

**SÍNTESIS DE NANOHÍBRIDOS BASADOS EN NANOSÍLICE Y CELULOSA
OBTENIDA A PARTIR DE LÍTERES DE ALGODÓN: NANOMATERIALES
PROMISORIOS EN PRUEBAS FLUIDO-FLUIDO Y CONFORMANCE QUÍMICO**

PABLO DAVID MORENO GONZÁLEZ

ESCUELA DE QUÍMICA - FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2022

**SÍNTESIS DE NANOHÍBRIDOS BASADOS EN NANOSÍLICE Y CELULOSA
OBTENIDA A PARTIR DE LÍTERES DE ALGODÓN: NANOMATERIALES
PROMISORIOS EN PRUEBAS FLUIDO-FLUIDO Y CONFORMANCE QUÍMICO**

PABLO DAVID MORENO GONZÁLEZ

Trabajo de Grado para optar el título en Química

Ph.D. Arnold Rafael Romero Bohórquez

Director

Qco. Isidro Burgos Ortiz

Co-director

ESCUELA DE QUÍMICA - FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2022

DEDICATORIA

Este trabajo de grado es dedicado a Dios por darme salud día a día para seguir adelante y a mis padres Cecilia González Gualdrón y Oscar Moreno Caicedo por darme la oportunidad de estudiar, por el apoyo que me brindaron para seguir adelante y poder ser una persona profesional con los principios y valores inculcados, siendo mi inspiración e impulsores para poder desarrollar este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

La Universidad Industrial de Santander por ofrecerme la oportunidad de avanzar como persona y ser humano en un desarrollo profesional y alcanzar mis metas.

Un humilde agradecimiento a nuestro director de proyecto de grado. Arnold Rafael Romero Bohórquez por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo con su presencia, estimulando el desarrollo e incitando el conocimiento.

A Isidro Burgos Ortiz, co-director y amigo, por ayudarme con su conocimiento y sus aportes a mi trabajo de investigación. Agradezco su comprensión y paciencia al igual que en la forma en que reconoció y valoró mi trabajo en el CODEIM.

Al profesor José Antonio Henao del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por la toma de datos de difractogramas.

Al director del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la UIS, Carlos Alberto Ríos Reyes y al profesional Carlos Villareal por la toma de imágenes SEM y el análisis EDS.

Al director de Laboratorio de Ciencia de Superficies SurfLab, Victor Gabriel Baldovino Medrano y al profesional Sergio Andrés Rincón Ortiz por la toma de los espectros de XPS

A la Escuela de Química y a la profesional Lucia C. Novoa Guaracao del Laboratorio Instrumental de Análisis Químico de la UIS, por la colaboración en la toma de datos de DLS, PZ y STA.

A mis compañeros de laboratorio CODEIM por la colaboración y acompañamiento en la realización de mi trabajo de grado.

Finalmente, a mis amigos Jhoan Ortega, Gusseppe Albarracín, Stefani Parada, Natalia Riaño y mi novia Yuneidy Quintero por su compañía y gran amistad a lo largo de la carrera, por estar en los buenos y malos momentos tanto personales como académicos.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES	4
3	MARCO TEORICO.....	10
3.1	Petróleo	10
3.2	Procesos de producción de petróleo.....	12
3.2.1	Recuperación primaria	13
3.2.2	Recuperación secundaria	14
3.2.3	Recuperación Terciaria	14
3.3	Polímeros	18
3.3.1	Polímero sintético	18
3.4	Polímeros naturales	19
3.4.1	Celulosa.....	19
3.4.2	Hidroxietilcelulosa (HEC)	21
3.4.3	Carboximetilcelulosa (CMC).....	22
3.4.4	Escleroglucano	23
3.4.5	Goma xantana	24
3.5	Nanotecnología en el recobro mejorado de petróleo	25
3.5.1	Inyección de nanofluidos base polímero.....	26
3.5.2	Inyección de hidrogeles	27
4	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
5	HIPÓTESIS.....	29
6	OBJETIVOS	29

6.1	Objetivo general.....	29
6.2	Objetivos específicos	29
7	METODOLOGIA.....	30
7.1	Síntesis de nanopartículas de SiO ₂ por el método de Stöber	30
7.2	Activación y amino-funcionalización de la nSiO ₂	32
7.3	Obtención de la celulosa cristalina	33
7.3.1	Hidrólisis ácida mediada por el HCl	34
7.3.2	Hidrólisis ácida mediada por el H ₂ SO ₄	34
7.4	Proceso sintético asociado a la obtención de CMC	35
7.5	Síntesis del nanohíbrido de carboximetilcelulosa-nSiO ₂	38
7.6	Caracterización mediante técnicas espectroscópicas	40
7.7	Espectroscopia infrarroja (IR).....	40
7.8	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	40
7.9	Análisis termogravimétrico Simultaneo (STA)	41
7.10	Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z (PZ)	41
7.11	Difracción de rayos X (DRX)	42
7.12	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	42
7.13	Grado de eterificación de la carboximetilcelulosa.....	43
7.14	Viscosidad.....	44
7.15	Hidrogeles	45
8	RESULTADOS Y ANÁLISIS	46
8.1	Síntesis y caracterización de nanopartículas precursoras y amino-funcionalización ...	46

8.2	Síntesis y caracterización de celulosa	55
8.3	Síntesis y caracterización carboximetilcelulosa (CMC)	66
8.4	Síntesis y caracterización de los nuevos nanohíbridos de carboximetilcelulosa (NH-CMC-nSiO ₂ -APTES).....	79
8.5	Pruebas de viscosidad	98
8.6	Hidrogeles	106
9	CONCLUSIONES	111
10	BIBLIOGRAFÍA	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas de petróleo en Colombia por departamentos en el año 2020	11
Figura 2. Producción de petróleo: Etapas y proceso.....	12
Figura 3. Recuperación de petróleo primario mediante bombeo mecánico.....	13
Figura 4. Proceso de recuperación de petróleo secundario en el yacimiento	14
Figura 5. Inyección de polímero	15
Figura 6. Eficiencia del área de barrido causada por la inundación de polímero.	17
Figura 7. Redes de enlace de hidrógeno intramolecular e intermolecular en la estructura de la celulosa	20
Figura 8. Patrón de enlaces de hidrogeno para (a) celulosa I y (b) celulosa II.....	21
Figura 9. Unidad repetitiva de la hidroxietilcelulosa.....	21
Figura 10. Unidad repetitiva de CMC con un grado de sustitución de 1.....	22
Figura 11. Unidad repetitiva del escleroglucano	24
Figura 12. Unidad repetitiva de la Goma xantana	24
Figura 13. Esquema de reacción de síntesis de $n\text{SiO}_2$ (método Stöber)	30
Figura 14. Diagrama metodológico de la síntesis de $n\text{SiO}_2$ (método Stöber)	31
Figura 15. Esquema de reacción de amino-funcionalización de $n\text{SiO}_2$	32
Figura 16. Diagrama metodológico de la amino-funcionalización de la $n\text{SiO}_2$	33
Figura 17. Diagrama metodológico de la hidrólisis ácida de celulosa en HCl	34
Figura 18. Diagrama metodológico de la hidrólisis ácida de celulosa en H_2SO_4	35
Figura 19. Esquema de reacción de la CMC de la celulosa con ácido cloro acético.....	36
Figura 20. Diagrama metodológico de carboximetilación de celulosa.....	37

Figura 21. Esquema de reacción de la síntesis del nanohíbrido de CMC funcionalizada con $n\text{SiO}_2$	38
Figura 22. Diagrama metodológico para la obtención del NH-CMC- $n\text{SiO}_2$	39
Figura 23. Espectro infrarrojo de las $n\text{SiO}_2$	48
Figura 24. Espectros infrarrojos de las $n\text{SiO}_2$ -APTES y A380-APTES	49
Figura 25. Distribución de tamaños de partículas mediante DLS de las $n\text{SiO}_2$	51
Figura 26. Distribución de tamaño de partículas mediante DLS de las nanopartículas amino- funcionalizadas ($n\text{SiO}_2$ -APTES, A380-APTES y $n\text{SiO}_2$ - 2% APTES	52
Figura 27. Valores de potencial Z de $n\text{SiO}_2$ y $n\text{SiO}_2$ -APTES	54
Figura 28. Espectros infrarrojos de las celulosas del algodón y de la hidrólisis ácida con HCl y H_2SO_4	56
Figura 29. Distribución de tamaños medio de las partículas mediante DLS de celulosa hidrolizada con (A) HCl y (B) H_2SO_4	58
Figura 30. Estabilidad coloidal (potencial ζ) de la celulosa del algodón y de la hidrolisis ácida con HCl y H_2SO_4	59
Figura 31. Análisis termogravimétrico de la celulosa obtenida a partir de línieres de algodón ...	62
Figura 32. Difractograma de la celulosa hidrolizada (HCl) y celulosa obtenida a partir del línter (algodón)	63
Figura 33. Micrografías de la celulosa de algodón a (A) 100x, (B) 800x, (C) 1400x, (D) 3000x.	64
Figura 34. Espectro EDS de la celulosa asociada al línter de algodón	65
Figura 35. Espectros infrarrojos de celulosa (línter de algodón) y la CMC obtenida del línter de algodón	68

Figura 36. Valores de potencial Z de la CMC algodón.	69
Figura 37. Análisis termogravimétrico de la CMC sintetizada de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.	71
Figura 38. Grado de sustitución de CMC sintetizada de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.....	73
Figura 39. Difractograma de la CMC y la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.	74
Figura 40. Micrografías de la CMC obtenida de línter de algodón a (A) 100x, (B) 800x, (C) 1500x, (D) 6000x.	75
Figura 41. Espectro EDS de la CMC obtenida de línter de algodón.	76
Figura 42. (A) Espectro XPS de baja resolución de la CMC obtenida de línter de algodón y espectros de alta resolución de la CMC obtenida de línter de algodón para (B) C1s (B) O1s y (D) Na1s.....	77
Figura 43. Espectro infrarrojo de los materiales NH-CMC-nSiO ₂ -APTES.	81
Figura 44. Distribucion de tamaño de partícula mediante DLS de los materiales nanohíbridos..	82
Figura 45. Valores de potencial Z de los materiales NH-CMC-SiO ₂ -APTES	83
Figura 46 Análisis termogravimétrico del NH-CMC-nSiO ₂ -APTES (Stöber) sintetizada de la CMC algodón.....	86
Figura 47 Análisis termogravimétrico del NH-CMC-nSiO ₂ -2% APTES sintetizada de la CMC algodón.....	86
Figura 48 Análisis termogravimétrico del NH-CMC A380-APTES sintetizada de la CMC algodón.....	87
Figura 49. Difractograma de los materiales NH-CMC-nSiO ₂ -APTES	87

Figura 50. Micrografías del material NH-CMC A380-APTES a (A) 400x, (B) 800x, (C) 1600x, (D) 12000x	89
Figura 51. Espectro EDS del material NH-CMC A380-APTES	90
Figura 52. (A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC A380-APTES. y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC A380-APTES.para (B) C1s (B) O1s, (D) Na1s (E) N1s y (F) Si2p.....	93
Figura 53. (A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC-nSiO ₂ -2% APTES y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC-nSiO ₂ -2% APTES. para (B) C1s (B) O1s, (D) Na1s (E) N1s y (F) Si2p	95
Figura 54. (A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC-nSiO ₂ -APTES (Stöber) y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC-nSiO ₂ -APTES (Stöber) para (B) C1s (B) O1s, (D) Na1s (E) N1s y (F) Si2p	97
Figura 55. Efecto de la tasa de corte en la viscosidad de soluciones poliméricas de CMC algodón, HCl y H ₂ SO ₄ a diferentes temperaturas	100
Figura 56. Efecto de la tasa de corte en la viscosidad de las soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC-nSiO ₂ de algodón a varias temperaturas	101
Figura 57. Efecto de la temperatura en la viscosidad de soluciones poliméricas de CMC y nanohíbridos a partir de la celulosa de algodón y celulosa hidrolizada con HCl y H ₂ SO ₄ . 102	
Figura 58. Efecto de la salinidad en la viscosidad de las soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC-nSiO ₂ del algodón a varias temperaturas (@7.3s ⁻¹).....	103
Figura 59. Efecto de la temperatura en la viscosidad sobre soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC-nSiO ₂ del algodón bajo el efecto de la salinidad a varias temperaturas	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reservas de petróleo crudo de los países con mayores aportes miembros de la OPEP a finales del 2019 (millones de barriles, Mbls).....	11
Tabla 2. Código de syndansk para la clasificación de la fuerza del gel en la prueba de la botella.	45
Tabla 3. Código de elasticidad del gel	46
Tabla 4. Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG de las celulosas analizadas	61
Tabla 5. Composición elemental porcentual EDS de la celulosa algodón	66
Tabla 6. Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG	70
Tabla 7. Composición elemental porcentual EDS de la CMC obtenida de línter de algodón	77
Tabla 8. Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG de los nanohíbridos..	84
Tabla 9. Composición elemental porcentual EDS del material NH-CMC A380-APTES.....	91
Tabla 10. Valores de energía en enlace los principales grupos funcionales	91
Tabla 11. Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de CMC de algodón a temperatura ambiente.....	107
Tabla 12. Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de CMC algodón a 60°C	108
Tabla 13. Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de NH-CMC A380-APTES a temperatura ambiente.....	109
Tabla 14. Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de NH-CMC A380-APTES a 60 °C	110

RESUMEN

Título: Síntesis de nanohíbridos basados en nanosílice y celulosa obtenida a partir de linteres de algodón: nanomateriales promisorios en pruebas fluido-fluido y conformance químico. *

Autor: Pablo D. Moreno González **

Palabras claves: Celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), nanopartículas de sílice (nSiO_2), nanohíbrido, inyección de polímeros, recobro mejorado.

Descripción:

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron nanohíbridos (NH-CMC- nSiO_2) a partir de una reacción de amidación mediada por carbodiimidas, a partir de carboximetilcelulosa (CMC) obtenida de celulosa extraída a partir de linteres de algodón comercial y tres tipos de nanopartículas de sílice aminofuncionalizadas (nSiO_2 -APTES). Una de las nanopartículas empleadas se obtuvo de una casa comercial y ésta ya se encontraba aminofuncionalizada (nSiO_2 – 2% APTES). Mientras que, en los otros dos casos fue necesario llevar a cabo la correspondiente reacción de aminofuncionalización con el respectivo aminosilano (APTES). Una vez los precursores y productos fueron sintetizados, se procedió a su respectiva caracterización, mediante técnicas espectroscópicas como son FT-IR, DLS, PZ, DRX, XPS, SEM y EDS. Además, de técnicas termogravimétricas como TGA y DSC.

Por otro lado, se realizaron pruebas de la capacidad viscosificante de las soluciones de los (NH-CMC- nSiO_2) sintetizados y su biopolímero precursor, a diferentes temperaturas y condiciones de salinidad. En adición, se realizó el estudio de la formación de hidrogeles utilizando el método de Syndansk, empleando una sal de cromo (III), como reticulante con el objeto de evaluar la estabilidad de los mismos a diferentes condiciones de temperatura y concentración.

Dentro de los resultados asociados a las mediciones de viscosidad, se encontró que el NH-CMC A380-APTES fue quien mejores valores de viscosidad presentó a las condiciones evaluadas, en comparación de la CMC precursora. Vale la pena anotar, que los fluidos preparados a partir del biopolímero precursor y los correspondientes NH-CMC- nSiO_2 mostraron un comportamiento newtoniano, así como una estabilidad considerable, frente a procesos de degradación térmica, esfuerzo de corte y salinidad. En el caso de la formación y evaluación de la estabilidad de los hidrogeles a través del tiempo, se realizó un análisis comparativo del NH-CMC A380-APTES frente a la CMC precursora. Se observó que a las diferentes temperaturas y concentraciones evaluadas se forma el respectivo hidrogel, demostrando una interacción metal-polímero efectiva, que en el caso del hidrogel obtenido a partir del nanomaterial NH-CMC A380-APTES resultó más eficiente y estable durante el tiempo del ensayo sin perder su propiedad de gelificación.

Todo lo anterior convierte a este tipo de nanomaterial en un potencial producto para aplicaciones de recobro mejorado, tanto en inyección química de polímeros o como precursores de hidrogeles para *conformance* químico.

*Trabajo de Grado para optar al título de Químico

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Laboratorio CODEIM. Director: Arnold Rafael Romero Bohórquez, *Ph.D.* Co-director: Isidro Burgos Ortiz, *Qco.*

ABSTRACT

Title: Synthesis of nanohybrids based on nanosilica and cellulose obtained from cotton linters: promising nanomaterials in fluid-fluid and chemical conformance tests. *

Author: Pablo D. Moreno González **

Keywords: Cellulose, carboxymethylcellulose (CMC), silica nanoparticles (nSiO₂), nanohybrid, polymer injection, enhanced recovery.

Description:

In the present research work, nanohybrids (NH-CMC-nSiO₂) were synthesized from a carbodiimide-mediated amidation reaction from carboxymethylcellulose (CMC) obtained from cellulose extracted from commercial cotton linters and three types of amino-functionalized silica nanoparticles (nSiO₂-APTES). One of the nanoparticles used was obtained from a commercial company and it was already aminofunctionalized (nSiO₂ - 2% APTES). In the other two cases it was necessary to carry out the corresponding aminofunctionalization reaction with the respective aminosilane (APTES). Once the precursors and products were synthesized, they were characterized by means of spectroscopic techniques such as FT-IR, DLS, Pζ, XRD, XPS, SEM and EDS. In addition, thermogravimetric techniques such as TGA and DSC.

On the other hand, tests of the viscosifying capacity of the solutions of the synthesized (NH-CMC-n-SiO₂ and its precursor biopolymer were carried out at different temperatures and salinity conditions. In addition, the formation of hydrogels was studied using the Syndansk method, employing a chromium (III) salt as crosslinker to evaluate their stability at different temperature and concentration conditions.

