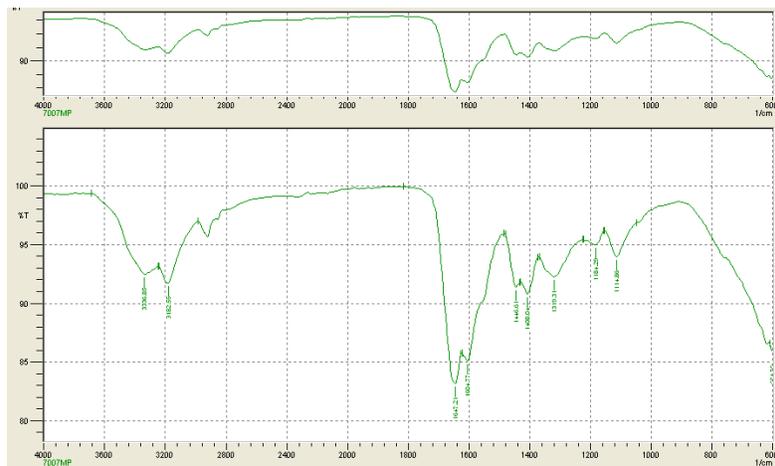


Figura A.93. Espectro IR del polímero P-1.

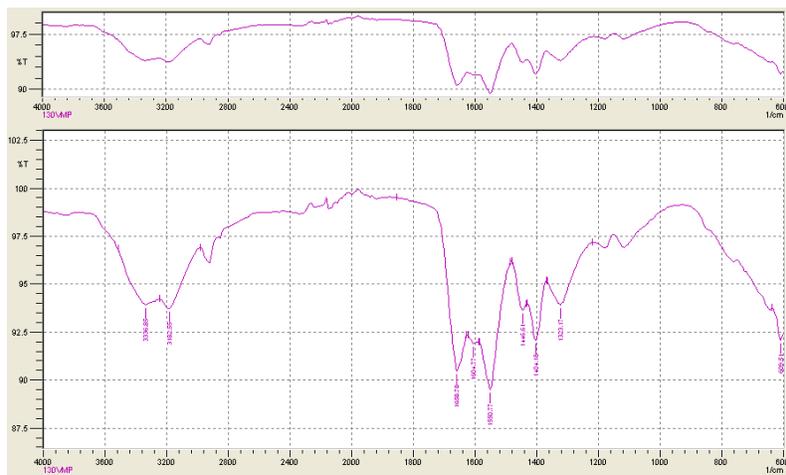


Figura A.94. Espectro IR del polímero P-2.

Apéndice B. Metodología de caracterización de HPAM a partir de RMN

Para metodología de caracterización de HPAM usando RMN, equipos de alto y bajo campo fueron utilizados para la determinación de las propiedades contempladas. En el caso del porcentaje de humedad o contenido de agua, se aprovechó la presencia de protones tanto en la estructura polimérica como en el agua asociada al mismo, y se aplicó el enfoque de relaxometría de protón para cuantificar el contenido de agua inicial en las muestras de polímero en estado seco a partir de la amplitud de la FID. Por otro lado, el grado de hidrólisis y la identificación de la estructura se determinaron por medio de espectroscopia de ^{13}C . Esta fue elegida por encima de la espectroscopia protónica debido a que en esta última se presentaron problemas de solapamiento de señales, y por tanto dificultad en la identificación de las señales. Sin embargo, la pérdida de sensibilidad, debido a la baja abundancia del isótopo de ^{13}C , fue el problema principal en la medición de estas propiedades. Baja relación señal-ruido, altas viscosidades, y tiempos largos de medición fueron parte de los contratiempos presentados con la espectroscopia de ^{13}C . A continuación, se darán a conocer los detalles más importantes para la determinación de las propiedades contempladas en la caracterización de HPAM usando RMN.

B.2. Grado de hidrólisis

En 1994, Taylor et al. desarrolló un trabajo extenso y muy completo en el que recopiló todos los métodos para la determinación del grado de hidrólisis de Poliácridamidas reportados en literatura. En este trabajo, Taylor destacó que la espectroscopia de ^{13}C era la técnica más exacta, práctica y

fiable. Investigadores como Zurimendi (1984), Moradi-Araghi et al 1988, Leung et al (1985) también resaltaron en sus investigaciones el uso de la espectroscopia C^{13} para la determinación del grado de hidrólisis bajo ciertas condiciones de adquisición y de preparación de la muestra para obtener los mejores resultados. Todas estas recomendaciones se tomaron cuenta en el presente trabajo obteniendo resultados favorables.

La medición por ^{13}C en resonancia magnética nuclear tiene cierto grado de dificultad debido a la baja abundancia natural de este isotopo y las bajas tasas de relajación (Kitayama & Hatada, 2013). La señal de ^{13}C es típicamente 6000 veces más débil que la observada en un análisis por protón 1H ; mientras un espectro por 1H de 1mg de un compuesto orgánico típico puede obtenerse en 15 a 30 minutos, para un análisis carbono 13 este tomaría algunas horas para obtener un espectro sobresaliente (Martínez & Aguillón, 2017).