Among the results associated with the viscosity measurements, it was found that the NH-CMC A380-APTES was the one with the best viscosity values at the conditions evaluated, compared to the precursor CMC. It is worth noting that the fluids prepared from the precursor biopolymer and the corresponding NH-CMC-nSiO₂ showed Newtonian behavior, as well as considerable stability against thermal degradation processes, shear stress and salinity. In the case of the formation and evaluation of the stability of hydrogels over time, a comparative analysis of NH-CMC A380-APTES versus the precursor CMC was performed. It was observed that at the different temperatures and concentrations evaluated the respective hydrogel is formed, demonstrating an effective metal-polymer interaction, which in the case of the hydrogel obtained from the NH-CMC A380-APTES nanomaterial was more efficient and stable during the time of the test without losing its gelling property.

All the above makes this type of nanomaterial a potential product for enhanced recovery applications, either in chemical injection of polymers or as precursors of hydrogels for chemical conformance.

*Degree thesis for the degree of Chemist.

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. CODEIM Laboratory. Director: Arnold Rafael Romero Bohórquez, Ph.D. Co-director: Isidro Burgos Ortiz, Qco.

1 INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el recobro mejorado de petróleo (EOR, de sus siglas en inglés) y especialmente la recuperación terciaria de petróleo o recobro químico, aplican diferentes métodos que alteran las fuerzas viscosas, capilares e interfaciales que inciden directamente en el incremento de la eficiencia de desplazamiento de aceite hasta en más de un 30% adicional incremental (Bila, 2020).

La recuperación química mejorada de petróleo (cEOR, de sus siglas en inglés), consiste en la incorporación de aditivos químicos tipo micelares, poliméricos, alcalinos u otras, que permiten un desequilibrio de las fuerzas viscosas e interfaciales, permitiendo un óptimo control de la movilidad aceite/agua, para mejorar la eficiencia de barrido y recuperación del petróleo original *in situ* (OOIP, de sus siglas en inglés) (Bila, 2020).

Con relación a las sustancias micelares, estas son capaces de movilizar el petróleo mediante una solución de surfactante que es impulsada a través del reservorio (Shah, 1977). No obstante, estas pueden estar limitadas tanto por la naturaleza del medio poroso en la que se utilizan, como por la naturaleza química del tensoactivo, la temperatura, la salinidad, concentración, compatibilidad, la capacidad de absorción, la viscosidad y la estabilidad química (Speight, 2016).

Por otro lado, los polímeros que se han empleado en cEOR pueden ser de origen sintético u obtenidos de fuentes naturales. Estos polímeros grado EOR han sido ampliamente aplicados a nivel mundial en recobro mejorado, gracias a sus propiedades fisicoquímicas particulares, incluyendo la variedad de pesos moleculares y grados de hidrólisis de los mismos. Uno de los polímeros sintéticos comúnmente empleados en las aplicaciones de recobro mejorado de hidrocarburo son las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (HPAM, de sus siglas en inglés), las cuales presentan en su estructura molecular un número considerable de grupos amidas (-

CONH₂) y en menor grado grupos carboxilatos (-COO⁻) altamente hidrofílicos que favorecen la solubilidad y aumenta eficientemente la viscosidad de la fase acuosa. Sin embargo, las cargas negativas expuestas en la estructura polimérica sufren una disminución en el tamaño hidrodinámico, mientras que dicha estructura presenta un engrosamiento causado por los cationes presentes en el agua de yacimiento (Liu, 2017). Por otro lado, también existe una gran variedad de polímeros orgánicos de origen vegetal con potencial para aplicaciones EOR (Pu, 2018), entre los cuales se encuentran polisacáridos derivados de celulosa como la hidroxietilcelulosa (HEC) y la carboximetilcelulosa (CMC), goma xantana, goma welan, goma guar, escleroglucano, entre otros (Sveistrup, 2016). Diferentes investigadores han demostrado que este tipo de polímeros no solo reduce la relación de movilidad agua/aceite con un aumento en la viscosidad de la fase acuosa, sino que poseen alta tolerancia a las condiciones adversas del yacimiento como la temperatura, la salinidad y la degradación por cizallamiento, lo que aumenta su ventaja sobre los polímeros sintéticos (Rellegadla, 2017). Sin embargo, tienen una deficiencia en la inestabilidad en medios poroso debido a sus tipos de estructuras cuando no poseen el grado EOR (Liu, 2017). Además, existen diferentes tecnologías asociadas a la inyección de polímero, como es el caso del *conformance* químico con geles rígidos (bulk gel). Dicha tecnología, es empleada en procesos de canalización del fluido de inyección hacia los pozos productores, permitiendo que el proceso de inyección de agua contacte zonas no barridas, generando una mejor extracción de crudo en el yacimiento, y a su vez, una menor producción de agua y mayor producción de petróleo en superficie. Generalmente, este método se utiliza para yacimientos de alta heterogeneidad con grandes variaciones de permeabilidad, los cuales ocasionan reducción en la eficiencia volumétrica del proceso como producto de la recirculación del fluido inyectado (García, 2022). Existen una gran variedad de polímeros orgánicos de origen vegetal con potencial para aplicaciones EOR (Pu,

2018), entre los cuales se encuentran polisacáridos derivados de celulosa como la hidroxietilcelulosa (HEC) y la carboximetilcelulosa (CMC), goma xantana, goma welan, goma guar, escleroglucano, entre otros (Sveistrup, 2016). Diferentes investigadores han demostrado que este tipo de biopolímeros no solo reduce la relación de movilidad agua/aceite, con un aumento en la viscosidad de la fase acuosa, sino que poseen alta tolerancia a las condiciones adversas del yacimiento como la temperatura, la salinidad y la degradación por cizallamiento, lo que a su vez aumenta su ventaja sobre los polímeros sintéticos (Rellegadla, 2017). Sin embargo, tienen una deficiencia asociada en la inestabilidad de las estructuras cuando no poseen el grado EOR (Liu, 2017).

Si bien el uso de polímeros en EOR han sido muy atractivos para la industria petrolera debido a sus propiedades reológicas, estas presentan una serie de limitaciones o desventajas a la hora de ser aplicados en campos petrolíferos, incluyendo la degradación de la solución polimérica debido a factores mecánicos o la presencia de bacterias. Para optimizar el uso de estos polímeros es necesario recurrir a tecnológicas como el uso de nanopartículas para potencializar las soluciones poliméricas. Dichas partículas con una dimensión entre 1 a 100 nm, una vez funcionalizadas y unidas al polímero, permiten disminuir la degradación térmica, la degradación química, degradación mecánica y/o la degradación biológica, que sufren los polímeros sin modificaciones químicas, al permanecer largos periodos en condiciones de yacimiento (García, 2022). Es por esto, que la necesidad de subsanar dichas deficiencias es un reto muy importante para la industria del petróleo y, por lo tanto, la nanotecnología aplicada en recobro mejorado se perfila como una alternativa para contrarrestar dichas limitaciones. Esta metodología podría permitir mejorar la eficiencia y mitigar las limitaciones de la aplicación de los métodos químicos en la productividad del petróleo, evitando a su vez, reducir los efectos provocados a los polímeros convencionales, por

las altas temperaturas y concentraciones de salinidad presentes en el reservorio (Gbadamosi, 2019).

Con base en lo anterior, es necesario encontrar nuevas alternativas que permitan el empleo de biopolímeros para la optimización en métodos EOR, específicamente en inyección química. Considerando el potencial que tendrían los polímeros de origen natural, gracias a su biodegradabilidad y la fácil obtención de fuentes naturales, ha motivado a que el *Grupo de Investigación en Compuestos Orgánicos de Interés Medicinal CODEIM* esté interesado en desarrollar un protocolo fácil, económico y viable para sintetizar nanohíbridos basados en nanopartículas a partir de celulosa extraída de linteros de algodón, con el objeto de evaluar sus propiedades como agentes viscosificantes o como precursores de hidrogeles rígidos, toda vez que algunos estudios evidencian que nanopartículas unidas covalentemente a un polímero permiten mitigar o evitar los procesos de degradación de los polímeros precursores (Ruiz-Cañas M. C.-P.-G.-B., 2020). Vale anotar que este tipo de celulosa precursora posee excelentes propiedades físicas y mecánicas asociadas a regiones en su estructura altamente ordenadas, las cuales le confieren rigidez y fuerza, además de grupos hidroxilos reactivos que una vez funcionalizados de manera eficaz, otorga propiedades muy variadas (Phanthong, 2018).

2 ANTECEDENTES

La inyección de polímeros se ha usado ampliamente desde inicios de los años 60's con el fin de remediar los problemas causados a largo plazo, luego de la inyección de agua, los cuales incluyen la heterogeneidad de los yacimientos y la alta relación de movilidad que impide la producción de crudo. Dentro de los polímeros más utilizados en la producción de petróleo se encuentran los derivados de poliácridamidas, gracias a que permiten viscosificar el agua de inyección y a su vez generan una reducción en la relación de movilidad (Sorbie, 1991)

Sintetizar o descubrir polímeros, o derivados de los mismos, que toleren las difíciles condiciones de yacimiento y además permitan mejorar el recobro de hidrocarburo, han sido un reto trascendental para la producción de petróleo. En este sentido, Quadri y colaboradores (2015) evaluaron copolímeros y termopolímeros basados en poliacrilamidas con naturaleza iónica y el biopolímero no iónico esquizofilan, encontrando que dichos materiales basados poliacrilamidas presentan estabilidad térmica a temperaturas cercanas a 120°C, pero con una baja tolerancia a la salinidad, esta última debido a la presencia de cationes divalentes. Mientras que la esquizofilan presentó una disminución de la viscosidad cuando se incrementa el cizallamiento, pero con una muy buena estabilidad a altas temperaturas y a salinidades de hasta 252 g/L durante tiempos muy prolongados. Además, para el biopolímero se pudo establecer una inyectividad en núcleos de carbonato sintético de media y alta permeabilidad razonable (Quadri, 2015).

Sveistrup y colaboradores (2016), evaluaron la viabilidad de la goma xantana y el escleroglucano en EOR, basados en mediciones reológicas de viscosidad. Dicho estudio permitió demostrar, para ambos materiales, tolerancias al cizallamiento favorables e interacciones moderadas con los tensioactivos aniónicos. Particularmente, en el caso de la goma xantana, las interacciones con los tensioactivos aniónicos conllevó una transformación de la estructura principal del polímero, pasando de una hélice fuerte a una estructura más flexible, confirmada mediante mediciones de su tensión interfacial, lo cual redujo la eficiencia viscosificante. Por otro lado, en el caso del escleroglucano se encontró que éste se une con los tensioactivos mediante interacciones electrostáticas que incrementan la eficiencia viscosificante, sin sufrir transiciones por debajo de los 135°C. Dichas interacciones con los tensoactivos dependen de las características de carga del polímero, lo cual se convierte en un punto clave en la elección según las condiciones del yacimiento (Sveistrup, 2016).

Otro estudio importante que involucra al biopolímero escleroglucano fue publicado por Jensen y colaboradores (2018). Quienes demostraron que este biopolímero en solución no es afectado cuando hay una alta concentración de iones divalentes, por lo tanto, la reinyección de este polímero sin el tratamiento previo al agua de inyección podría ser potencialmente viable en campo. Los ensayos se llevaron a cabo en núcleos de arenisca y carbonatos con una buena recuperación de petróleo, gracias a una buena inyectividad y propagación del mismo a través del medio poroso. La recirculación del polímero mostró una ligera degradación del polímero y de su viscosidad (menos del 5% después de 100 pasadas con un shear rate de $150,000 \text{ s}^{-1}$ (Jensen, 2018)

De manera general, se ha encontrado que el biopolímero esquizofilan muestra mayor poder viscosificante y mayor estabilidad térmica que un polímero sintético y la goma xantana. Lo anterior, se asocia a su forma no iónica, lo cual lo hace más robusto y no es fácilmente afectado por soluciones salinas. Por otro lado, el escleroglucano tiene un comportamiento similar a la goma xantana, con la ventaja de ser un biopolímero no iónico, mientras que la goma guar presentó los resultados reológicos más bajos en comparación con los biopolímeros antes descritos (Clinckspoor, 2021).

Con el fin de reducir costos y la disponibilidad de nuevos materiales que mejoren la relación de movilidad del crudo, Obuebita y colaboradores (2018) utilizaron tres polímeros naturales extraídos de plantas de origen africano: Okro (*abelmoschus esculentus*), hoja de Ewedu (*corchorus*) y hoja de Editan (*lasianthera africana*), para la determinación de la estabilidad y tolerancia que tienen estos polímeros ante condiciones de salinidad se utilizaron dos tipos de soluciones de salmueras, salmuera blanda (contenido de NaCl y KCl con sólidos totales disueltos de 30,000 ppm y una salinidad del 3.0%), salmuera dura (contiene una concentración de NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 y sólidos totales disueltos de 30,000 mg/L con 8,000 mg/L de concentración

de iones divalentes: Ca^{2+} y Mg^{2+}). El estudio demostró que estos materiales presentaban una mejor compatibilidad con salmueras blandas, mientras que ante la salmuera dura los polímeros se controlaban por el pH y la salinidad, es decir, la presencia de los iones divalentes presentes en la salmuera dura redujo la viscosidad de los polímeros y así el recobro del crudo. Además, de los tres polímeros, el Okro a una concentración del 0.5% obtuvo el mayor porcentaje de recobro de 26.3% en salmuera blanda y 23.4% en salmuera dura (Obuebite, 2018).

Por otro lado, el tratamiento con geles poliméricos para el control del exceso de agua de producción en el recobro mejorado es uno de los métodos químicos más eficientes, toda vez, que la formación de hidrogeles en solución y a condiciones de yacimiento tiene como consecuencia un incremento del barrido del petróleo. Es por esto, que la formación de hidrogeles por reticulación, a partir de soluciones poliméricas de HPAM y/o CMC con acetato de cromo (III) (Singh, 2015), resultó ser muy efectivo para reducir la permeabilidad del agua. Lo anterior, estuvo sustentado en los estudios de diferentes parámetros como la concentración del polímero y la relación entrecruzador/polímero, así como la deformación del gel mediante la prueba de Syndansk (Shagiakhmetov, 2017). Vale la pena resaltar que la formación de geles a base de CMC, también han sido incluidos en trabajos de inmovilización de enzimas, incluyendo la enzima invertasa (Emregül, 1996) o la enzima ureasa (Sungur, 1992). En ambos casos se emplearon sales de cromo como agente de reticulación, con el propósito de suprimir la actividad enzimática, considerando factores como el pH y periodos de incubación. En contraste, otras de las ventajas adquiridas por los biopolímeros son los que poseen en su estructura celulosa, como es el caso de la CMC es en la formación de gel, esto se ha visto en trabajos de inmovilización de enzimas como la invertasa (Emregül, 1996) o la ureasa (Sungur, 1992), donde utilizan sales de cromo como agente de reticulación, donde se intenta encontrar la relación de concentración correcta de CMC y reticulante

con el propósito de inmovilizar la actividad enzimática determinada considerando factores como el pH y periodos de incubación.

Así mismo, en la industria del petróleo y el gas, el uso de nanomateriales se ha utilizado en operaciones de perforación, mejora de la producción, inhibición del daño de formación, en el recobro mejorado, en mejoramiento de la transferencia de calor, en tratamiento de aguas residuales y en aumento de la eficiencia de barrido de crudos pesado y extrapesado tanto de condiciones de superficie como de yacimiento, entre otros. El progreso de la nanotecnología en Colombia ha sido apoyado por la sinergia-estado-industria, que ha tenido como objetivo mitigar el daño de la formación y mejorar la recuperación de petróleo utilizando sistemas basados en el desarrollo de nanopartículas y nanofluidos. Actualmente, existen dos métodos los cuales han introducido las nanopartículas en la inyección con polímeros, una de estas, es la preparación de nanofluidos en un sistema polímero-nanopartícula (polímeros de tipo sintético o naturales y nano partículas de óxidos metálicos), por otro lado, se tiene la síntesis o unión química del polímero a la superficie de las nanopartículas (Franco, 2017).

Estudios de nanofluidos con distintos polímeros naturales fueron desarrollados por Kennedy y colaboradores (2015), donde utilizaron la goma xantana y la goma de algarrobo para la formación de geles térmicamente reversibles. Bajo las condiciones del estudio, se pudo crear dominios en el polímero más grandes, asociados al aumento de la cantidad de nanopartícula en la solución, lo que conllevó a una mayor viscosidad y elasticidad de material. Además, el uso de nanopartículas conllevó a contrarrestar el efecto de la temperatura en las propiedades del material (Kennedy, 2015).

La síntesis de nanohíbridos, a partir de nSiO_2 y HPAM, fueron inicialmente estudiados por Liu y colaboradores, donde se sintetizó una nueva clase de polímero núcleo-capa con nSiO_2 , como

núcleo fue utilizada la nSiO_2 y se sintetizaron cadenas poliméricas asociativas de múltiples ramificaciones como capa, es decir, la modificación del núcleo de SiO_2 permitió la unión del polímero HPAM a través de una polimerización por radicales libres *in situ*. La síntesis de este nanohíbrido de tipo núcleo-capa demostró que la modificación estructural mejora las interacciones supramoleculares y aumentan la eficiencia viscosificante y viscoelástica. Además, el material presentó una estabilidad a largo plazo en condiciones de temperatura y salinidad extrema, bajo pruebas reológicas en agua desionizada y en agua de formación (Liu, 2017).

Estudios recientes dirigidos a la síntesis de materiales nanohíbridos basados en HPAM con aplicaciones en EOR fue el recientemente reportado por el grupo de investigación CODEIM. Ruiz Cañas y colaboradores (2020), reportaron la síntesis de nanohíbridos mediante dos (2) pasos de reacción. Primero, se llevó a cabo la síntesis de nSiO_2 por el método ampliamente estudiado de Stöber, seguido de la correspondiente aminofuncionalización usando APTES. Mientras, que el segundo pasó, consistió en la síntesis tipo núcleo-capa entre las nanopartículas aminofuncionalizadas (nSiO_2 -APTES) y el polímero HPAM comercial. Una vez obtenidos los respectivos nanomateriales, estos fueron debidamente caracterizados. La comprobación de unión mediante un enlace covalente entre la nSiO_2 -APTES y la cadena de HPAM fue confirmada mediante XPS. (Ruiz-Cañas M. C., 2020).

A pesar del gran avance anteriormente descrito, relacionado con la implementación de los polímeros sintéticos o de origen natural y la nanotecnología, era necesario explorar nuevas rutas de síntesis que utilicen materiales precursores o condiciones de reacción que tengan un menor impacto ambiental y que permitan aumentar la eficiencia de producción de petróleo. Surgiendo así la hipótesis de la optimización de los residuos agrícolas como por ejemplo la paja de trigo, la paja de soja, el bagazo de la caña de azúcar, los productos con base de algodón, entre otros, que pueden

proporcionar biomasa principalmente constituida de celulosa en diferentes proporciones y poderlos aprovechar debido que anualmente la producción mundial estima residuos agrícolas de aproximadamente de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas (Riswati, 2021).

3 MARCO TEORICO

3.1 Petróleo

El petróleo es una mezcla de gases, líquidos y sólidos compuestos de hidrocarburos constituido en su mayoría por material orgánico derivado de plantas y animales que existieron hace cientos de millones de años, donde sus restos se mezclaron con barro y arena en depósitos estratificados, que, a lo largo del tiempo, se transformaron geológicamente en roca sedimentaria. La descomposición de esa materia orgánica forma el petróleo, el cual, migra de su fuente original a rocas más porosas y permeables, como la arenisca y la limolita donde es atrapado y acumulado, a esto se le conoce como yacimiento, deposito o reservorio petrolífero. Además, se encuentran a diferentes presiones en el subsuelo dependiendo de la profundidad y por esto, contiene una considerable fuente de gas en solución, al igual que su fluidez dependerá de la profundidad y la temperatura en la que se encuentre, de modo que, a mayor profundidad tendrá una elevada temperatura en la formación disminuyendo así la viscosidad (Selley, 2014).

A nivel mundial, según los datos suministrados por la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), los países miembros de esta organización cuentan con las mayores reservas mundiales de petróleo con una estimación del 79,4%. La demanda mundial de energía es cada vez mayor con un aumento de más del 1% cada año. Si bien se habla de un posible decaimiento en la producción, debido al descubrimiento de nuevas reservas se estima que el petróleo mantendrá su rol en el mercado energético mundial por lo menos durante los próximos 50 años (Metgroup, 2021). En la tabla 1, se resumen la cantidad en millones de barriles de los países miembros de la

OPEP con mayores reservas probadas, donde el medio oriente representa el 64,5% del total estas reservas. Gran parte de dichas reservas se deben a un aumento en las exploraciones de petróleo y la implementación de nuevas técnicas de recuperación mejorada el petróleo (OPEP, 2020).

Tabla 1.

Reservas de petróleo crudo de los países con mayores aportes miembros de la OPEP a finales del 2019 (millones de barriles, Mbls) (OPEP, 2020)

Ranking	País	Reserva (Mbls)	Ranking	País	Reserva (Mbls)
1	Venezuela	303.806	8	Nigeria	36.890
2	Irán	208.600	9	Argelia	12.200
3	Arabia Saudita	158.600	10	Ecuador	8.273
4	Iraq	145.019	11	Angola	7.783
5	Kuwait	101.500	12	Congo	2.882
6	UAE	97.800	13	Gabón	2.000
7	Libia	48.363	14	Guinea Ecuatorial	1.100

En cuanto al panorama nacional, la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) reportó para Colombia un total de reservas de petróleo de 1.816 Mbls en 2020 con una disminución del 11% respecto al año 2019, año en el cual se habían reportado 2.041 Mbls del total de reservas (Figura 1). El departamento del Meta aporta un 50% de las reservas, equivalente a 912 Mbls, de los cuales Campo Rubiales participa con 259 Mbls, Chichimene con 187 Mbls y Castilla con 118 Mbls. Otros departamentos del país como es el caso del departamento del Casanare contribuyen con el 29,9% de las reservas, lo que representa 361 Mbls, mientras que el departamento de Santander aporta el 8,6% de las reservas, con 156 Mbls (Ruiz Villamizar, 2021).

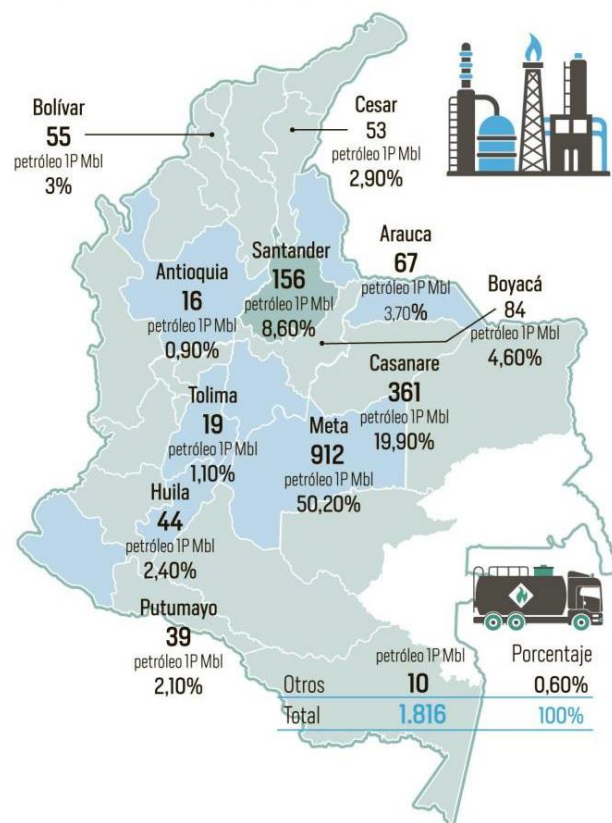
Figura 1.

Reservas de petróleo en Colombia por departamentos en el año 2020 (Ruiz Villamizar, 2021).

RESERVAS DE PETRÓLEO POR DEPARTAMENTO

Año 2020

*Millones de barriles



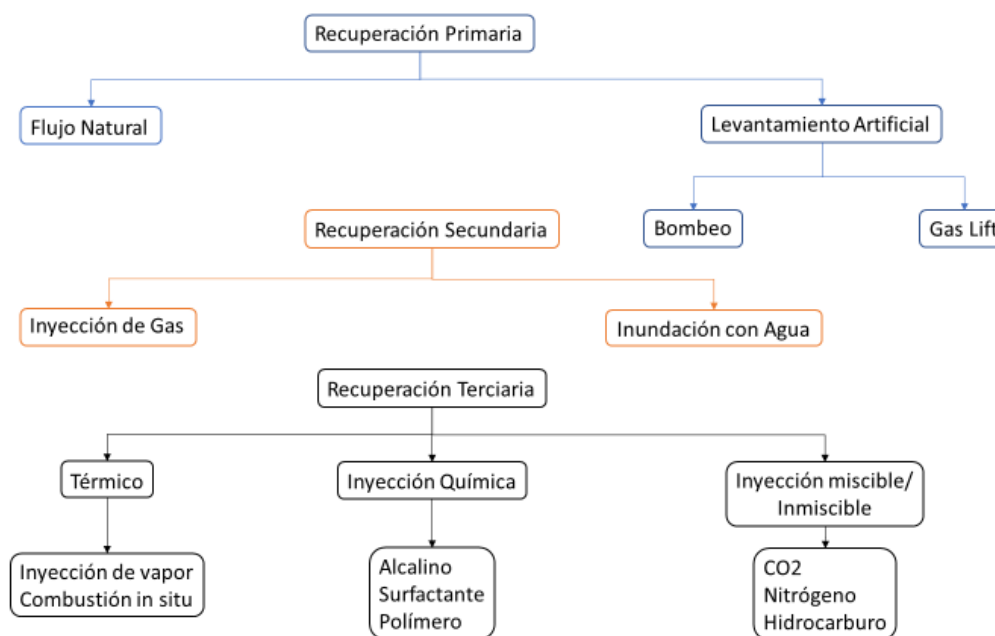
Fuente: Agencia Nacional de Hidrocarburos

3.2 Procesos de producción de petróleo

Actualmente, la industria utiliza diferentes métodos para la recuperación del petróleo en la fase de producción de un yacimiento petrolífero para mantener la extracción de esta o mejorarla, en efecto, están clasificados como recuperación primaria, secundaria y terciaria, donde esta última es llamada también, recuperación mejorada del petróleo o EOR por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”, en la figura 2 se resumen las principales formas o métodos de extracción de petróleo.

Figura 2.

Producción de petróleo: Etapas y proceso (Bila, 2020)

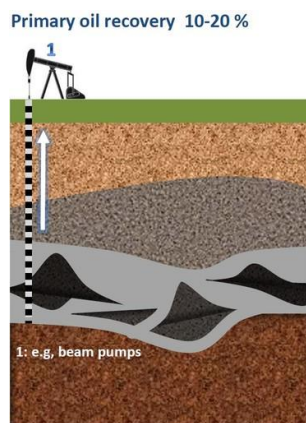


3.2.1 Recuperación primaria

Este sistema permite un factor de recobro promedio en Colombia cercano al 19% (García, 2022) y consiste en el aprovechamiento de la energía del yacimiento natural, donde es usada la presión del depósito. Una de las formas de conducción y extracción del petróleo es mediante la presión ejercida por los gases disueltos y no disueltos en el crudo en un reservorio saturado, donde la energía de expansión del gas provoca la extracción siempre y cuando la presión sea inferior a la presión del punto de burbuja (Figura 3). Cuando esta presión es insuficiente se utilizan sistemas de levantamiento artificial como el bombeo mecánico, bomba electro-sumergible o un levantamiento artificial por gas, entre otras (Alagorni, 2015).

Figura 3.

Recuperación de petróleo primario mediante bombeo mecánico (Engineering, 2021)

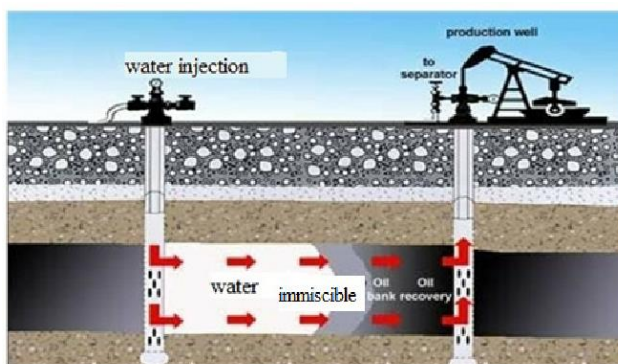


3.2.2 Recuperación secundaria

En esta clase de recuperación permite un incremento en el factor de robro de todo el campo que puede variar entre el 1% y el 9% (García, 2022), esto radica en la inyección de fluidos como agua o gas a través del pozo de inyección situado en la roca que tiene comunicación con los pozos de producción para mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo productor (Figura 4). Estos mecanismos presentan un límite y ocurre cuando la producción de gas o de agua es mayor que la del hidrocarburo, a partir de este punto, estos métodos dejan de ser viables y económicos (Alagorni, 2015).

Figura 4.

Proceso de recuperación de petróleo secundario en el yacimiento (Patel, 2011)



3.2.3 Recuperación Terciaria

Es un método que modifica las propiedades iniciales del petróleo, y al igual que las anteriores etapas, consiste en mejorar el desplazamiento del petróleo mediante un aumento de la energía natural del yacimiento y mejorar las condiciones que interactúan con el sistema roca-aceite como lo es: la reducción de la tensión interfacial entre los fluidos desplazados y el petróleo, el aumento de la viscosidad del agua de accionamiento, el control de movilidad, la reducción de la viscosidad del petróleo, entre otras (Alagorni, 2015) mediante este método se puede lograr un incremento en el rango de 10 a 15 % sobre la recuperación por inyección de agua (Zitha, 2011).

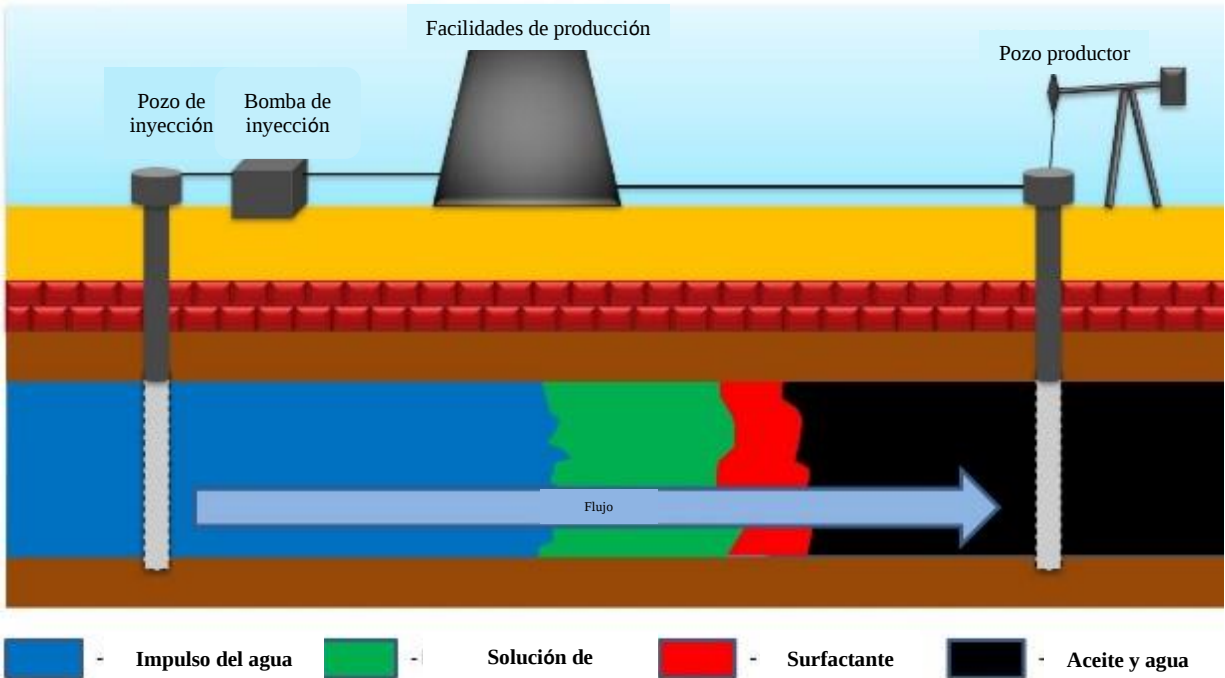
Hoy en día, existen varios métodos dentro de esta etapa de recuperación que pueden ocurrir por desplazamiento de petróleo por inyección de CO₂ miscible e inmisible, recuperación térmica por inyección de vapor e inundación química.

3.2.3.1 Inyección química

El método consiste en la utilización de productos químicos como aditivo en el agua (Figura 5), con el fin de alterar la eficiencia de la inundación a tal manera que mejore la recuperación del petróleo, con el propósito de aumentar la viscosidad del afluente mediante una solución polimérica introducida en el pozo, otros propósitos son la disminución de la tensión interfacial y la estabilización de emulsiones utilizando surfactantes o un aumento de la permeabilidad relativa al petróleo a través de sustancias químicas micelares y alcalinas (Alagorni, 2015).

Figura 5.

Inyección de polímero (Zerkalov, 2015)



3.2.3.2 Relación de movilidad

Este está definido como la movilidad del fluido desplazante a la saturación promedio del agua detrás del frente de petróleo desplazado (S_{wa}), dividida por la movilidad del petróleo a la saturación promedio en el banco de petróleo (S_{wb}) y está dado según la ecuación:

$$M = \frac{\lambda_o}{\lambda_w} = \frac{\left(\frac{\mu_o}{k_o}\right)}{\left(\frac{\mu_w}{k_w}\right)} = \left(\frac{k_w}{\mu_w}\right)_{S_{wa}} * \left(\frac{\mu_o}{k_o}\right)_{S_{wb}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde λ , μ y k son la movilidad, la viscosidad y la permeabilidad efectiva del crudo (o) y el agua (w) respectivamente (Sorbie, 1991). Esta ecuación describe la eficiencia del aceite desplazado por otro fluido inmiscible. Cuando el valor de $M < 1$ es un valor favorable, un valor de $M > 1$ es un valor desfavorable. En la inyección de agua económicamente es satisfactorio un valor igual o menor a 10 y los procesos de recobro están diseñados para disminuir este valor afectando los parámetros de la ecuación. Por una parte, se tiene que la permeabilidad es una función intrínseca de la mojabilidad, que es afectado por soluciones químicas de surfactantes y causticas,

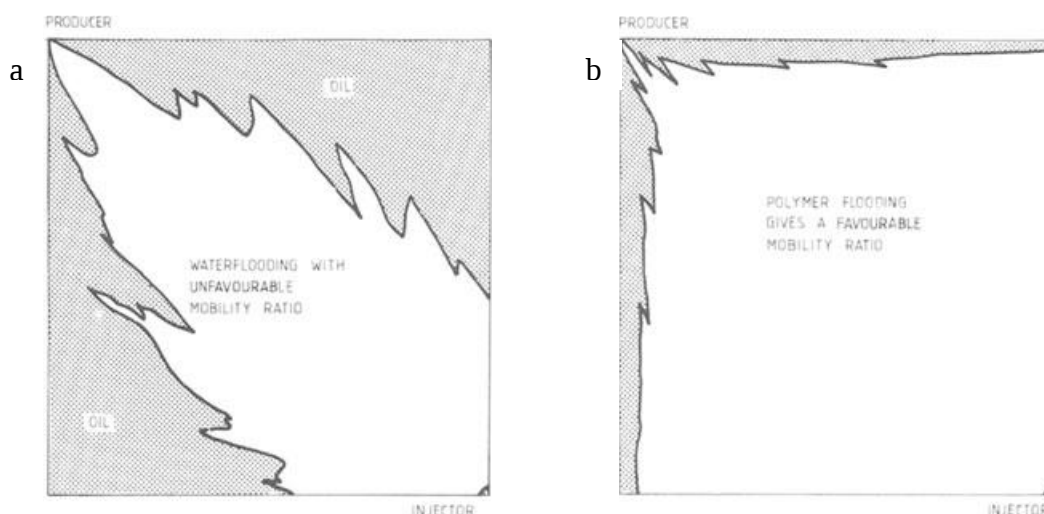
el cual, se decrece la relación de movilidad, por otra parte, las soluciones poliméricas son usadas para incrementar la viscosidad del agua y disminuir M , mientras que los procesos térmicos decrecen M por la disminución de la viscosidad del aceite (Donaldson, 2013).