De acuerdo con el objetivo de medición y la capacidad del equipo, los parámetros de adquisición de una corrida RMN son fundamentales para garantizar la veracidad de los resultados. Un espectro de ^{13}C normal es cualitativo debido a que las intensidades no corresponden directamente al número de carbonos presentes. Como se explicó en el capítulo 1, el efecto de núcleos magnéticos cercanos genera un acoplamiento espín-espín, que resulta en la división de las señales o multipletes. Este acoplamiento solo es observado cuando los átomos están conectados por 2-3 enlaces químicos (Bovey & Mirau, 1996). Sin embargo, el efecto NOE (Nuclear Overhanced effect) no ocurre a través de enlaces sino a través del espacio. De esta manera, átomos próximos en el espacio pueden provocar el efecto NOE en los isótopos de ^{13}C . Este efecto, se ve reflejado principalmente en la intensidad de las señales, y por ello dependiendo del objetivo de estudio puede usarse a favor o debe eliminarse del experimento. De acuerdo con la literatura, la intensidad de las señales de ^{13}C debido a protones cercanos puede verse aumentada tres veces

como máxima, ya que $\gamma(^1H) = 4\gamma(^{13}C)$. Teniendo en cuenta lo mencionado, para llevar a cabo un análisis cuantitativo para la determinación del grado de hidrólisis, este efecto debe eliminarse, y por ello se debe garantizar que el espectro ^{13}C sea tomado sin NOE, con desacoplamiento protónico de banda continua (*inverse gated*) y con un tiempo de relajación muy largo, para que las intensidades de las señales sean proporcionales a los carbonos presentes en la molécula de HPAM (Taylor & Nasr-El-Din, 1994a).

Para eliminar el efecto de protones cercanos a los isótopos de carbono de interés, las técnicas de doble resonancia son utilizadas para eliminar o desacoplar el protón durante un experimento ^{13}C , o garantizar el desacoplamiento heteronuclear. Estas técnicas de doble resonancia, consisten, en términos generales, en la irradiación de la muestra con una frecuencia determinada (por ejemplo la de un protón o la de todos los protones) y al mismo tiempo registrar el espectro de la muestra de una forma convencional, con lo que el espectro aparecerá como si dicho protón no existiera y por tanto desaparecerán los acoplamiento con él («Quiored - Tutorial de Espectroscopía. Elucidación estructural: RMN - Acoplamiento espín-espín (Técnicas de doble resonancia y secuencias de pulsos)», s. f.).

La baja sensibilidad del experimento de Carbono-13 es debido a la baja abundancia isotópica del mismo, a la constante giromagnética de dicho núcleo y, adicional, también que debido a la existencia de acoplamientos C-H como se describió, las señales no resultan en singuletes, como se acostumbra, sino como multipletes con una multiplicidad que va a depender del número de protones unidos a dicho carbono. Para entender un poco el efecto mencionado se presenta un ejemplo del butil vinileter en la figura B.1.

El espectro normal sería el que aparece en la parte inferior de la figura B.1 y como se puede observar sería complicado hacer la asignación de las señales, sobre todo con respecto al espectro

desacoplado total (también denominado espectro BB, acrónimo de "broad band", o de desacoplamiento de banda ancha) que se muestra en la parte superior y que es consecuencia de la irradiación de todos los protones cuando se realiza el espectro de carbono.

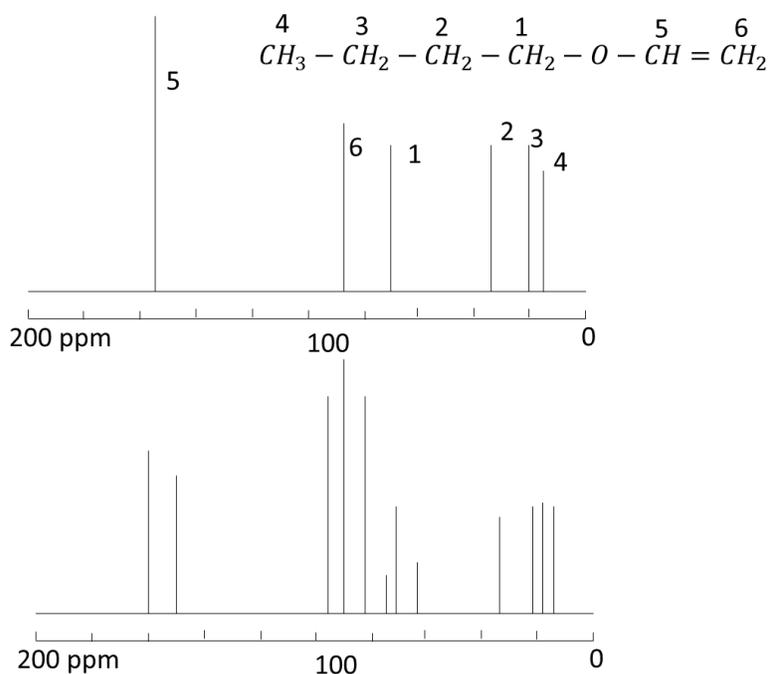


Figura B.1. Ejemplo de desacoplamiento de protón para la toma de espectro ^{13}C .