3.2.3.3 Eficacia de barrido

La aplicación de polímero podría ser considerada cuando se tiene una relación de movilidad desfavorable en la inyección de agua aumentando el corte de agua y una excesiva heterogeneidad del yacimiento cuando se tiene canales de alta permeabilidad, este comportamiento se puede observar en la figura 6a, donde la eficiencia de barrido es muy baja. Por otra parte, la eficiencia de barrido lineal mejora con la inyección de polímero al aumentar la viscosidad, disminuyendo la permeabilidad de la fase acuosa, generando un aumento del frente de saturación como es mostrado en la figura 6b (Sorbie, 1991).

Figura 6.

Eficiencia del área de barrido causada por la inundación de polímero. (Sorbie, 1991)



3.2.3.4 Control de canalización

Este tipo de tratamiento mejora la eficacia del barrido volumétrico durante la operación de inundación y reducción de producción excesiva de agua y gas. Los geles poliméricos utilizados para modificación del perfil de barrido actúan como agentes reductores de la permeabilidad, es decir, como agentes de bloqueo y taponamiento, el cual, reduce la capacidad de flujo de fluido dentro de zonas específicas del yacimiento, por lo tanto, permite que el proceso de inyección de agua contacte zonas no barridas generando una mejor extracción del yacimiento, obteniendo menor producción de agua y mayor producción de petróleo (Sydansk, 2000).

3.3 Polímeros

El uso de soluciones poliméricas inyectadas al pozo ocasiona un aumento en la viscosidad de esta, típicamente mayor que una salmuera sin polímero, generalmente se utiliza en concentraciones que varían entre los 250 a 2000 ppm, ocasionando un cambio en la relación de movilidad entre el fluido inyectado y el crudo del yacimiento, lo que conlleva a mejores eficiencias de barrido y por lo tanto mayor recuperación de petróleo. Este proceso tiene un gran alcance en pozos heterogéneos con crudos de baja viscosidad (<100 cP) y consiste en inyectar agua de bajo contenido de sales detrás de la solución polimérica para prevenir contaminación en el agua de arrastre final con cierto porcentaje de salinidad, o de lo contrario presentará incompatibilidades con los químicos inyectados (Speight, 2016).

3.3.1 Polímero sintético

Actualmente, los polímeros ampliamente más utilizados en recobro mejorado son las poliacrilamidas (PAM), que son del tipo sintético, debido a su gran disponibilidad por su bajo costo y propiedades como el alto peso molecular, grado de hidrólisis, entre otras. (Mishra, 2018). Aunque, este tipo de polímeros presentan diferentes inconvenientes ya que son susceptibles a las

condiciones del reservorio como la temperatura, la salinidad o cizallamiento, que es la resistencia al corte del suelo bajo una carga, lo que genera una pérdida en el espesamiento (Gao, 2013). Así mismo, las poliacrilamidas pueden sufrir degradación por una variedad de mecanismos, aumentando significativamente su movilidad y potencialmente conduce a la liberación de monómeros de acrilamida, los cuales son tóxicos y poseen un potencial carcinógeno (Xiong, 2018).

3.4 Polímeros naturales

Una de las alternativas para el mejoramiento de la producción por modificación del fluido del reservorio y de las propiedades relacionadas con el flujo en roca, es el uso de polímeros naturales, ya que, proporcionan estructuras helicoidales de triple o doble hélice, rigidez y cadenas libres de carga que algunos poseen (Pu, 2018). Estos compuestos, tienen una alta tolerancia a las sales y a la temperatura, lo que permite obtener un alto grado de espesamiento y una gran estabilidad en reservorios que en comparación presentan los sintéticos. Dada su naturaleza biodegradable, los polímeros naturales liberan monómeros de glucosa, ya que es amigable para el medio ambiente, pero debido a esto, también pueden presentar problemas por taponamiento (Pu, 2018).

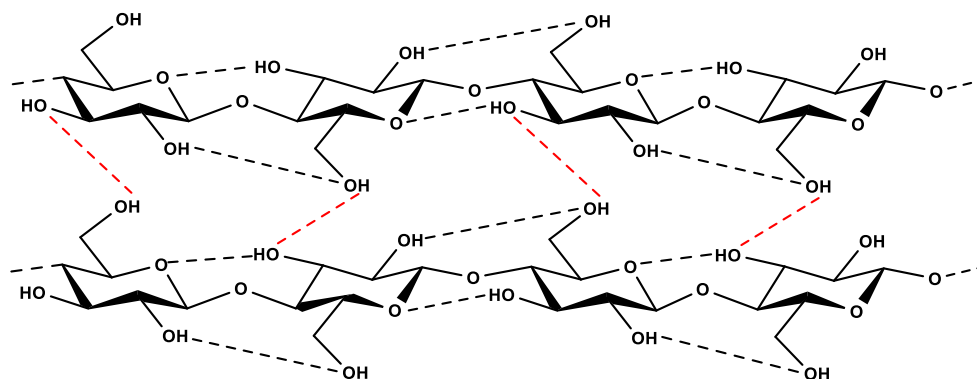
Los polímeros naturales producidos a base de la agricultura y los bosques tienen grandes ventajas por su abundancia, el bajo costo y son amigables con el medio ambiente. Estos productos extraídos son muy importantes porque contienen almidón y celulosa, los cuales son bien conocidos por su estructura rígida y grandes cadenas de polisacáridos (Agi, 2018). Por lo tanto, es importante estudiarlos por su utilidad, cantidad y en un futuro, podrían ser un posible reemplazo a los polímeros sintéticos actualmente usados.

3.4.1 Celulosa

Este material está compuesto por el homopolisacárido lineal de unidades de anhidro-*D*-glucosa (Figura 7) unidas entre sí mediante enlaces glucosídicos β -1,4 y con unidades de repetición de celobiosa (McMullen, 2022). Cada unidad estructural de anhidroglucosa consiste en tres grupos hidroxilos libres que forman fuertes enlaces de hidrógeno con unidades de glucosa adyacentes, ya sea en la misma cadena o con diferentes cadenas llamadas enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, formando así una red entre ellos. Esta red de enlaces de hidrógeno está fuertemente empaquetada en las partes cristalinas en fibrillas de celulosa, lo que las hace duras, fibrosas, insolubles en agua y altamente resistentes a la mayoría de los solventes orgánicos.

Figura 7.

Redes de enlace de hidrógeno intramolecular e intermolecular en la estructura de la celulosa
(Phanthong, 2018).

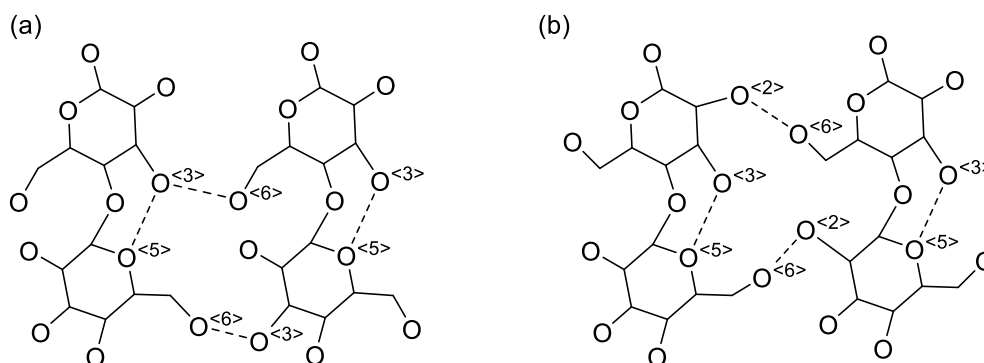


La orientación de las moléculas de glucosa y de las redes tiene una amplia orientación, lo que da lugar a alomorfos, específicamente son cuatro tipos que son I, II, III y IV que dependen del tipo de biomasa lignocelulósica y del método de tratamiento con que se construye. La celulosa tipo I, es la que se presenta de forma natural y que presenta un empaquetamiento paralelo de la red de enlaces de hidrógeno. La celulosa tipo II proviene de la regeneración química de la celulosa tipo I al disolverse en una solución ácida o alcalina, su diferencia se encuentra en el arreglo de empaquetamiento antiparalelo de la red de enlaces de hidrógeno (Figura 8). La celulosa tipo III,

puede obtenerse por tratamiento con amoníaco de la celulosa tipo I o II. La celulosa tipo IV es la modificación de la celulosa tipo III por calentamiento a 260°C en glicerol (Phanthong, 2018).

Figura 8.

Patrón de enlaces de hidrogeno para (a) celulosa I y (b) celulosa II (Gautam, 2010)

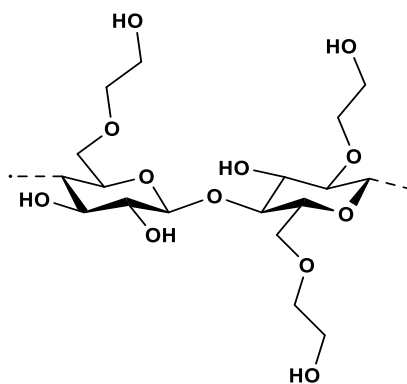


3.4.2 Hidroxietilcelulosa (HEC)

La HEC es un derivado de la celulosa obtenida por la reacción entre la celulosa y el óxido de etileno, el átomo de hidrógeno presente en el grupo hidroxilo en las posiciones 2, 3 y 6 es cambiado por un grupo hidroxietilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), lo que hace que este polímero sea soluble en agua (Figura 9). Además, dos unidades de etilcelulosa pueden unirse mediante enlace éter, debido al cambio en el grado del enlace éter en HEC, la solubilidad puede comportarse de manera diferente, de tal manera que puede dividirse como productos solubles en álcali y productos solubles en agua. Este polímero natural es muy utilizado en la industria alimentaria, farmacéutica, cosmética, papelería y por supuesto en EOR, ya que es utilizada para el caso de reacondicionamiento y terminación del pozo e igualmente en la fractura hidráulica (Noreen, 2020).

Figura 9.

Unidad repetitiva de la hidroxietilcelulosa (Noreen, 2020)



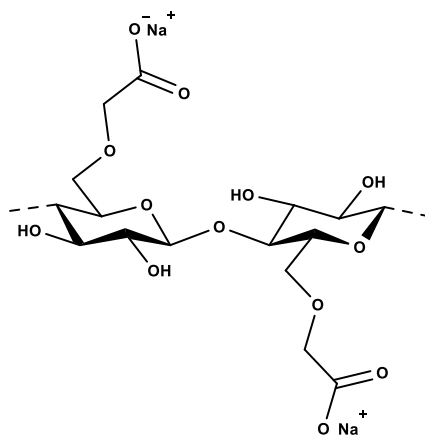
Debido a su estructura funcionalizada por grupos hidroxietilo, la hidroxietilcelulosa tiene una alta estabilidad térmica, estabilidad de cizallamiento y produce una buena modificación de viscosidad en solución, las desventajas que presentan, como todo polímero, es su biodegradabilidad, y la limitación a bajos pH, ya que genera una descomposición oxidativa por hidrolisis en la columna vertebral del polímero natural (Scott, 2020).

3.4.3 Carboximetilcelulosa (CMC)

La CMC es un polielectrolito aniónico derivado de la reacción de la celulosa insoluble con el ácido cloro acético en presencia de una base. La unidad de repetición del CMC es la anhidroglucosa $C_6H_{10}O_5$, donde estas, están unidas a través de enlaces β -1,4 (Figura 10), esta estructura varía dependiendo del grado de sustitución de los grupos hidroxilos al igual que la hidroxietilcelulosa y de la distribución de los sustituyentes ya que de esto depende su variación de la solubilidad, por lo tanto, puede afectar la viscosidad, mientras más uniforme sea la distribución, será más suave y menos tixotrópico, es decir, que el fluido no newtoniano muestre un cambio de su viscosidad en el tiempo al ser sometido por fuerzas de cizallamiento (Pu, 2018).

Figura 10.

Unidad repetitiva de CMC con un grado de sustitución de 1 (Pu, 2018)



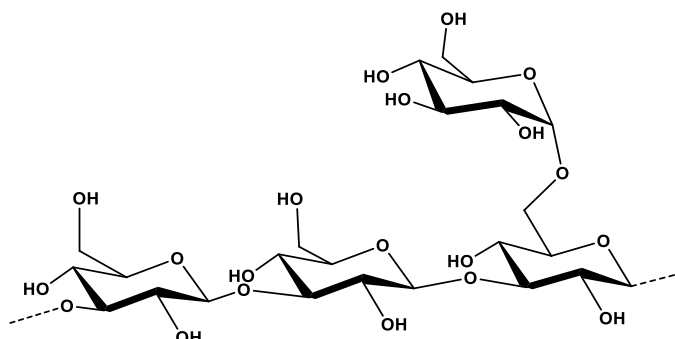
Al igual que la HEC, la biodegradabilidad es un factor para considerar, dado a que posee un rango de temperatura límite que va entre los 135 °C a los 149°C, lo que conlleva a producirse una descomposición oxidativa afectada por degradación térmica (Scott, 2020).

3.4.4 Escleroglucano

Es un polímero natural no iónico producido por la fermentación de un hongo patógeno de plantas del género *sclerotium* y se considera el polímero natural más amigable con el medio ambiente, es por esto, que en muchos campos petroleros se intenta sustituir el HPAM por este polímero, debido a su excelente estabilidad y su naturaleza ecológica. La estructura del escleroglucano presenta una formación helicoidal rígida, parecida a una varilla y estructura de triple hélice, que consiste en residuos de glucosa enlazados linealmente con enlace glucosídico β -1,3 y una cadena lateral enlazada a la cadena principal con enlaces β -1,6 en cada tercer residuo (Figura 11). Esta estructura de triple hélice le proporciona excelentes propiedades como buena resistencia al cizallamiento y una extraordinaria tolerancia a la temperatura, también son estables al cambiar el pH a valores altamente ácidos o moderadamente alcalinos y a la alta mineralización debido a su característica no iónica. Aunque también produce una disminución en la viscosidad en presencia de sales como el NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ y MnCl₂ debido al incremento de las interacciones dentro de la estructura multifilar inducida por estas sales inorgánicas (Pu, 2018).

Figura 11.

Unidad repetitiva del escleroglucano (Pu, 2018)

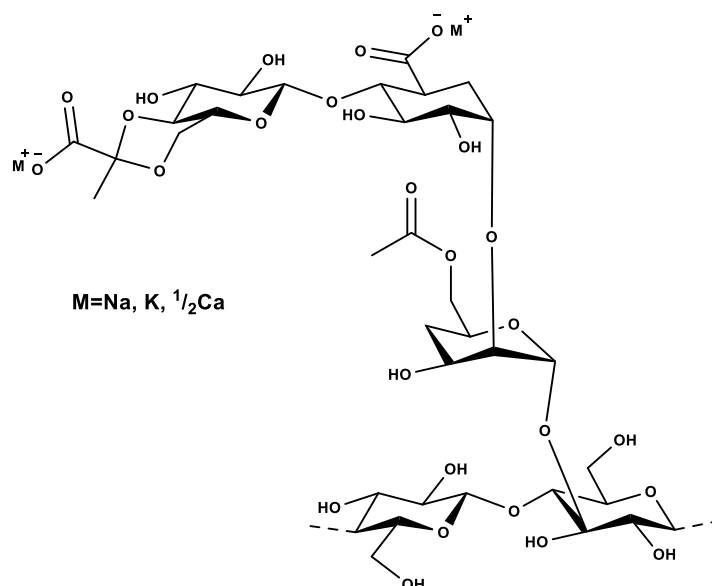


3.4.5 Goma xantana

Esta goma es un heteropolisacárido con una estructura primaria consistente en unidades de pentasacárido repetidas, compuesta por dos unidades de glucosa, dos unidades de manosa y una unidad de ácido glucurónico, en proporciones molares de 2,8:2,0:2,0 respectivamente. su estructura está constituida de las unidades de glucosa β -D en las posiciones 1 y 4, similar a la estructura de la celulosa y representan la cadena principal, además, los grupos pendientes laterales de trisacáridos contienen una unidad de ácido D-glucurónico entre dos unidades de D-manosa enlazadas en la posición O-3 de la cadena principal y aproximadamente la mitad de la D-manosa terminal contiene un residuo de ácido pirúvico enlazado vía grupo keto a las posiciones 4 y 6, con una distribución desconocida, igualmente, la unidad de D-manosa enlazada a la cadena principal contiene un grupo acetilo en la posición O-6 (Figura 12). Las ramas de trisacáridos suelen estar estrechamente alineadas con la cadena principal del polímero, esta cadena rígida resultante puede existir como una hélice simple, doble o triple que le permite interactuar con otras moléculas de polímeros para formar un complejo (García-Ochoa, 2000).

Figura 12.

Unidad repetitiva de la Goma xantana (García-Ochoa, 2000)



La goma xantana es un polímero muy utilizado en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, en pintura, textil, productos agrícolas y en la industria petrolera, para esta última, su estructura rígida le confiere una menor sensibilidad al cizallamiento mecánico, la alta salinidad y/o la concentración de iones divalentes. Sin embargo, el alto costo y la posibilidad de inducir al taponamiento de los medios porosos, debido al alto contenido de los desechos celulares, restringe su uso para aplicaciones de campo a gran escala (Scott, 2020).