Los experimentos ^{13}C hechos en el presente estudio se llevaron a cabo a través del conjunto de parámetros estándar de Bruker C13CPD que utiliza la secuencia zgpg30.

A través de este experimento se obtiene un espectro ^{13}C , con desacoplamiento de ^1H , sin efecto NOE y con posible integración, lo que lo hace útil para análisis cuantitativos.

El canal de ^{13}C consiste en un tiempo de retardo de reinicio (*recycling delay*), un pulso RF, y un tiempo de adquisición durante el que se registra la señal. El ángulo del pulso es de 30° . Los dos parámetros, d1 y p1, corresponden a la longitud del tiempo de retardo en el inicio y del pulso RF

de 90°, respectivamente. Un aspecto importante a considerar dependiendo del objetivo de medición es en qué momento aplicar el desacoplamiento de protón. Para este caso, la metodología usada exactamente es la “*Inverse Gated Decoupled*” en la que el desacoplamiento del protón se aplica solo durante el periodo de adquisición. De esta forma, no tiene lugar una transferencia de polarización de ^1H a ^{13}C a través de NOE y, por lo tanto, el espectro ^{13}C acoplado a ^1H resultante se puede usar para mediciones cuantitativas.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado, para superar las limitaciones de sensibilidad y la baja relación señal-ruido de un espectro de ^{13}C , los parámetros de adquisición seleccionados para la toma de espectros de las muestras de polímeros estudiados se compilan en la tabla B.1.

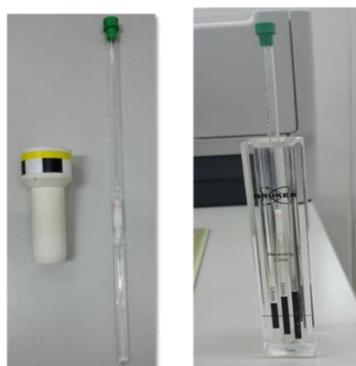
Tabla B.1.

Parámetros de adquisición seleccionados a partir de la literatura.

Pulprog	Zgig30	Descripción
Ns	1024	Número de escaneos
Ds	4	Numero de Dummy shots
Aq(s)	1,2583412	Tiempo de adquisición
Rg	203	Ganancia del receptor
D1 (s)	20	Retaso de relajación

Preparación de la muestra: En función de la baja abundancia del isotopo ^{13}C , las muestras de polímero fueron preparadas a una concentración del 6% (p/p), de acuerdo a numerosos estudios aplicados que reportaban valores en el rango de 5-10% (p/p) (Taylor & Nasr-El-Din, 1994b). Sin embargo, a esta condición de concentración, la solución resulta ser altamente viscosa,

difícil de manejar y transferir a los tubos de RMN (5 mm de diámetro), además de que, altas viscosidades disminuyen la sensibilidad del ^{13}C por un aumento del T_1 . Para superar dicha dificultad, las soluciones se prepararon en salmueras de (6% NaCl) y calentaron a 60°C por 30 minutos. Esto disminuyó la viscosidad de la solución y fue posible su traspaso al tubo de medición. Adicional a esto, para mediciones de este tipo, es necesario usar solventes RMN en el cual se diluya la muestra de interés, para establecer una referencia y ajustar el *lock* del equipo. En este caso se usó agua deuterada (D_2O) como un capilar, como se muestra en la figura B.2.



Rotor-Tubo RMN-
Capilar D_2O Altura mínima
de muestra en
tubo

Figura B.2. Preparación muestra en tubo RMN. Altura del fluido.

Insertada la muestra en el equipo, se ingresa al software TopSpin en el que se establecen las condiciones de operación y adquisición. Para detectar los cambios de frecuencia muy pequeños debido a la resonancia magnética nuclear, el campo magnético aplicado debe ser constante en todo el volumen de la muestra. Los espectrómetros de RMN de alta resolución, como el usado en el presente estudio, usan “*shims*” para ajustar la homogeneidad del campo magnético a partes por billón (ppb) en un volumen de unos pocos centímetros cúbicos. Con el fin de detectar y compensar

la falta de homogeneidad y el “*drift*” en el campo magnético, el espectrómetro mantiene un “*bloqueo*” en la frecuencia del disolvente de deuterio con una unidad de bloqueo separada. En este caso se utilizó agua deuterada (D₂O) y al percibirse la señal se dio garantía de su correcto funcionamiento. Para mejorar la resolución de los espectros, se aplicaron 1024 escaneos, lo cual implica largos tiempos de medición.

Procesamiento de los espectros: Previo al análisis del espectro obtenido para cada polímero, es necesario hacer una corrección de la línea base y de fase del espectro. Para ello se usó el software MestreNova versión 11.0. Conociendo de ante mano la estructura de la HPAM y las posibilidades de resonancia de acuerdo al número y tipo de carbonos presentes, así como sus respectivos ambientes químicos, el análisis y conteo o asignación de los picos del espectro y el cálculo del grado de hidrólisis, se pueden realizar mediante un análisis por triadas utilizando la zona de carbonilos o mediante análisis utilizando la zona de metinos (Martínez & Aguillón, 2017).

Para poder llevar a cabo este análisis, se parte de la identificación de los principales grupos funcionales que hacen parte de la molécula de la HPAM mostrados en la figura B.3.

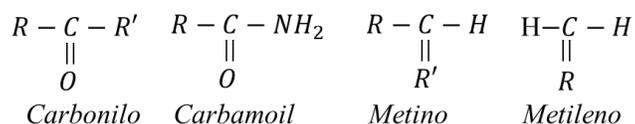


Figura B.3. Principales grupos funcionales de la molécula de HPAM.

Al tener todos los grupos funcionales identificados, se procede a conocer los posibles rangos de desplazamiento químico que tendrán estos grupos. Estos se muestran en la figura B.4 los cuales son tomados del estudio realizado por Yasuda et. Al en 1998.

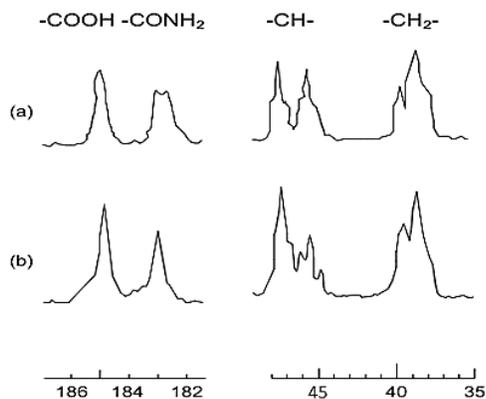


Figura B.4. Desplazamientos químicos para los carbonos presentes en la estructura de la HPAM. Adaptado de Yasuda et al. (1998).

De acuerdo con lo anterior, en las figuras B.5 a B.7 se presentan los espectros debidamente procesados para cada polímero.

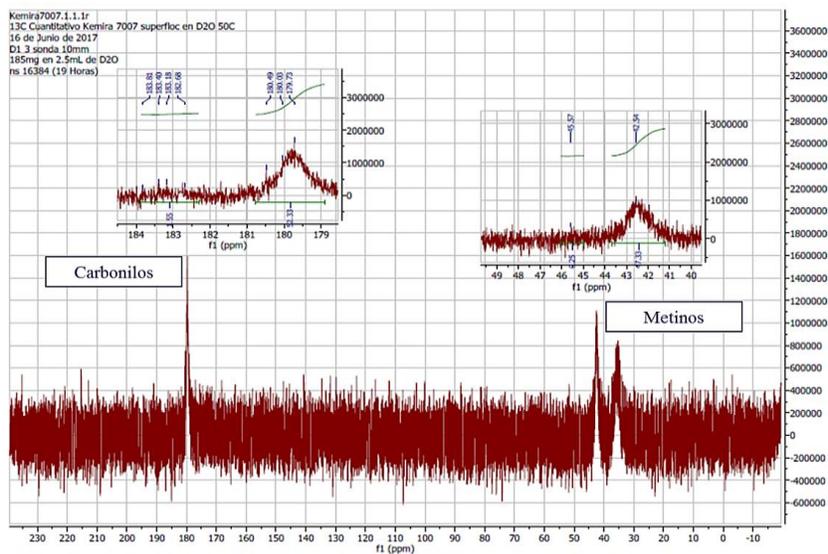


Figura B.5. Espectro ¹³C procesado para el polímero P-1. Ampliación zona de carbonilos y metinos, con asignación de picos e integración.

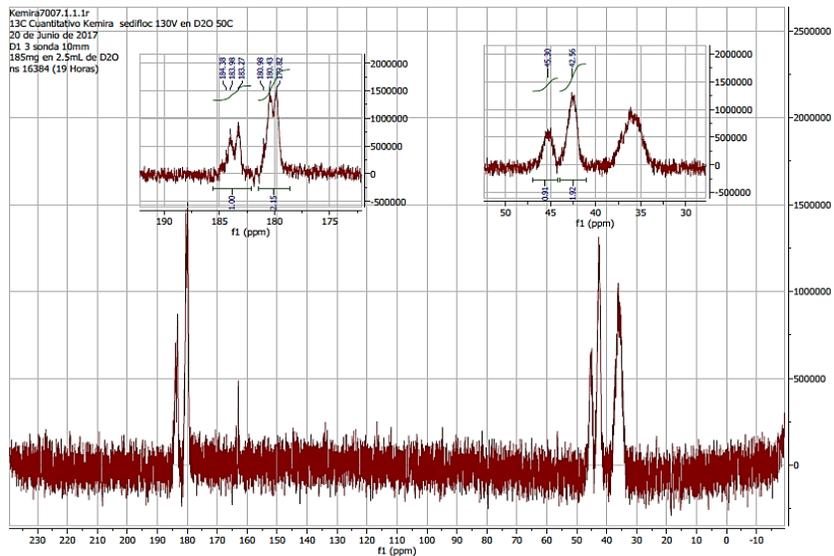


Figura B.6. Espectro ^{13}C procesado para el polímero P-2.