3.5 Nanotecnología en el recobro mejorado de petróleo

La nanotecnología es una tecnología emergente que en la ingeniería de petróleo puede cambiar el paradigma del recobro mejorado atribuyendo una mejora en los nanomateriales, incluyendo una alta relación de superficie-volumen, control de la mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial que son factores muy importantes para el aumento del factor de recobro del petróleo en un yacimiento. El uso de nanomateriales en el recobro químico y térmico se está convirtiendo en una tecnología de vanguardia donde la inyección química, específicamente la inyección de polímeros intenta reducir la relación de movilidad con la ayuda de nanopartículas con el fin de aumentar la relación de volumen en la superficie. Por si fuera poco, las nanopartículas

son amigables con el medio ambiente y compatibles con la formación del reservorio, un ejemplo de esto, son las nanopartículas que están compuestas de dióxido de silicio, la cual es el componente principal de la piedra arenisca que se encuentra en la mayor parte de los yacimientos petrolíferos. Otra de las ventajas que tienen las nanopartículas es su tamaño nanométrico que están en el rango de 1 a 100 nm y fácilmente pueden propagarse en el medio poroso donde pueden estabilizarse en suspensión con una baja o nula retención y tienen una fácil habilidad para fluir la cual impide el taponamiento, por lo tanto, la reducción en la permeabilidad de la roca.

3.5.1 Inyección de nanofluidos base polímero

El efecto causado por los polímeros, de naturaleza sintética, utilizados junto con nanopartículas de óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de silicio, aluminio, zinc, magnesio, hierro, zirconio, níquel, estaño, titanio, cerio, cobre, carbonato de calcio, entre otros, estables térmica y químicamente) en el recobro mejorado aprovecha las propiedades reológicas para el desplazamiento del crudo. Con un incremento de la viscosidad de la fase móvil evitando la acumulación de agua en pozo y conduciendo a una mayor saturación de crudo residual, además aprovecha todas las propiedades del polímero tanto térmicas, químicas y mecánicas. Un ejemplo de nanofluido es el HPAM que junto a nanopartículas como la $nSiO_2$ ha logrado una mejor estabilidad térmica, mecánica y química a comparación del HPAM convencional obteniendo una mayor recuperación del crudo (Gbadamosi, 2019).

El uso de nanopartículas dispersas en la solución polimérica permite disminuir la degradación térmica, química, mecánica y biológica que sufren los polímeros al permanecer por un largo periodo en el yacimiento (García, 2022), estas nanopartículas generan un cambio en el comportamiento reológico y la humectabilidad de la roca, aumentando la movilidad de la fase oleosa y de esta manera, provocando un aumento en el factor de recobro (Druetta, 2019).

3.5.2 Inyección de hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas con configuración tridimensional capaces de absorber agua que se atribuye a la presencia de grupos hidrófilos como -OH, -CONH-, -CONH₂- y -SO₃H en polímeros que forman estructuras de hidrogel (Hamidi, 2008). Los derivados de celulosa como la CMC son utilizados como complejos poliméricos de celulosa-metal, ya que estos reaccionan con los iones metálicos como los elementos alcalinotérreos y iones de metales pesados para formar precipitado (El-Sayed, 2011). Sales como el acetato de cromo (III) o sulfato de cromo (III) son ejemplos de quelatos con iones polivalentes que funcionan como agentes reticulantes (Emregül, 1996), Estos pueden formar geles poliméricos muy eficientes para controlar el exceso de agua de producción asociado con la recuperación del petróleo. El sistema gelificante más utilizado es la solución acuosa de HPAM como polímero y el acetado de Cr (III) como reticulante que fundamentalmente funciona para reducir la permeabilidad del agua y consecuentemente incrementar la eficiencia de barrido del crudo considerando las propiedades del yacimiento como la temperatura, dureza, salinidad y pH del agua (Singh, 2015).

4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La demanda de los productos derivados del petróleo para el desarrollo industrial moderno es enorme, esto conlleva a una producción mayor de petróleo a un ritmo en que las reservas de crudo no son suficientes, es por esto que existe la necesidad de mantener la producción de los campos existentes aumentando el factor de recobro de ellos, debido a que Colombia presenta un promedio del 19% donde aproximadamente el 90% de los campos se encuentran en su etapa primaria de producción (García, 2022), esto comparado con el factor de recobro a nivel global que se encuentra entre el 35-45 % (Zitha, 2011). Una de las formas para lograr esto, es utilizando el método de inyección de polímeros que consiste en reducir la relación de movilidad aumentando la

viscosidad del agua de inyección y reduciendo la permeabilidad de la formación y métodos de *conformance* químico que permite la canalización del fluido de inyección hacia pozos productores mediante geles rígidos que permite reducir la permeabilidad en las fracturas naturales en yacimientos de alta heterogeneidad.

La mayoría de los polímeros utilizados en la industria del petróleo son de tipo sintético, como la HPAM o sus modificaciones, en muchos países tienen inconvenientes de importación, por lo cual genera gastos, tiempo y usualmente tienen un tiempo de vida útil limitado (aproximadamente 6 meses). Con respecto a la utilidad del HPAM, esta tiene ciertas desventajas al utilizarse en la industria debido a que es susceptible a altas temperaturas y salinidad, además, su naturaleza sintética lo hace perjudicial para el medio ambiente. En promedio, la inyección de este polímero requiere entre 0.7-1.75 toneladas por tonelada de crudo extraído a una concentración de 500-3000 ppm, esto produce una gran cantidad de agua residual que generalmente contiene la mitad de la poliacrilamida (PAM) inyectada inicialmente, la cual fue degradada térmica, química y biológicamente liberando principalmente monómeros de acrilamida que es bien conocida por ser una toxina y potencialmente carcinógena (Xiong, 2018).

Para superar estos inconvenientes, es esencial explorar nuevas alternativas respetuosas con el medio ambiente como el uso de nanotecnología (Ruiz-Cañas M. C.-P.-G.-B., 2020) y biopolímeros de bajo costo (Castro-García, 2020). En este sentido, los polímeros de origen natural son particularmente interesantes porque son una materia prima renovable y tiene buenos perfiles de biodegradabilidad (Bochek, 2003). Además, los derivados semisintéticos de celulosa, el biopolímero natural más abundante, son de fácil manejo, de estructura rígida y largas cadenas de polisacáridos que los hacen adecuados para soportar las condiciones de yacimiento. Con base a lo anterior, estos materiales se perfilan como biopolímeros de potencial aplicación en recobro

mejorado. Por esta razón, este proyecto se plantea resolver la siguiente pregunta de investigación: ¿Permitirán las modificaciones químicas sobre la estructura de la celulosa, basadas en reacciones clásicas, obtener nuevos materiales nanofuncionalizados con base en óxido de sílice? ¿Dichos nanohíbridos mostrarán propiedades reológicas y térmicas promisorios para el recobro mejorado de petróleo?

5 HIPÓTESIS

Si los nanohíbridos basados en nanopartículas de silicio y CMC, una vez sintetizados, muestran la habilidad para viscosificar y por ende mejorar la relación de movilidad crudo/agua, y/o permiten la formación de hidrogeles estables, lo que podría significar que podrían promover un taponamiento de canales preferenciales o zonas “ladronas”, se puede inferir que estos nuevos materiales se pueden postular como una solución efectiva y sostenible para aplicación en la recuperación química mejorada de petróleo (cEOR).

6 OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar nanomateriales híbridos basados en nanopartículas de silicio y celulosa para el mejoramiento de sus propiedades reológicas.

6.2 Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de CMC utilizando celulosa extraída de línteres de algodón, estableciendo condiciones experimentales para un grado de sustitución óptimo para pruebas reológicas.
- Realizar la síntesis y caracterización, mediante pruebas termoquímica y las técnicas espectroscópicas convencionales de los nanomateriales híbridos basados en nanopartículas de silicio, a partir de CMC previamente preparada y nSiO_2 -APTES.

- Evaluar la capacidad viscosificante y las correspondientes propiedades gelificantes en *conformance* químico de los nanomateriales híbridos basados en nanopartículas de silicio.

7 METODOLOGIA

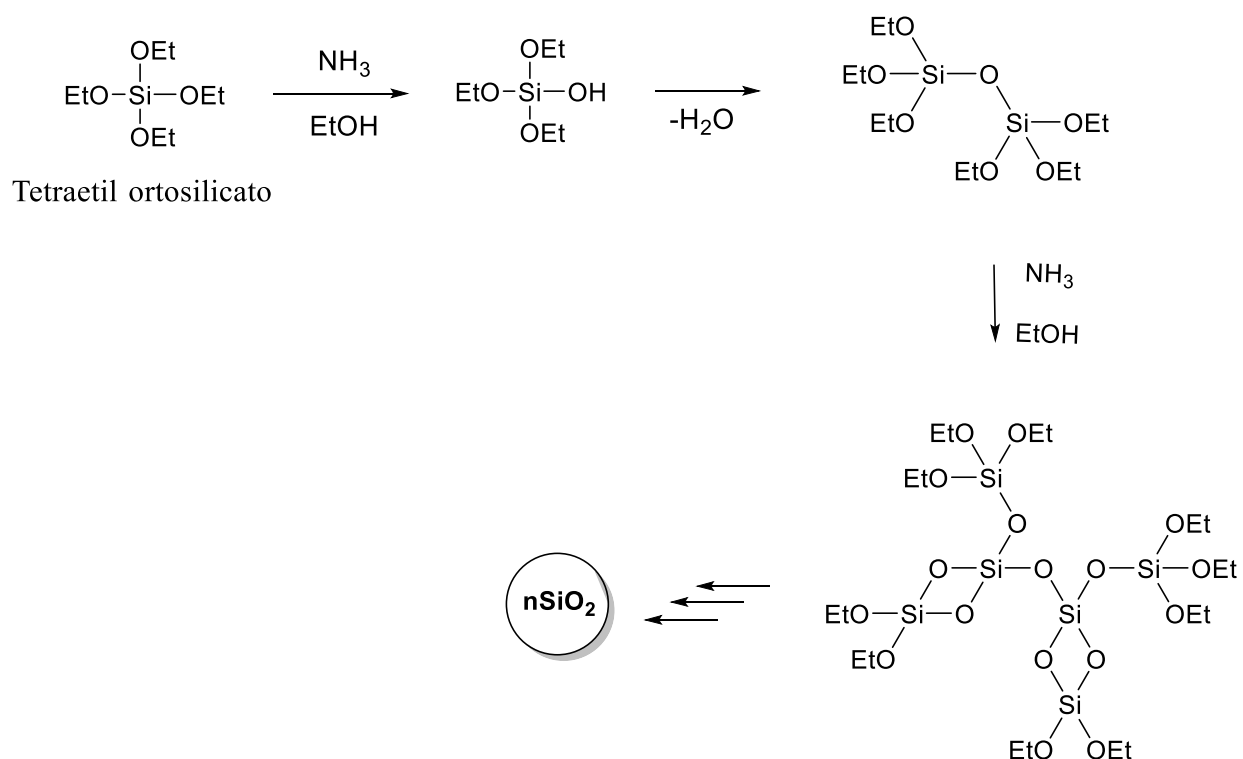
Con base a la información anteriormente expuesta, a continuación, se presenta la metodología realizada en el trabajo de investigación. En general, este trabajo de tesis inicio con la preparación de la CMC, seguido de la síntesis del nuevo material nanohíbrido basados en $n\text{SiO}_2$ (NH-CMC- $n\text{SiO}_2$). Dichos materiales fueron debidamente caracterizados y finalmente fueron objeto de pruebas de viscosidad y termoquímicas, con el objeto de evaluar su potencial aplicación en el recobro mejorado.

7.1 Síntesis de nanopartículas de SiO_2 por el método de Stöber

El método Stöber consiste en un sistema de reacción química que permite el crecimiento controlado de partículas esféricas de sílice de tamaño uniforme utilizando alquil silicatos en soluciones alcohólicas y usando como catalizador amoniacó (Figura 13).

Figura 13.

Esquema de reacción de síntesis de $n\text{SiO}_2$ (método Stöber) (Van Blaaderen, 1992)

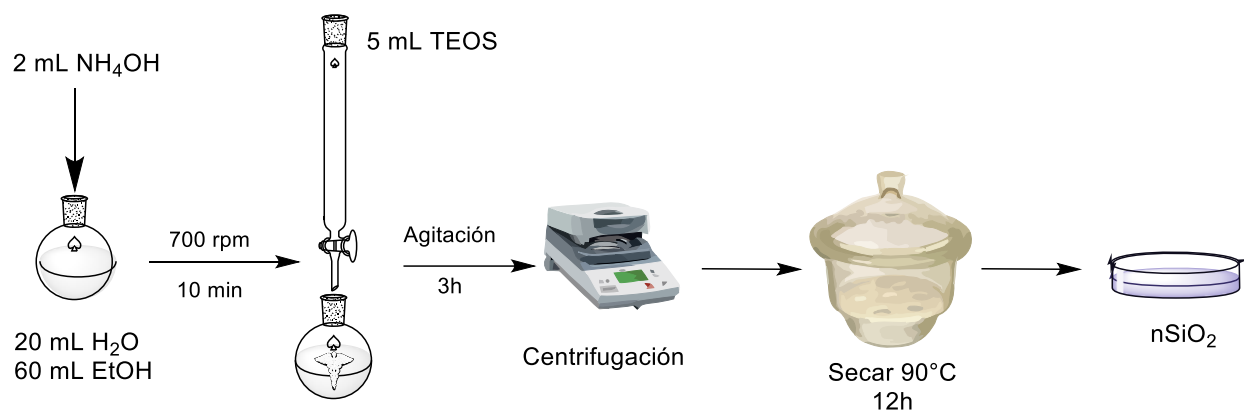


Para la síntesis de la nSiO_2 , en un balón de fondo redondo se mezclaron y agitaron 20 mL de agua destilada y 60 mL de etanol, seguidamente, se adicionaron 2 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28 % y se dejó en agitación por 10 minutos, luego se añadieron por goteo 5 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) y se mantuvo por 3 horas a temperatura ambiente. El producto se recuperó mediante repetidas centrifugaciones de 15 minutos a 5000 rpm y se lavó con agua hasta pH neutro, después con etanol y finalmente se secó a 90 °C durante 12 horas.

En la figura 14, representa el diagrama metodológico de la síntesis adaptada al presente trabajo (Silva, 2015).

Figura 14.

Diagrama metodológico de la síntesis de nSiO_2 (método Stöber)

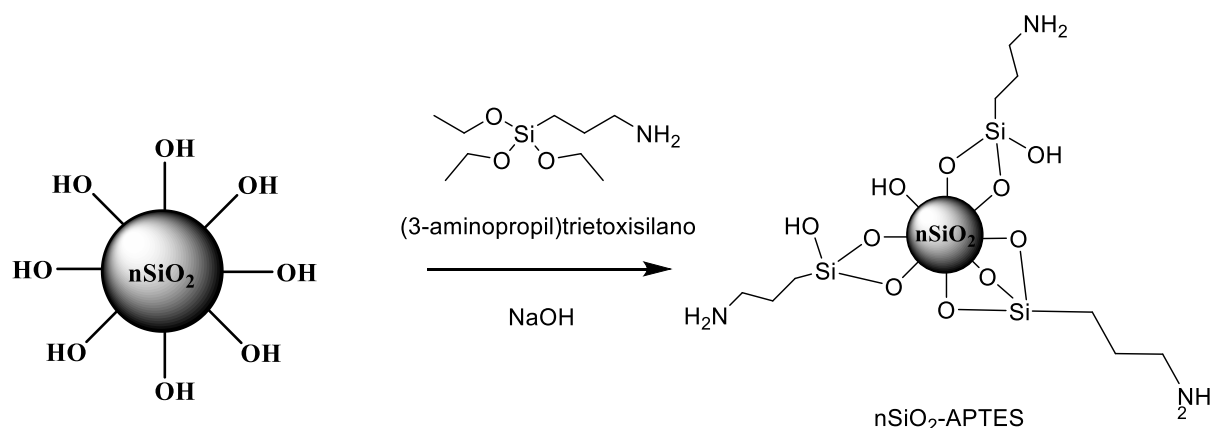


7.2 Activación y amino-funcionalización de la $n\text{SiO}_2$

La activación superficial de la $n\text{SiO}_2$ se llevó a cabo mediante la modificación de la superficie de la misma, luego de una reacción mediada por iones hidroxilo. Para este procedimiento, 1.5 g de $n\text{SiO}_2$ se dispersaron en 16.5 mL de una solución de NaOH 1.6 M. La dispersión se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego, las $n\text{SiO}_2$ activadas dispersas se funcionalizaron con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) adicionando 0.37 mL de este reactivo al sistema de reacción. La dispersión se agitó a temperatura ambiente por otras 24 horas, a continuación, la reacción se neutralizó con ácido acético glacial. Para separar la nanopartícula aminofuncionalizada ($n\text{SiO}_2\text{-APTES}$), se centrifugó varias veces por 10 minutos a 4900 rpm y se lavó con agua destilada. Finalmente, dicha nanopartícula se secó por 12 horas a 60°C (Figura 15) (Campaña Perilla, 2019)

Figura 15.

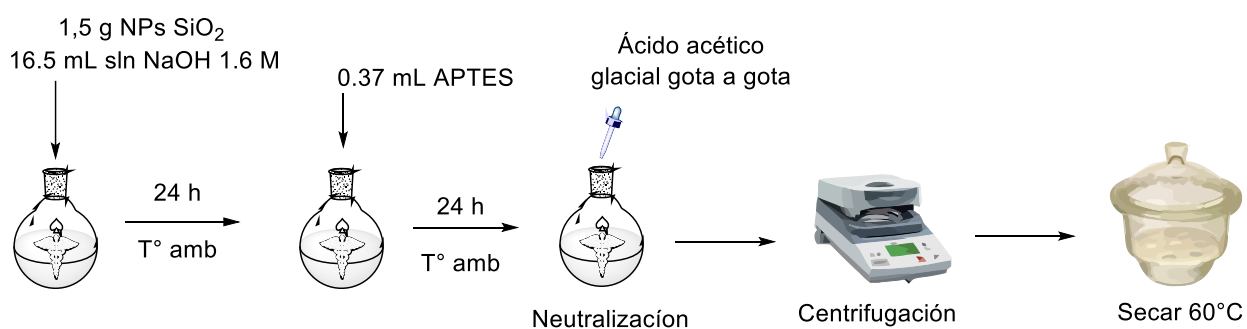
Esquema de reacción de amino-funcionalización de $n\text{SiO}_2$ (Campaña Perilla, 2019)



En la figura 16, representa el diagrama metodológico la síntesis adaptada al presente trabajo (Campaña Perilla, 2019).