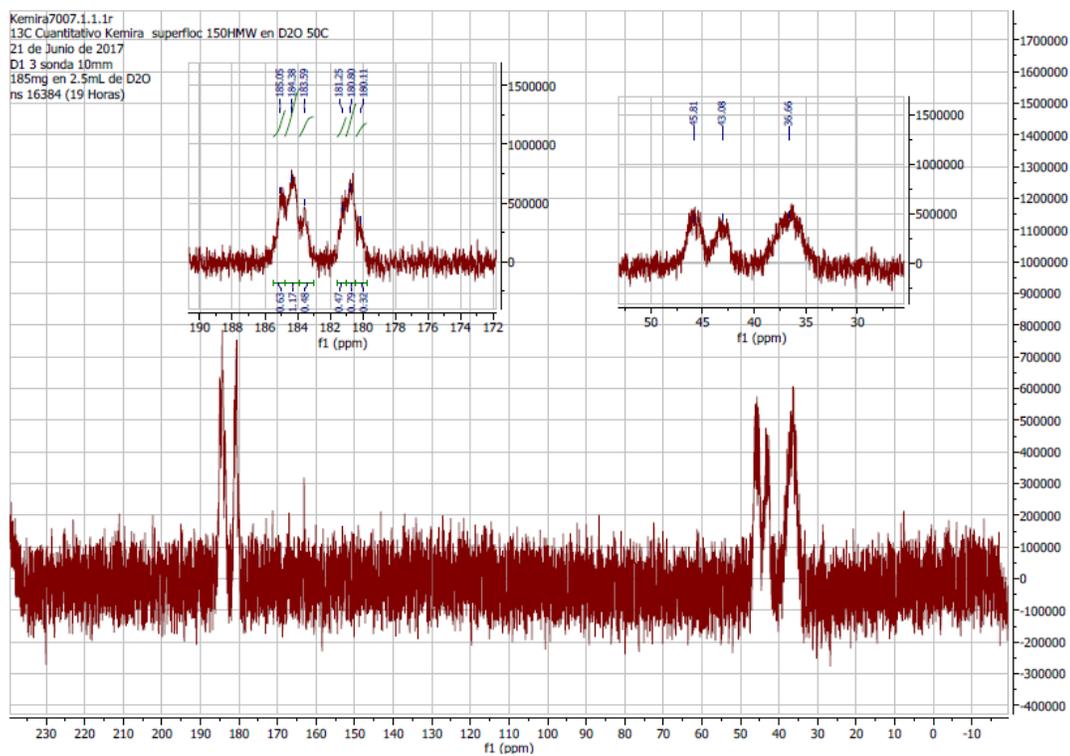


Figura B.7. Espectro ^{13}C para el polímero P-3.

Identificadas las señales, se hace la integración del espectro para obtener el área de cada señal previamente identificada y mostrada en las figuras B.5 a B.7 y se calcula el grado de hidrólisis a través de las siguientes expresiones que relacionan las áreas de los picos tanto de la parte hidrolizada en la molécula, como del total. Para el análisis por carbonilos:

$$\text{Grado de Hidrólisis \%} = \left(\frac{FA}{FA + FB} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, FA es el área integrada de los picos carboxilato

FB es el área integrada de los picos carbamoil

Para el análisis por metinos:

$$\text{Grado de Hidrólisis \%} = \left(\frac{B'}{B + B'} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde,

B' es el área integrada del pico que representa el metino ligado al grupo carboxilato

B es el área integrada del pico que representa el metino ligado al grupo amina

A través de las ecuaciones 1 y 2 se hicieron los cálculos de grado de hidrólisis para cada polímero usando las áreas integradas de los carbonilos y metinos. Es importante hacer énfasis, que la diferencia entre el valor determinado por análisis de carbonilos y por análisis de metinos debe ser menor al 3% para asegurar que el cálculo sea correcto y válido.

Como se puede observar en la tabla B.2, los porcentajes de diferencia entre el cálculo por metinos y carbonilos fueron menores al 3%, garantizando la representatividad de las mediciones.

Tabla B.2.

Calculo de grado de hidrólisis con áreas integradas por análisis de metinos y carbonilos para cada polímero.

Polímero	Carbonilos			Metinos			Porcentaje de error [%]
	Área FA-Acrilamida	Área FB-Carboxilato	Grado de Hidrólisis [%]	Área FB-Acrilamida	Área FB'-Carboxilato	Grado de Hidrólisis [%]	
P-1	232919407	2566516.24	10.89	130089651	1447960.02	11	1
P-2	245479480	135632379.2	35.58	244410611	135551620	35.67	0.252
P-3	135469817	145797856	51.84	98688525	110143600	52.74	1.706

B.2 Porcentaje de humedad

Como se mencionó antes, el problema de la metodología convencional para la determinación del contenido del agua radica en una pérdida de la integridad del polímero al ser expuesto a temperaturas superiores a 60-70°C, y una posible sobrestimación del valor de humedad debido a la evaporación de componentes adicionales al agua.

En el presente trabajo se usó la metodología propuesta por Martínez & Aguillón (2017), que requiere una única medición para el cálculo directo del contenido de agua en poliacrilamidas usando RMN de bajo campo. Las mediciones RMN se llevaron a cabo en el equipo de baja resolución minispec mq serie 7,5 de la compañía Bruker con un campo de 0,17 T y una frecuencia de 7,5 MHz, utilizado principalmente para el estudio de relaxometría de materiales sólidos o líquidos a través de un rango amplio de aplicaciones RMN de rutina (figura B.8).