Figura 16.

Diagrama metodológico de la amino-funcionalización de la $n\text{SiO}_2$



7.3 Obtención de la celulosa cristalina

El objetivo de esta etapa fue obtener celulosa microcristalina a través de un proceso de hidrólisis, a partir de linteres de algodón comercial. Para esto, se empleó el método de hidrólisis ácida empleando una metodología que incluyó el uso de dos (2) ácidos minerales, el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) a diferentes concentraciones. Lo anterior, con el fin de realizar una comparación en la eficiencia de la obtención de la celulosa utilizando como parámetro el tamaño de partícula obtenido y las diferencias encontradas en las pruebas reológicas realizadas. A continuación, se describen los procesos de hidrólisis ensayados.

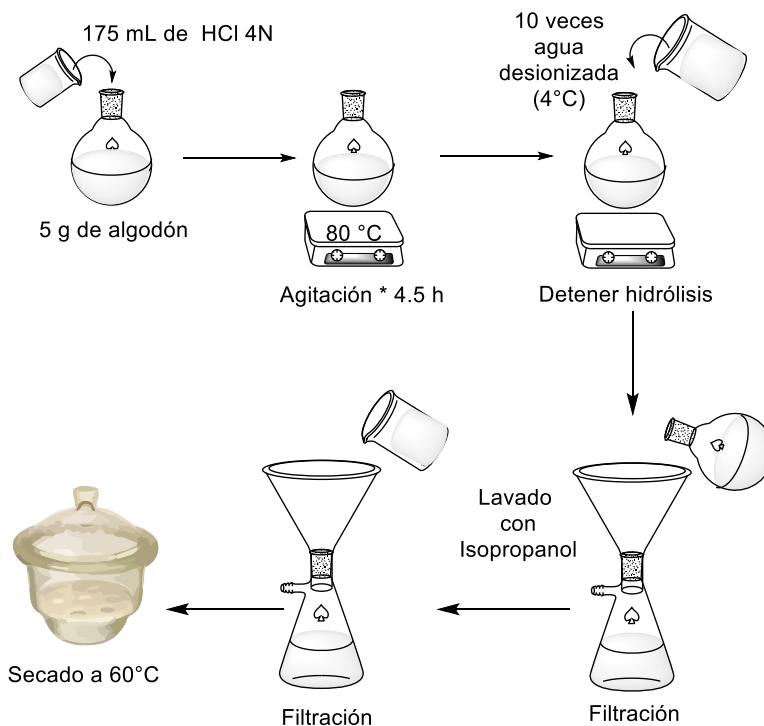
7.3.1 Hidrólisis ácida mediada por el HCl

Inicialmente, se pesaron 5 g de celulosa extraída de línter de algodón comercial y se dispersaron en 175 mL de una solución de ácido clorhídrico 4 M, esta solución se mantuvo a una temperatura de 80°C en agitación constante durante 4.5 horas, después de este tiempo, la hidrólisis se detuvo añadiendo un factor de 10 veces con agua fría, la cual estuvo aproximadamente a una temperatura de 4°C con el fin de detener la hidrólisis. Seguidamente, se procedió a filtrar la celulosa hidrolizada y luego se lavó el filtrado con agua desionizada para remover la mayor cantidad de ácido presente en el producto. Por último, se secó en un horno a 60°C toda la noche.

La figura 17, representa el diagrama metodológico de la síntesis adaptada al presente trabajo (Jeddi, 2019)

Figura 17.

Diagrama metodológico de la hidrólisis ácida de celulosa en HCl



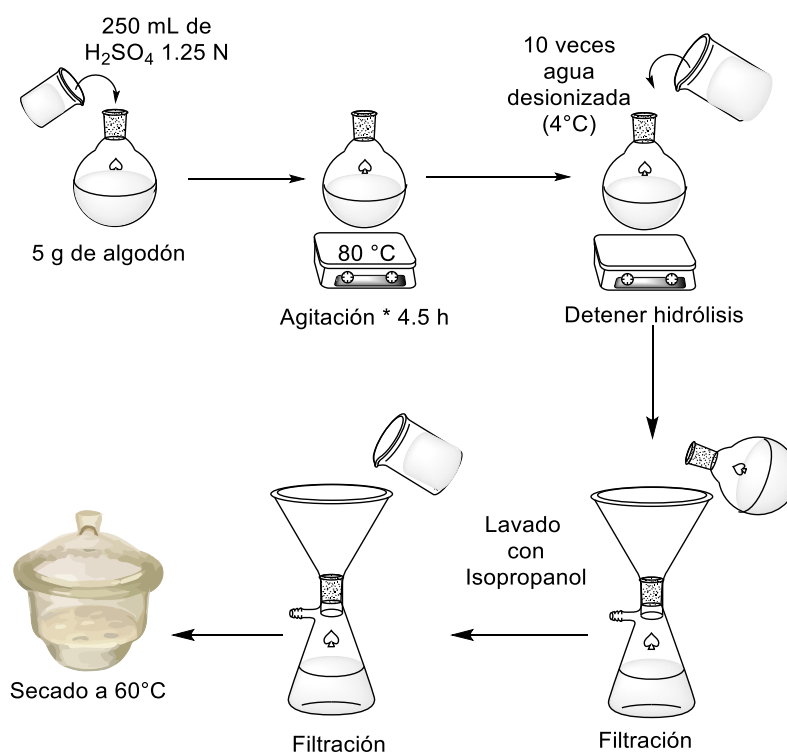
7.3.2 Hidrólisis ácida mediada por el H₂SO₄

Para este proceso, 5 g de celulosa extraída de línter de algodón comercial se dispersaron en 250 mL de una solución de ácido sulfúrico 1.25 M durante 4 horas a una temperatura de 80 °C en agitación constante, a continuación, se detuvo la reacción adicionando 10 veces la cantidad en agua fría (4°C), luego de esto, se filtró la suspensión y se lavó con agua desionizada hasta llegar a pH neutro. finalmente, el producto filtrado se secó a 60 °C toda la noche.

En la figura 18, representa el diagrama metodológico de la síntesis adaptada al presente trabajo (Yulina, 2020).

Figura 18.

Diagrama metodológico de la hidrólisis ácida de celulosa en H_2SO_4



7.4 Proceso sintético asociado a la obtención de CMC

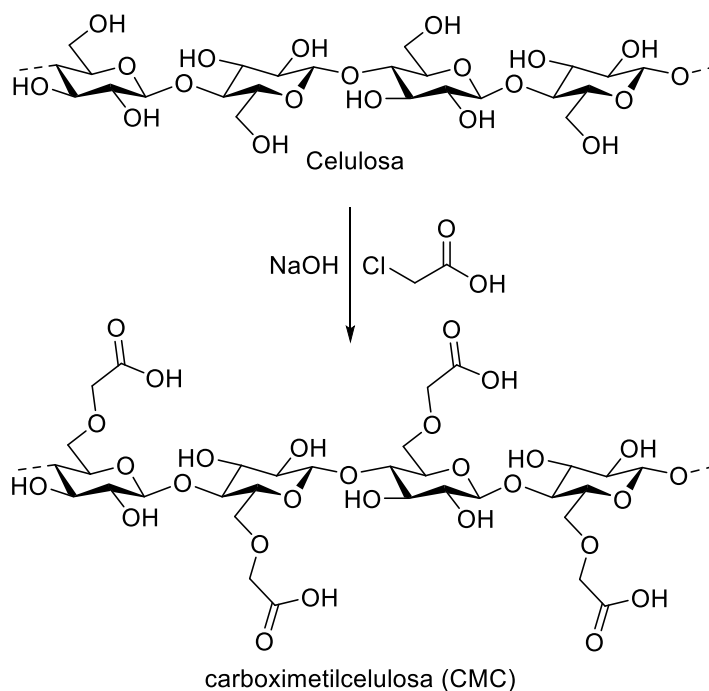
La CMC fue sintetizada mediante una reacción de eterificación, empleando la celulosa previamente obtenida y ácido 2-cloroacético. Mediante este proceso fueron obtenidas tres muestras

de CMC, dos (2) de ellas a partir de las celulosas microcristalinas (tratamiento ácido) y una (1) a partir de la celulosa sin hidrolizar también obtenida de línter de algodón comercial.

Inicialmente, se pesó 5 g de celulosa y se adicionó 150 mL de alcohol isopropílico en agitación magnética durante 1 hora hasta homogenización, posteriormente, se le adicionó gota a gota por 30 minutos 13.5 mL de una solución de NaOH variando su concentración. Luego de la adición del NaOH, se mantuvo la agitación por 90 minutos a temperatura ambiente, con el objeto de obtener la correspondiente alcóxicelulosa. Luego, se adicionó lentamente y por 30 minutos una solución de 5g de ácido 2-cloroacético en 5 mL de isopropanol y la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de reflujo durante 3.5 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción se obtuvo la correspondiente CMC (Figura 19). El producto obtenido, se filtró y se secó a 60°C durante toda la noche. Con el objeto de incrementar la eficiencia de la reacción y por ende incrementar el grado de sustitución (DS), las CMC obtenidas se sometieron a una segunda reacción de carboximetilación. Esta reacción se desarrolló bajo las mismas condiciones descritas arriba y con un incremento de la cantidad de ácido 2-cloroacético, pasando de 5 a 7 g por cada 5 g de muestra de CMC previamente modificada (NOOR, 2011).

Figura 19.

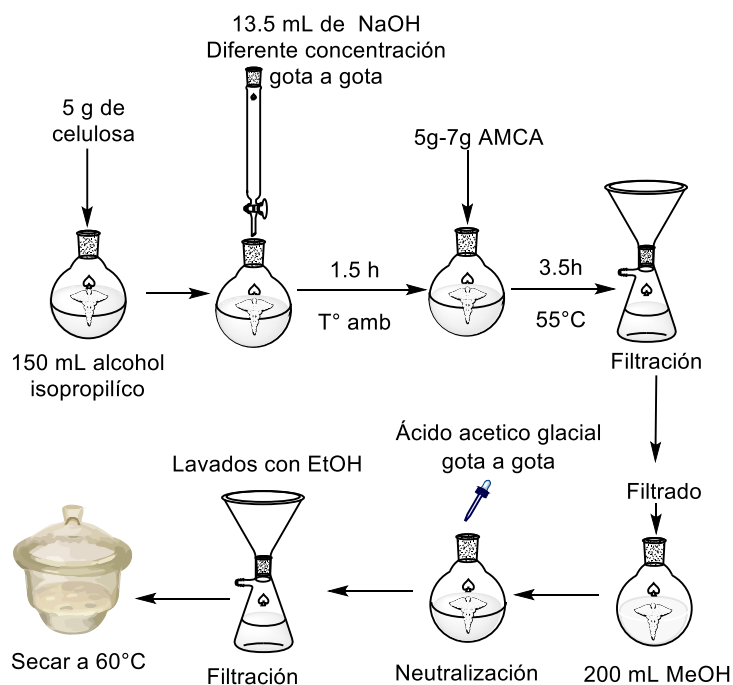
Esquema de reacción de la CMC de la celulosa con ácido cloro acético (NOOR, 2011)



En la figura 20, representa el diagrama metodológico de la síntesis adaptada al presente trabajo (NOOR, 2011).

Figura 20.

Diagrama metodológico de carboximetilación de celulosa

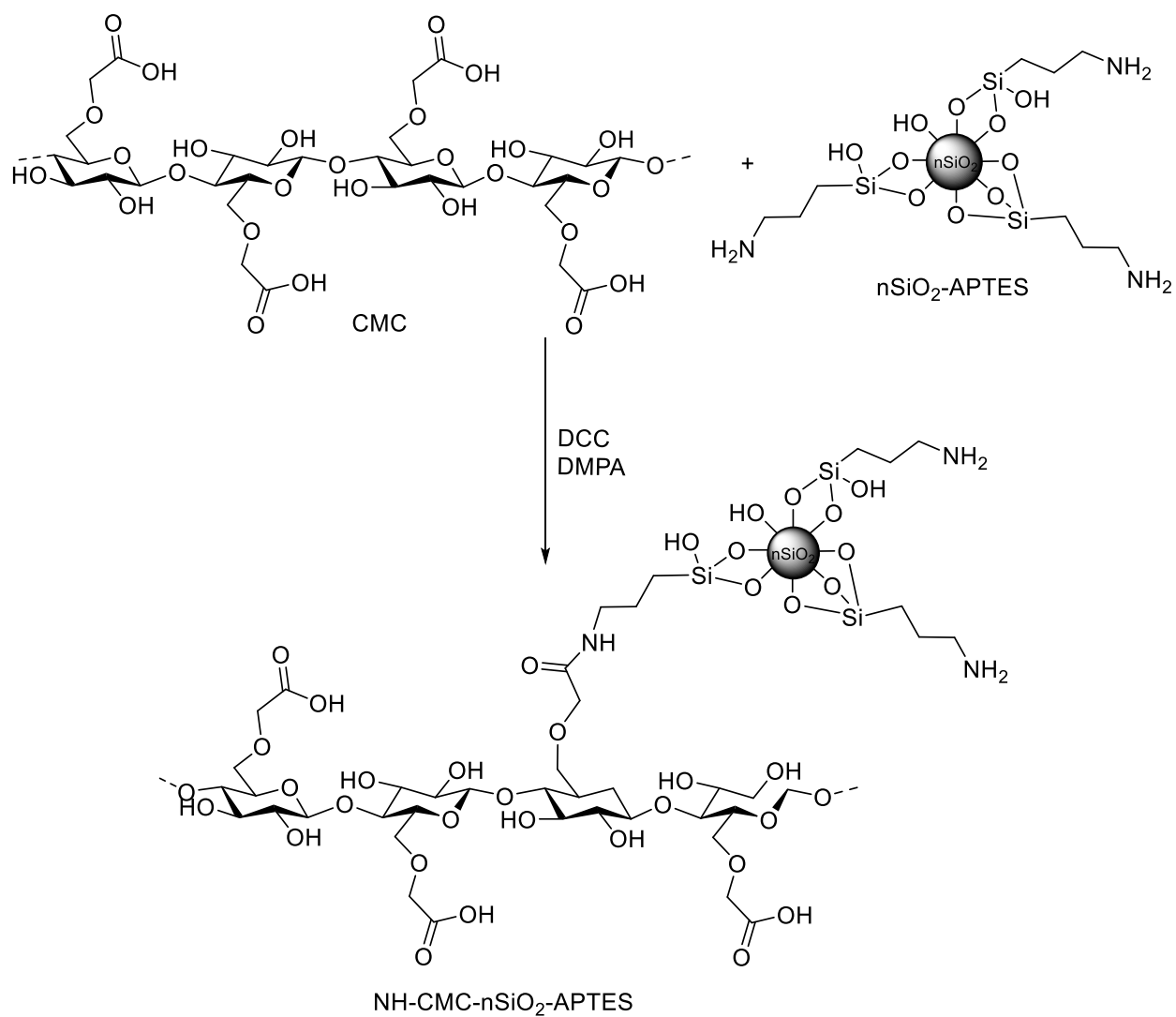


7.5 Síntesis del nanohíbrido de carboximetilcelulosa- $n\text{SiO}_2$

Para llevar a cabo la síntesis del nanohíbrido (NH-CMC- $n\text{SiO}_2$) de interés, inicialmente, en un Erlenmeyer se adicionaron 10 mL de tetrahidrofurano (THF), 0.6 g de dimetilpropilamina (DMPA) y 0.1 g de $n\text{SiO}_2$ -APTES. La solución resultante se dejó por 1 hora en agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Por otro lado, en un balón fondo redondo se adicionaron 10 mL de THF, 0.6 g de N,N'-dicitclohexilcarbodiimida (DCC) y 1 g de CMC previamente sintetizada. Esta nueva solución también se dejó 1 hora en agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Pasado el tiempo, la dispersión de $n\text{SiO}_2$ -APTES/DMPA en tetrahidrofurano se adicionó al balón que contenía la solución en THF de la CMC y el agente acoplante DCC. La mezcla de reacción resultante se dejó por 2 días en agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Una vez cumplido el tiempo de reacción se procedió a separar por filtración por gravedad el sólido de interés. El producto de reacción se lavó en seis (6) ocasiones con 25 mL de THF con el objeto de eliminar la nanopartícula que quedaba en suspensión. Finalmente, el disolvente fue retirado mediante presión reducida para obtener el correspondiente nanohíbrido (NH-CMC- $n\text{SiO}_2$) (Ruiz-Cañas M. C., 2020) (Figura 21).

Figura 21.

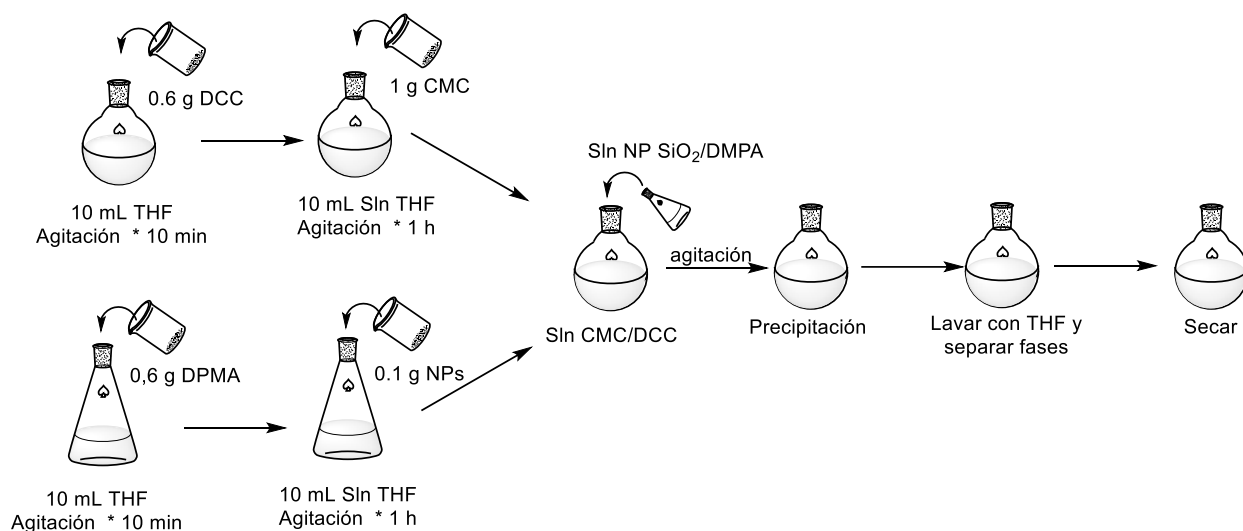
Esquema de reacción de la síntesis del nanohíbrido de CMC funcionalizada con $n\text{SiO}_2$



En la figura 22, representa el esquema general de la síntesis adaptada al presente trabajo (Valeur, 2009).

Figura 22.

Diagrama metodológico para la obtención del NH-CMC-nSiO₂



7.6 Caracterización mediante técnicas espectroscópicas

Después de obtener los materiales sintetizados, se procedió a realizar las correspondientes caracterizaciones, tanto termoquímicas como espectroscópicas convencionales:

7.7 Espectroscopia infrarroja (IR)

Mediante esta técnica se realizó una primera aproximación a la caracterización de los precursor e híbridos moleculares obtenidos en el desarrollo experimental del proyecto, a través de la identificación de los correspondientes grupos funcionales presentes en la estructura. Además, permitió establecer cuando una modificación estructural sobre determinado precursor se llevó a cabo. La técnica empleada consistió en la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) usando un espectrómetro FT-IR Bruker Alpha, con láser de diodo, cuyo espectro se registró desde los 600 a los 4000 cm^{-1} , se obtuvieron 32 scans para la toma de cada espectro que fueron registrados en el programa OPUS y extraídos para ser analizados por origin 9.0.

7.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Esta técnica se utilizó para estudiar la microestructura y la morfología superficial de la celulosa, la CMC y los nuevos NH-CMC- nSiO_2 . Para esta técnica, se utilizó un microscopio

electrónico de barrido Quanta FEG 650 (Fiel Emission Gun) en ultra alto vacío con un voltaje de aceleración de 25kV, donde la muestra se colocó sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro. Para el análisis semicuantitativo de los elementos químicos de las muestras se utilizó un detector EDAX APOLO X resolución de 126.1mE para realizar el análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).

7.9 Análisis termogravimétrico Simultaneo (STA)

Esta técnica permitirá el análisis en conjunto del análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se realizó una comparación individual entre los análisis termogravimétricos (TGA) de la celulosa y los compuestos sintetizados, con el fin de observar las correspondientes caídas de masa para determinar la estabilidad con respecto a la temperatura, esta técnica se llevó a cabo mediante un analizador TA 2050 TGA con una rampa de calentamiento desde 30 °C hasta 800 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min en atmosfera de nitrógeno con un flujo de 25 mL/min. En simultáneo, se obtuvieron los análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el fin de obtener la capacidad calorífica de los materiales, los puntos de fusión, las entalpías de combustión entre otras características térmicas. Para el análisis de las curvas termogravimétricas se utilizó el software Netzsch Proteus -Thermal Analysis-Version 6.1.0.

7.10 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z (PZ)

Se realizaron mediciones de dispersión dinámica de luz (DLS) usando un Zetasizer nano ZS90 (malvern instruments). Esta técnica permitió el análisis del tamaño de partícula en un rango determinado. La detección se realizó en un ángulo de dispersión de 90° a temperatura ambiente y se empleó una celda DTS 1070 para ambas técnicas. Se analizaron los sobrenadantes obtenidos después de la sonicación de 15 mL de las suspensiones de la celulosa, CMC y NH-CMC-nSiO₂

(1%, p/p) durante 2 horas. Además, el PZ se midió en el mismo instrumento con la finalidad de evaluar la estabilidad de las nanopartículas de sílice en dispersiones acuosas, cuantificando el potencial electrocinético que pertenece a interacciones de Van Der Waals y las interacciones electrostáticas dentro del rango de -100 mV a 100 mV (Makhlouf, 2018). Este análisis se llevó a cabo mediante el uso del software Zetasizer versión 7.12.

7.11 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis por DRX se utilizó para comprobar la estructura cristalina de la celulosa y los nanohíbridos formados. Las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X D8 advance. El registro de datos se realizó en el rango 2θ desde 2° hasta 70° con un tiempo por paso de 0.6 s, paso: 0.02035° , con una duración de 35 minutos por muestra en el equipo. Las muestras se prepararon presionando la muestra por dos portaobjetos de vidrio en una lámina plana. Los patrones de rayos X se tomaron utilizando la fuente de radiación CuK suministrando 40 kV y 40 mA al generador de rayos X.

7.12 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La presencia de la nanopartícula de sílice en las muestras fue investigada mediante esta técnica en una plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-A Centeno construida por Specs (Alemania). Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos X Al $K\alpha$ monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W Al $K\alpha$. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a $94 \mu\text{A}$ -3.0 eV. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

Las muestras se montaron sobre cinta conductora de cobre en porta muestras metálicos de acero inoxidable para el análisis y provistos por el fabricante SPECS. Estos porta muestras están conectados eléctricamente al espectrómetro. El análisis se realizó mediante el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) versión 2.3.24PE1.0. y corroborados mediante la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology) (N. W.S.M. Werner, 2022)

7.13 Grado de eterificación de la carboximetilcelulosa

Debido a la complejidad que resultó al sustituir parcial o totalmente los grupos hidroxilo de la celulosa, a causa de factores estéricos y de accesibilidad, es importante conocer este parámetro por unidad de anhidroglucosa, ya que las propiedades físicas y químicas como la solubilidad, la hinchazón y la plasticidad entre otras podrían verse afectadas o relacionadas, es por eso que los derivados de celulosa se determinan en buena medida por el grado de sustitución.

Para este procedimiento se siguió el método estándar ASTM D1439-15, el cual es una prueba estándar para la medición del grado de eterificación de la CMC de sodio. La preparación de la muestra consistió en agitar 1.5 g de CMC en 20 mL de etanol al 95 % durante 5 minutos, luego, se añadió 1.25 mL de ácido nítrico (69-72 % p/p) durante 2 minutos para transformarlo en su forma ácida, después, se llevó a temperatura de ebullición durante 10 minutos con agitación y se mantuvo la agitación durante otros 10-15 minutos sin calentamiento. El sobrenadante se filtró y la fase solida se lavó con 50 a 100 mL de etanol hasta eliminar todo el ácido restante, finalmente, el producto se lavó con metanol y se secó a 105°C durante 3 horas.

Para la titulación, se adicionó 1 g de CMC en un erlenmeyer con 100 mL de agua destilada y se agitó continuamente. A esto, se le adicionó 25 mL de NaOH 0.3-0.5 M y se llevó a calentamiento hasta ebullición durante 15-30 minutos con el fin de disolver completamente la CMC. El exceso de NaOH de la solución se valoró mientras la solución estuvo caliente con HCl

0.3-0.5 M en presencia del indicador de fenolftaleína. Esta titulación se realizó por triplicado registrando el volumen de HCl utilizado y se cuantificó el grado de sustitución (DS) utilizando la ecuación 2 y 3 (ASTM, 2015).

$$A = \frac{B * C - D * E}{F} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$DS = \frac{0.162 * A}{1 - 0.0584 * A} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

A = Miliequivalentes de ácido consumido por gramo de muestra.

B = mL de NaOH añadidos.

C = normalidad de la solución de NaOH.

D = mL de HCl necesarios para la valoración del exceso de NaOH.

E = Normalidad del HCl.

F = Gramos de CMCa ácida.

162 = Peso molecular en gramos de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa.

58 = Aumento neto de la masa molecular de la unidad de anhidroglucosa por cada grupo carboximetilo sustituido.

7.14 Viscosidad

Las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro de bajo campo Brookfteld DV3T con adaptador UL (viscosímetro digital serie 3T adaptado para bajas viscosidades). Se prepararon varias soluciones a una concentración de 1% p/p en agua desionizada y soluciones salinas del 0.3, 0.6 y 0.9 % p/p de NaCl simulando el agua de inyección que suele ser principalmente de dos fuentes, agua de mar y agua de acuífero, la cual, puede variar de agua dulce (<0.05 %) a agua salina (3-5%) (Salehi, 2013). Se midieron 13 puntos de tasa de corte que iban desde 4.240 s⁻¹ hasta 106.0 s⁻¹ siendo 7.33 s⁻¹ el punto de referencia a una temperatura de 30°C,

60°C y 80°C y se graficaron los resultados de viscosidad vs concentración, viscosidad vs solución salina, viscosidad vs temperatura. Esta información fue útil para conocer la variación de la viscosidad con la concentración y temperatura además de comparar los comportamientos de viscosidad entre los diferentes polímeros a probar (Castro-Garcia, 2016).

7.15 Hidrogeles

Para esta prueba se utilizó el acetato de cromo (III) como reticulante y los polímeros que se estudiaron fueron los de mayor viscosidad (CMC algodón con DS de 0.84 y NH-CMC A380-APTES). La concentración se varió de 0.2-1 % y el reticulante de 0.1-0.5 % manteniendo una relación 20:1 de polímero/ Cr^{+3} . Las soluciones se prepararon con agua desionizada donde primero se hidrató el polímero para luego adicionar la cantidad correspondiente de reticulante. Esta prueba se determinó a temperatura ambiente y a 60 °C durante 720 horas. Los geles compuestos se observaron sistemáticamente mediante pruebas de botella. Este método es semicuantitativo y un método fácil para estudiar la cinética de gelificación en una amplia gama de formulaciones químicas que consiste periódicamente inclinar las botellas para comprobar el comportamiento del flujo del gel bajo la influencia de la gravedad. La fuerza del gel se expresó de acuerdo con el código de resistencia de Syndansk mostrado en la tabla 2 junto con el código de elasticidad de la tabla 3.

Tabla 2.

Código de syndansk para la clasificación de la fuerza del gel en la prueba de la botella. (Maya Toro, 2014)

Código	Descripción del gel
1	El gel fluye del tubo como polímero

2	El gel fluye ligeramente más lento que el polímero
3	El gel fluye muy lentamente y no abandona completamente el tubo
4	Cuando se invierte el tubo, la burbuja difícilmente alcanza el tope
5	Cuando se invierte el tubo, la burbuja difícilmente alcanza el tope y lo hace muy lentamente
6	Cuando se invierte el tubo, la burbuja no alcanza el tope
7	Cuando se invierte el tubo, la burbuja llega a menos de la mitad del camino del tope
8	Cuando se invierte el tubo, la burbuja difícilmente se aleja del fondo
9	Cuando se invierte el tubo, la superficie del gel difícilmente se deforma
10	Cuando se invierte el tubo, la superficie del gel permanece plana

A parte de la clasificación por numeración en la evaluación de los geles, se utilizaron letras pequeñas (n, s, g o e) en el área superior derecha del número para representar una escala arbitraria de elasticidad del gel descritos en la tabla 3.

Tabla 3.

Código de elasticidad del gel (Maya Toro, 2014)

Código	Descripción del gel
n	Sin signo de gelificación
s	Ligeramente tiende a gelificar
g	Buena elasticidad
e	Excelente elasticidad

8 RESULTADOS Y ANÁLISIS

8.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas precursoras y amino-funcionalización

Teniendo en mente, que el objetivo principal de este trabajo de tesis fue la síntesis de nanomateriales basados en nanopartículas de sílice (nSiO_2) y con la idea de poder comparar el origen de las nanopartículas precursoras, el proceso de síntesis del nanomaterial de interés inició con la obtención de las correspondientes nanopartículas de sílice empleando el método descrito por Stöber (Figura 13). Dicho método, permite obtener el nanomaterial de interés luego de un proceso de precipitación de los correspondientes silicatos, cuando se hace reaccionar TEOS e hidróxido de amonio (NH_4OH) (Rahman, 2012). La nanopartícula sintetizada mediante este método (denominada en adelante como nSiO_2 -Stöber), junto la nanopartícula de óxido de sílice comercial Aerosil380® (A380), fueron luego amino-funcionalizadas empleando el aminosilano APTES en condiciones básicas, previa activación de las nanopartículas con una solución de NaOH (1,6 M). Estas nanopartículas amino-funcionalizadas se denominaron en adelante nSiO_2 -APTES y A380-APTES, respectivamente (Figura 15). Teniendo en cuenta que en laboratorio se contaba con una nanopartícula de sílice amino-funcionalizada comercial (nSiO_2 -2% APTES), también se incluyó en el estudio, como un nuevo precursor en la síntesis de los nanohíbridos de CMC, con el objeto de evaluar las propiedades reológicas, además de permitir tenerlo como referencia de las correspondientes reacciones de amino-funcionalización (Chen S. H., 2009). A continuación, se describirán la caracterización por técnicas como FT-IR, DLS y P ζ de la nanopartícula sintetizada y amino-funcionalizada.

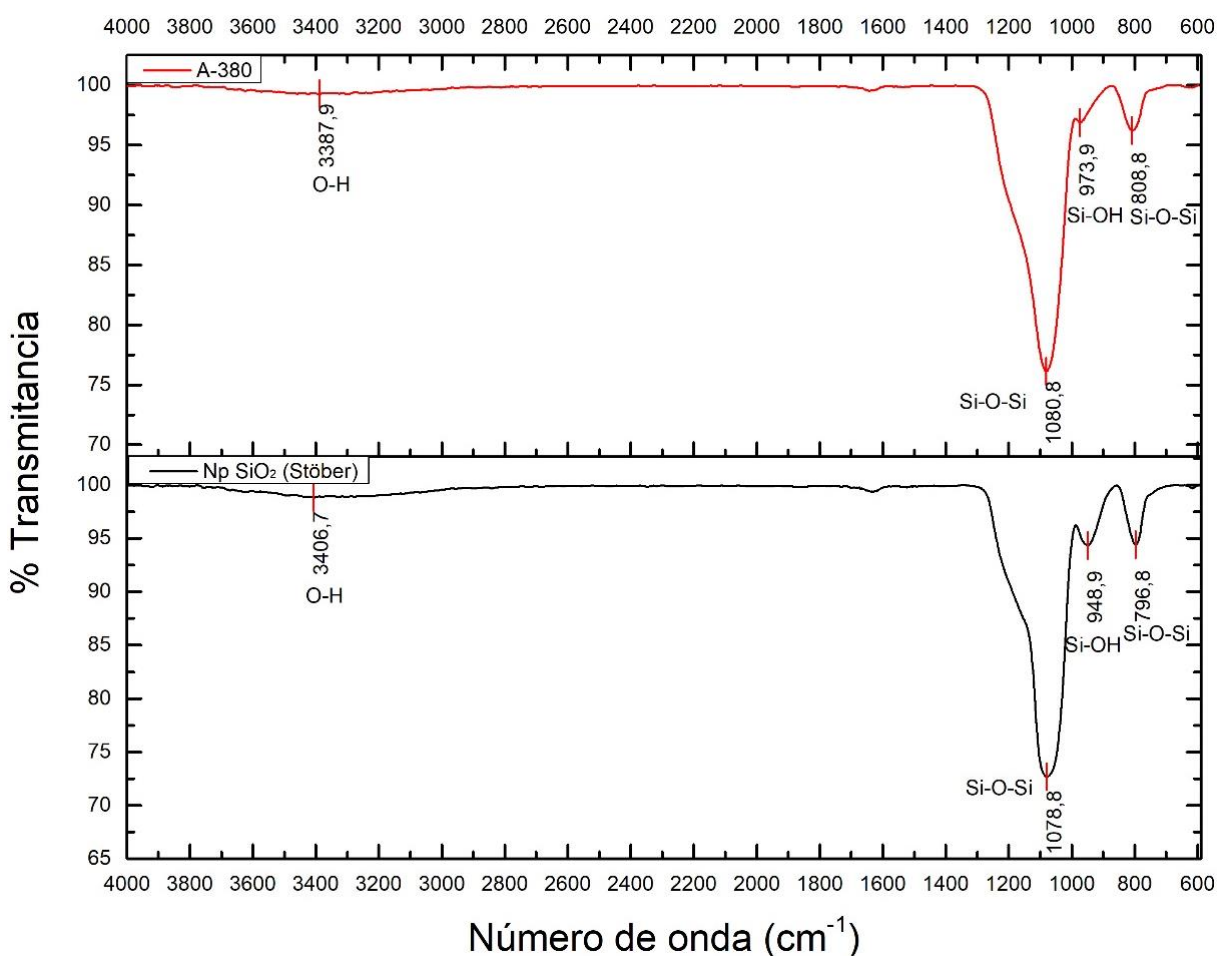
- **Espectros infrarrojos de la nanopartícula de sílice (nSiO_2)**

En el espectro IR de la nSiO_2 obtenida mediante el método de Stöber y en el espectro IR de la nanopartícula comercial Aerosil380® (A380) (Figura 23) se aprecian, la banda de absorción asociada a la vibración asimétrica (1077 cm^{-1}) y la correspondiente banda de absorción asociada a la vibración simétrica (808 cm^{-1}), ambas correspondientes al estiramiento y flexión del enlace

silicio-oxígeno (Si-O-Si). Además, a 950 cm^{-1} se pueden observar la banda de absorción asociada a la vibración del enlace del grupo silanol (Silva, 2015). La presencia de dichas señales en el espectro, así como la clara coincidencia de las señales más representativas en ambos espectros IR, evidencian que efectivamente la reacción se llevó a cabo y se obtuvo la correspondiente nanopartícula de interés.

Figura 23.