Figura B.8. Equipo baja resolución Minispec mq 7,5 Bruker.

En función de la condición de bajo campo, el núcleo de análisis fue el protón (H^1) y sus respectivos tiempos de relajación. Los datos fueron analizados en la forma de dominio del tiempo. Los parámetros de relajación T_1 y T_2 se determinaron haciendo uso de las aplicaciones disponibles en la biblioteca de acuerdo con la naturaleza del analito y el objetivo de la medición.

La metodología planteada para la determinación del contenido de agua se basa en el concepto de índice de amplitud. Este parámetro es una constante para cada equipo RMN y es utilizado como parte de los procesos de verificación de rutina que garantizan el buen funcionamiento del mismo. El índice de amplitud es un parámetro que relaciona la amplitud de la señal obtenida, con la cantidad de protones presentes en el analito (masa) (Bryan, Kantzas, & Bellehumeur, 2005), como se muestra en la ecuación 3. Usando esta relación, se estableció la medición directa de la masa de agua asociada a cada polímero

$$\text{Índice de Amplitud } AI = \text{Amplitud señal/masa} \quad \text{Ecuación 3}$$

Los equipos de RMN se diferencian entre sí por el modo en que funcionan. Algunos ajustan la capacidad de detección de manera automática con la ganancia del receptor de acuerdo con la cantidad de muestra insertada. Otros tienen fijada la ganancia sin importar la cantidad de muestra.

Para el caso del equipo de Bruker usado en el estudio, la ganancia del receptor debía ser ajustada a la cantidad de muestra (protones presentes) previo a la medición de la FID. De esta forma, fue necesario obtener el valor de índice de amplitud a diferentes valores de ganancia de acuerdo con la condición de humedad de cada polímero. Para determinar el valor del índice de amplitud del equipo se construyeron curvas de calibración usando agua destilada (100-1000 mg), midiendo su amplitud bajo un mismo conjunto de condiciones de adquisición (tabla B.3) y ajustando el valor de la ganancia de manera automática (*tune gain*). Con estas curvas de calibración se obtuvo una tabla de valores de índice de amplitud (Tabla B.4) a diferentes condiciones de ganancia del receptor y fue posible el cálculo directo de la masa de agua asociada a cada polímero de acuerdo con la amplitud de la señal obtenida y la ganancia ajustada automáticamente.

Tabla B.3

Medición FID para polímeros y agua

Parámetro	Valor
Pulso	90°
Recycle Delay ($5T_1$)	Agua: 20 s Polímero: 0,5 s
Dummy Echos	2
Número de escaneos	32

La construcción de las curvas de calibración con agua destilada fue primordial para crear el puente experimental entre la detección y determinación de los procesos de relajación intrínsecos de la muestra y su relación con propiedades físicas como el contenido de agua del polímero.

La metodología planteada para la determinación del contenido de agua se basa en una única medición sin alterar la muestra por temperatura. La señal FID obtenida para los polímeros corresponde al proceso de relajación de los protones presentes en la misma. Sin embargo, por tratarse de estructuras químicas bien definidas compuestas por hidrógeno, fue necesario establecer un criterio de discriminación entre los protones del agua y del polímero respectivamente. Para esto se obtuvo la FID a condiciones iniciales para cada polímero, y luego para diferentes etapas de calentamiento llevando seguimiento a la pérdida de agua por evaporación y sus efectos sobre los procesos de relajación y la amplitud de la señal RMN.

Curva de decaimiento FID. A través del concepto de índice de amplitud, fue posible relacionar las variables de RMN con la propiedad objetivo que era el contenido de agua presente en cada muestra. A partir de numerosos ensayos se determinó que las señales de RMN obtenidas por el equipo correspondían únicamente a los protones de agua presentes en la muestra de polímero insertada al equipo. Debido a su condición sólida, el proceso de relajación del material polimérico era muy rápido e imposible de detectar por el equipo. De acuerdo con esto, se estableció que la amplitud inicial de la curva de decaimiento libre FID sería la variable objetivo de cada muestra, ya que esta correspondía al total de protones de agua presente. Para la obtención de la FID el equipo contaba con una serie de aplicaciones ya programadas y establecidas en la biblioteca que podían ser modificadas para optimizar el proceso de detección de la señal y la calidad de esta.

Tabla B.4.

Valores de índice de amplitud de acuerdo con ganancia ajustadas a polímeros estudiados.

Ganancia	Índice de amplitud
75	0,0507
76	0,0566
77	0,0633
78	0,0708
79	0,0792
80	0,0886
81	0,099
82	0,1107
83	0,1247
84	0,1402
85	0,1578
86	0,1773
87	0,1987
88	0,2227
89	0,2516

De estas, las rutinas CPMG, FID e IH fueron seleccionadas y analizadas con el fin de obtener el mejor resultado. Cada una de estas, hace referencia a una secuencia de pulsos preestablecida, capaz de adaptar la medición de acuerdo a lo que se desee medir y las propiedades de relajación de la muestra («minispec mq-one Series User Manual», s. f.). Inicialmente, se planteó el uso de

CPMG, sin embargo, la parte inicial de la FID presentaba un mal ajuste para todos los polímeros. Esto debido principalmente a una limitante operativa del equipo Minispec, que no permitía mejorar el ajuste del decaimiento a tiempos cortos donde la relajación era más pronunciada. Debido a esto, se seleccionó la secuencia *One Pulse* que se ajustaba mejor a un proceso de relajación rápido, por la naturaleza sólida del material polimérico y los resultados presentaron un mejor ajuste brindando una medición representativa. El ajuste del decaimiento de la señal fue bueno y la relación señal-ruido fue aceptable, además de funcionar para todos los polímeros.

Sensibilización de parámetros RMN. Establecida la amplitud de la señal de la curva de decaimiento como la variable objetivo, la sensibilización de los parámetros de adquisición y de la aplicación eran determinantes de acuerdo con la metodología determinada.

Para usar directamente los parámetros de relajación de un sistema en la determinación de propiedades físicas, se siguieron las recomendaciones dadas por el manual del equipo en cuanto a las reglas de ajuste de la curva («minispec mq-one Series User Manual», s. f.). Si un número de muestras debe ser analizado con el equipo minispec y distinguidas por sus tiempos de relajación, se deben ajustar los parámetros de la aplicación de tal forma que estos sean adecuados para todas las muestras de interés, es decir, se deben analizar todas las muestras con un mismo conjunto de parámetros. Esto permite un correcto análisis y detectar diferencias en los procesos de relajación con fines cuantitativos.

De esta forma, establecer un conjunto de parámetros fijos para las mediciones del polímero y su respectiva curva de calibración con agua, garantizó el uso de los resultados para la cuantificación directa del contenido de agua en el polímero. Por esto, antes de llevar a cabo las mediciones fue necesario sensibilizar los parámetros de adquisición y de la aplicación que tenían un efecto directo en la amplitud inicial de la señal FID. Estos fueron;

- *Número de escaneos*: el número de escaneos aumenta el tiempo de adquisición de forma directa, pero mejora la relación señal/ruido. De esta forma, se estableció un valor de 32, como el suficiente para mejorar la calidad de la señal sin aumentar el tiempo de medición.
- *Recycle delay (RD)*: es el tiempo que permite una completa recuperación de la magnetización antes de iniciar un nuevo escaneo. Este parámetro es importante para garantizar una correcta medición. Los polímeros, en particular, por su naturaleza sólida requieren de un valor muy bajo y este es establecido a partir de la medición del tiempo de relajación T_1 , garantizando un valor mayor a 5 veces T_1 . Para correlacionar de forma directa los resultados, se usa el mismo valor de RD para medición del polímero y su respectiva curva de calibración (de acuerdo con su ganancia). Para establecer este valor para el polímero y disminuir los tiempos de medición sin afectar la amplitud de la señal, se inició con un valor alto asumiendo agua libre, y se disminuyó hasta conservar la misma amplitud inicial. Se estableció un valor de 20 s para el agua de las curvas de calibración, y un valor de 0,5 s para muestras de polímeros.
- *Ganancia o Receiver Gain*: Ajusta la amplificación de la señal en el receptor, y depende (proporcionalmente) de la cantidad de masa o población de protones presentes en la muestra. El valor de ganancia debe ajustarse a un valor que muestre la intensidad inicial de la curva entre el 85 – 90%. Los valores permitidos están dentro de un rango de 40 – 119 [dB]. Esta se ajustó de manera automática para cada polímero («minispec mq-one Series User Manual», s. f.).
- *Dummy Shots*: Número de escaneos que se realizan previamente a cada ciclo de la secuencia de pulsos. Estos se realizan para asegurar que el primer escaneo tenga el mismo comportamiento que los subsecuentes.

De acuerdo con las consideraciones mencionadas y sus efectos en la señal obtenida, los parámetros de adquisición fueron establecidos como se muestran en la tabla 11.

Finalmente, para el cálculo del contenido de agua, 4-5 g de cada polímero (P-1, P-2 y P-3) en estado seco, se insertaron en el equipo en tubos RMN, se esperó 15 minutos mientras se estabilizaba la temperatura de operación normal del equipo (40°C). Se seleccionó la aplicación *Hydrogen Index*, se establecieron las condiciones de adquisición de la tabla B.3, se ajustó la ganancia del equipo de forma automática (tune gain) y se verificó que la amplitud estuviera entre el 80-90% de intensidad. Se registró el valor de la amplitud y usando la tabla de los índices de amplitud de acuerdo con la ganancia de cada muestra, se calculó la cantidad de masa de agua presente en cada muestra. Esto se repitió tres veces para cada polímero. Con la ecuación 4 se calculó el porcentaje de humedad de cada polímero que se resumen en la tabla B.5.

$$\%humedad = \left(\frac{MASA_{muestra}}{masa\ inicial} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Tabla B.5.

Porcentajes de humedad para cada polímero a través de RMN.

Polímero	Masa insertada [mg]	Ganancia [dB]	Amplitud	Índice de amplitud	Masa RMN [mg]	Humedad [%]
P-1	4517.3	89	73.1	0.2516	290.54	6.43
P-2	4452.9	88	72.7	0.2222	288.95	6.48
P-3	4586.4	89	72.8	0.2516	317.63	7.14

Apéndice C. Preparación muestras para mediciones de tamaño de partícula

Para garantizar buenos resultados de las pruebas con DLS, fue necesario preparar las soluciones de polímero cuidadosamente, evitando cualquier tipo de contaminación. Las muestras debían estar completamente homogéneas, por lo que se recurrió a una agitación previo a la medición, y en algunos casos el uso de ultrasonido y filtración.

Teniendo en cuenta las recomendaciones de uso del equipo, cada tipo de material de muestra tiene su propio rango ideal de concentración para medidas óptimas, teniendo en cuenta que:

- Si la concentración de la muestra es demasiado baja, es posible que no haya suficiente luz dispersa para hacer una medida,
- Si la muestra está demasiado concentrada, la luz dispersada por una partícula será dispersada por otra (esto se conoce como dispersión múltiple).
- El límite superior de la concentración también se rige por el punto en el que la presencia de partículas ya no permite que la muestra se difunda libremente, debido a las interacciones entre las mismas.

La concentración recomendada depende del tamaño de partícula estimado de acuerdo con la tabla C.1.

Para el presente estudio, la concentración de polímero de todos los puntos experimentales fue de 2000 ppm. Numerosas pruebas fueron hechas para evaluar los cambios en la medición con la variación de la concentración, y se encontró que, a concentraciones menores a 2000 ppm, el número de conteos del equipo, es decir, el número de fotones detectados por segundo que tiene en cuenta para la determinación del perfil de correlación fue muy bajo, por lo que la medición se

consideró no válida. Con la concentración a 2000 ppm de polímero, para cada caso evaluado el número de conteos se mantuvo entre 10 kpcs (*kilocounts per second*) y 100 kpcs, lo cual, de acuerdo con indicaciones del fabricante, es lo óptimo para asegurar la representatividad de la medición.

Tabla C.1.

Valores de concentración recomendados de acuerdo con tamaño de partícula estimado.

Tamaño de partícula	Mínima concentración	Máxima concentración
< 10 nm	0.5 mg/ml	Solo limitada por la interacción del material de muestra, agregación, etc
10nm a 100 nm	0.1 mg/ml	5% masa*
100 nm a 1 μ m	0.01 mg/ml	1% masa*
> 1 μ m	0.1 mg/ml	1% masa*

*Asumiendo una densidad de 1 g/ml. Tomado de Manuel Zetasizer.

Teniendo en cuenta que la calidad óptica de las celdas de medición es de vital importancia para el desarrollo de mediciones de polímero o macromoléculas, para las mediciones, las muestras de polímero en solución fueron transferidas a celdas de plástico limpias y asegurándose que no estuvieran en mal estado (rayadas). Cada solución polimérica fue pipeteada a la celda usando buretas de volumen graduado, y transfiriendo el fluido lentamente evitando la formación de burbujas de aire. El volumen de solución pipeteado fue de aproximadamente 1 ml, corroborando que la altura dentro de la celda estuviera dentro de los límites recomendados como se muestra en la figura C.2.



Figura C.2. Altura de volumen en celda para medición de tamaño

Condiciones de medición. Como se explicó antes, el equipo Zetasizer ZS90 mide las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada por las partículas para obtener la velocidad y finalmente un perfil de distribución de tamaños. Bajo este esquema, al aplicar la transformada de Laplace sobre la función de correlación, el dominio de tamaño es función de la intensidad de las señales que es el reporte estándar para mediciones de tamaño. Para perfiles de este tipo, el equipo requiere información de temperatura de operación, viscosidad de la solución e índice de refracción de la muestra y disolvente (salmueras). En función de esto, dichas propiedades fueron determinadas previo a la medición con DLS. Los índices de refracción se midieron usando un refractómetro Metler Toledo (figura C.3), destacando que para todas las soluciones incluyendo los blancos y las salmueras el índice de refracción fue de aproximadamente en 1,332 (índice de refracción del agua).



Figura C.3. Refractómetro Metler Toledo.

Para el análisis a partir de perfiles de volumen o de número de partículas, fue necesario incluir los valores de absorbancia de las diferentes soluciones poliméricas a una longitud de onda de 633nm medidos en un espectrómetro UV-Visible marca HACH DR3900 (figura C.4.).



Figura C.4. Espectrofotómetro marca HACH para determinación de absorbancia.

Todas las mediciones de distribución de tamaño de partícula se hicieron a través de la creación de una SOP (*Standard Operating Procedure*), que consiste en una plantilla con todos los ajustes de mediciones predefinidos. Usando esta opción se aseguró que las mediciones fueran consistentes. De acuerdo con el manual del equipo, el uso de las SOP es ideal para muestras del mismo tipo, ya que ingresar los mismos parámetros cada vez que se va a hacer una medición resulta tedioso y puede incurrir en el riesgo de cometer errores al omitir alguna condición.