Espectro infrarrojo de las $n\text{SiO}_2$

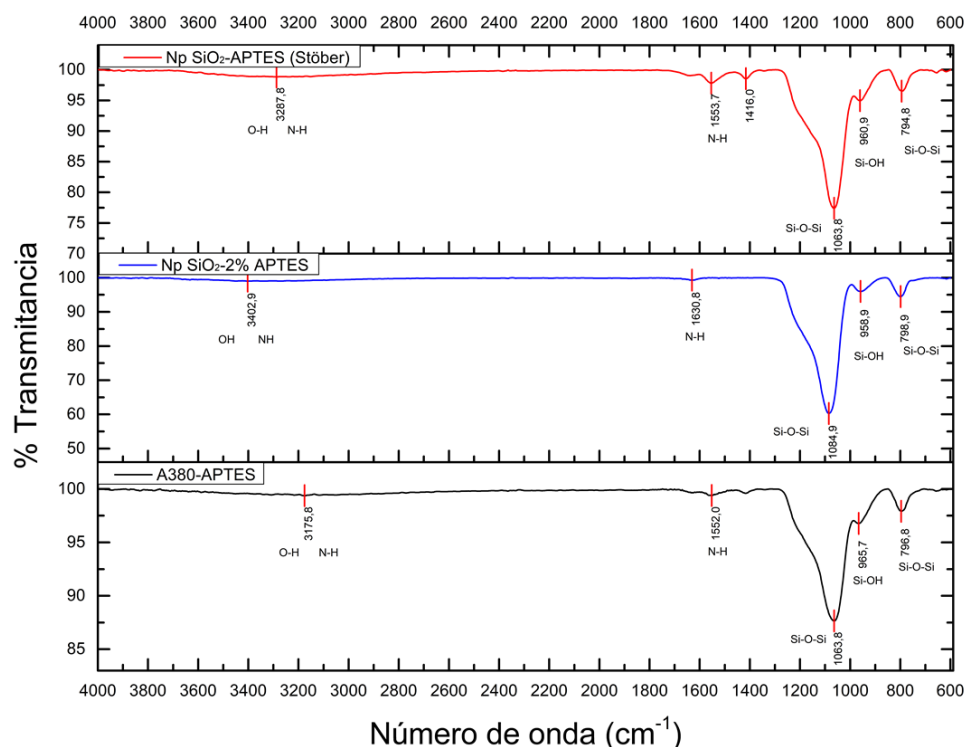


Una vez las nanopartículas de sílice fueron obtenidas y debidamente caracterizadas se procedió con la correspondiente amino-funcionalización de las mismas, incluyendo la amino-funcionalización de las nanopartículas comerciales A380. En la figura 24, se pueden apreciar los

espectros IR tanto de la $n\text{SiO}_2\text{-APTES}$, como de la A380-APTES . La transformación química de ambas nanopartículas fue corroborada preliminarmente mediante el análisis de los espectros IR y luego de la comparación con el espectro IR de la nanopartícula de sílice amino-funcionalizada con 2% APTES ($n\text{SiO}_2\text{-2\% APTES}$) de origen comercial. En los espectros IR se pueden apreciar a 1552 cm^{-1} la banda de absorción de baja intensidad asociada a la vibración del enlace N-H, característica de la flexión de tijera de dicho enlace. Además, se aprecia entre 3300 y 3200 cm^{-1} la banda de absorción asociada al estiramiento asimétrico y simétrico de la amina primaria, como una señal ancha donde se traslapa con las bandas pertenecientes a la de estiramiento del grupo hidroxilo -OH , que por lo general aparecen ubicadas en la región de $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (Silva, 2015). De igual manera, vale anotar que las señales asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Si-O-Si y las señales asociadas a la vibración de flexión del grupo silanol se conservan en el espectro IR (Ruiz-Cañas M. C., 2020).

Figura 24.

Espectros infrarrojos de las $n\text{SiO}_2\text{-APTES}$ y A380-APTES



- **Radio hidrodinámico mediante dispersión dinámica de luz (DLS) de las nanopartículas**

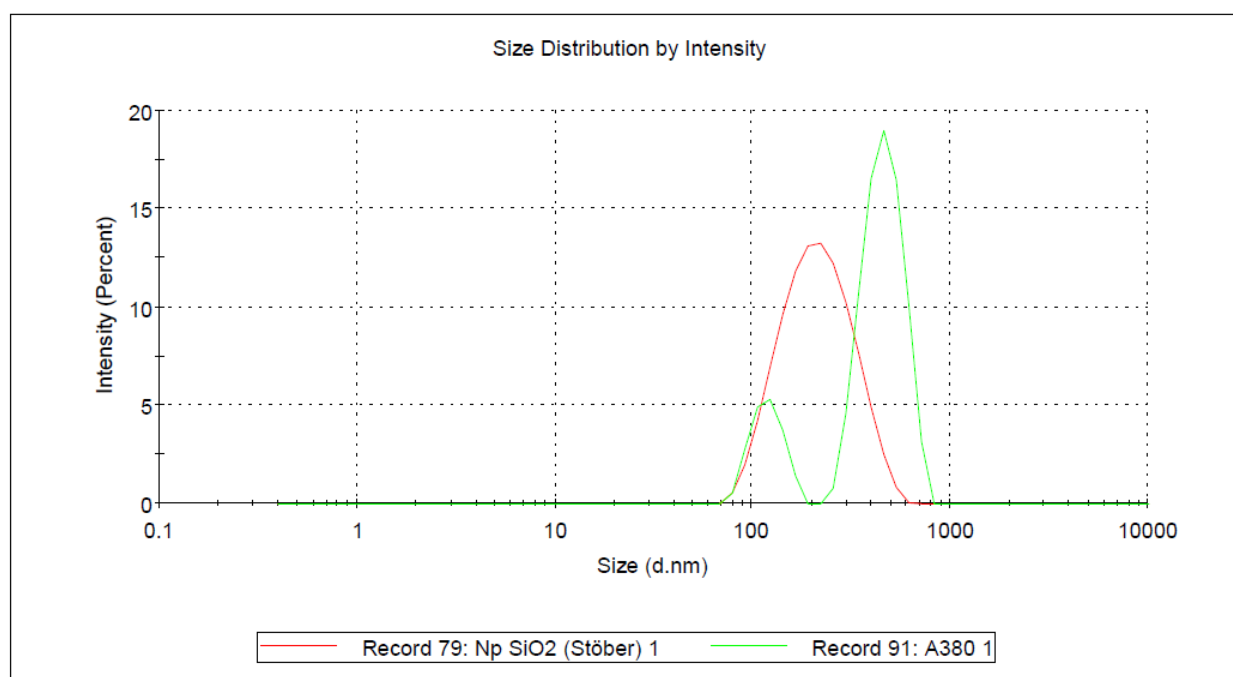
El radio hidrodinámico es un medio del diámetro de la esfera dura hipotética que se difunde con la misma velocidad que las partículas ensayadas bajo DLS, aunque en realidad, las partículas están hidratadas a menudo no son esféricas y estas fluctúan con el tiempo según la fuerza iónica, los tipos de moléculas y la naturaleza de los solventes, es por esto, que DLS proporciona un tamaño indicativo del coloide. Además, esta técnica nos permite conocer como es la distribución del tamaño mediante el índice de polidispersidad (PDI). En el caso de un $PDI \leq 0.1$ se considera que son muestras altamente monodispersas. Cuando el valor de PDI se encuentra entre los valores de 0.1-0.4 se consideran moderadamente polidispersas y cuando el $PDI > 0.4$ se considera altamente polidispersas (Bhattacharjee, 2016).

El diámetro hidrodinámico promedio que presentó la nanopartícula nSiO₂ sintetizada mediante el método Stöber, luego de mediciones por triplicado, fue de 191.3 ± 2.287 nm, con un

PDI de 0.188 (Figura 25). En contraste, la nanopartícula comercial A380 presenta un tamaño promedio de 877.7 ± 21.81 nm, con un PDI de 0.979. Según se observa, la nSiO₂ sintética presenta un menor tamaño promedio respecto a la nanopartícula A380. Además, la nSiO₂ sintética presenta una moderada polidispersidad, frente a la A380, para la cual el PDI indica alta polidispersidad. Lo anterior, hace referencia a que la nSiO₂ sintética se dispersa de forma más uniforme en la solución, mientras que la A380 presenta una distribución de tamaño más grande y en consecuencia menor dispersión en la solución. Lo anterior, puede indicar una mayor eficiencia de la modificación de la superficie de las partículas en la nSiO₂ sintética (Chen S. H., 2009)

Figura 25.

Distribución de tamaños de partículas mediante DLS de las nSiO₂.

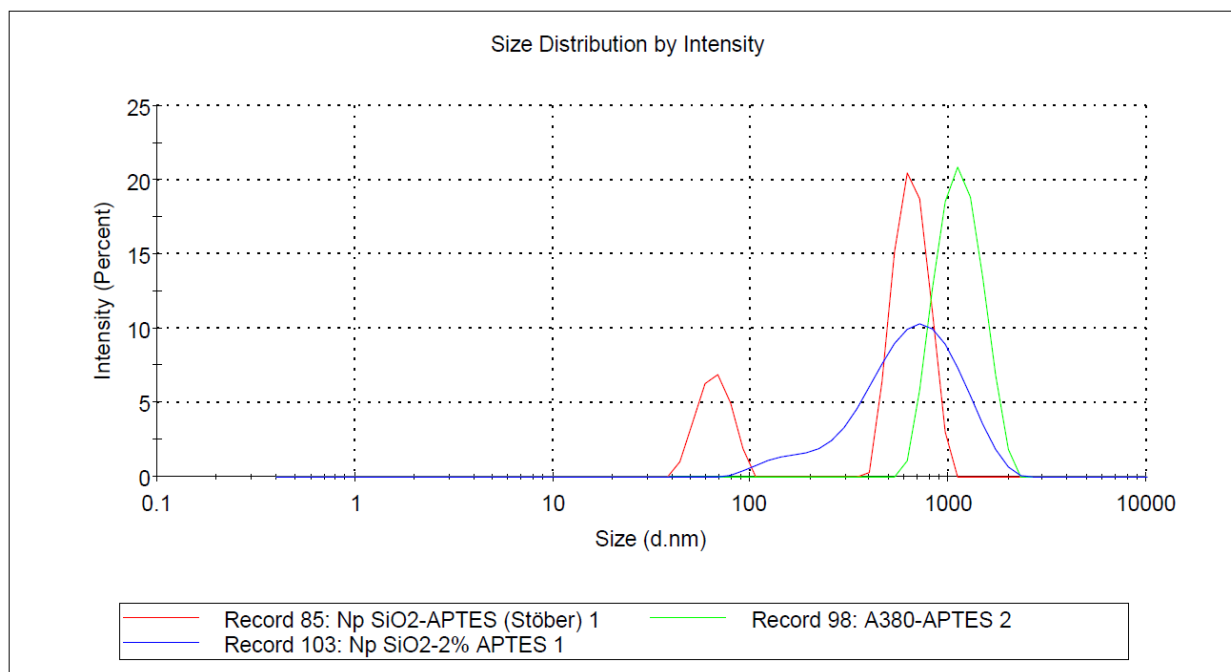


Por otro lado, en la figura 26 se muestra el DLS para las nanopartículas de sílice amino-funcionalizadas. La variación de los diámetros hidrodinámicos observados para la nanopartícula nSiO₂-APTES se encuentran representados en distribuciones de tamaño, la primera se encuentra a 58.46 ± 7.63 nm y la segunda a 623.5 ± 50.35 nm, con un PDI de 1.00. La doble señal puede hacer

referencia a la nSiO_2 no amino-funcionalizada, la cual representa un 24.8% de la señal total, mientras que la mayor distribución se encuentra en la segunda señal, que a su vez representaría a la nSiO_2 modificada con el aminosilano APTES, por lo que en general, presenta una alta polidispersidad debido a los diferentes tamaños de partículas presentes en la solución. En el caso de la nanopartícula amino-funcionalizada comercial nSiO_2 -2% APTES se aprecia una amplia distribución del tamaño de partícula, siendo el valor promedio cercano a los 818.8 ± 105.9 nm, con un PDI de 0.226. Lo anterior, indica un mayor tamaño respecto a la nSiO_2 -APTES, lo cual podría deberse a una saturación en la superficie de la nSiO_2 por el grupo aminosilano introducido. Mientras que la polidispersidad moderada de la nanopartícula funcionalizada comercial nSiO_2 -2% APTES, podría indicar una menor agregación del material en la solución. Por último, El DLS del nanomaterial A380-APTES muestra un tamaño de partícula promedio cercano a los 1072 ± 19.09 nm, con un PDI de 0.116. Esta distribución del tamaño promedio en solución del nanomaterial A380-APTES, evidencia un mayor grado de inserción del grupo aminosilano en su superficie, en comparación con las demás nanopartículas, incluyendo las amino-funcionalizadas. Lo anterior, se ve reflejado en el aumento del tamaño hidrodinámico, manteniendo una moderada polidispersidad. De acuerdo con lo anterior, se puede deducir que la A380-APTES presenta mejores condiciones para la formación del nanohíbrido, debido a que presenta mayor funcionalización de la nanopartícula y uniformidad de la dispersión en la solución, facilitando la futura modificación química para obtener una mejor saturación de la nanopartícula en el polímero (Ruiz-Cañas M. C., 2020) .

Figura 26.

Distribución de tamaño de partículas mediante DLS de las nanopartículas amino-funcionalizadas (nSiO_2 -APTES, A380-APTES y nSiO_2 - 2% APTES



• Potencial Zeta $P\zeta$ de las nanopartículas

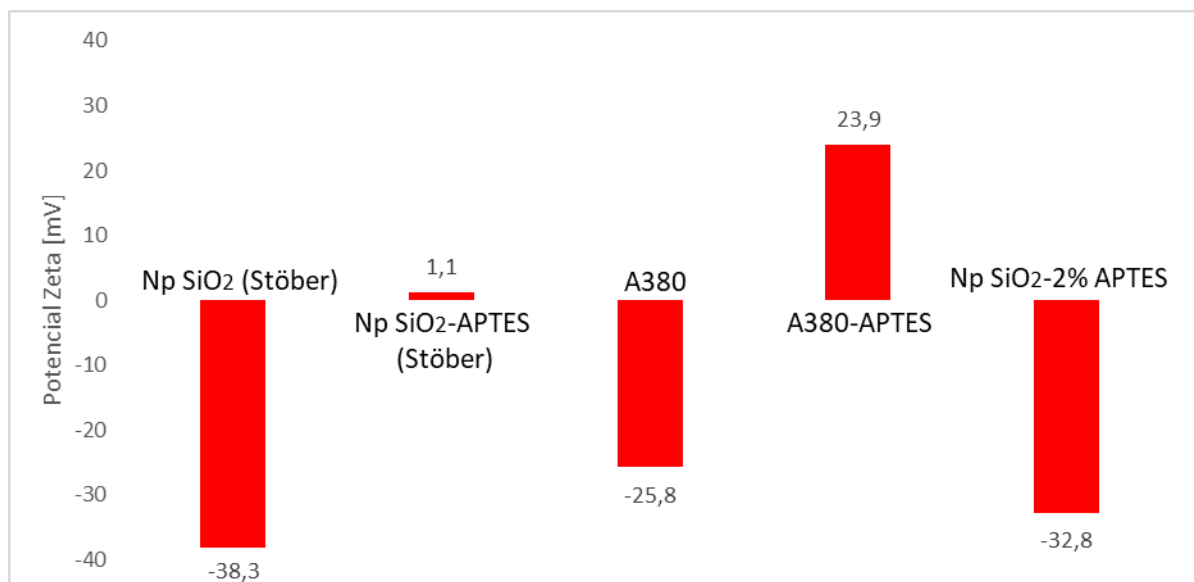
La carga superficial de las nanopartículas y sus derivados amino-funcionalizados fueron medidos mediante la técnica Potencial Zeta, donde se evaluó el grado de agregación y la estabilidad de dichas nanopartículas. Esta medida se da en valores absolutos, en el cual, la línea divisoria entre suspensiones estables e inestables se establece en el rango de +30 mV a -30 mV. Los anteriores, son valores que se consideran óptimos donde las partículas con un alto potencial zeta, ya sea positivo o negativo, se repelerán unas con otras, de no ser así, si el valor del medio acuoso está dentro del rango establecido, este floculará debido a que no existe ninguna fuerza que se lo impida (Llinàs, 2014). Además, esta técnica permite indicar el contenido de grupos amino en las nSiO₂ debido a que la presencia de aminos protonados puede producir valores de potencial zeta más elevados (Talavera-Pech, 2016).

Los valores de potencial zeta de los nanomateriales basados en nanopartículas de sílice dispersas en agua, se muestran en la figura 27. En dicha figura, se evidencia un incremento del potencial Z hacia valores positivos para las nanopartículas con la inserción del fragmento

aminosilano ($\text{nSiO}_2\text{-APTES}$; $P\zeta = 1.1 \text{ mV}$ y A380-APTES ; $P\zeta = 23.9 \text{ mV}$), con respecto a sus nanopartículas precursoras (nSiO_2 ; $P\zeta = -38.3 \text{ mV}$ y A380 ; $P\zeta = -25.8 \text{ mV}$), la cuales presentan un potencial zeta incluso negativo. Cabe resaltar que para el caso de las nanopartículas obtenidas por el método de Stöber y posteriormente modificadas con APTES ($\text{nSiO}_2\text{-APTES}$), el valor de potencial Z encontrado indica que existe un grado de inestabilidad considerable, en comparación con la misma nanopartícula libre, nSiO_2 . Lo anterior, debido a la sustitución eficiente de los grupos Si-OH , presentes en la superficie de dichas nanopartículas. Lo que en otras palabras significa, que la correspondiente reacción de amino-funcionalización efectivamente, en el caso de las $\text{nSiO}_2\text{-APTES}$ (Stöber) y A380-APTES , se llevó efectivamente a cabo. Por otro lado, el potencial Z para el nanomaterial comercial $\text{nSiO}_2\text{-2\% APTES}$ mostró, al igual que para las nanopartículas precursoras, un valor negativo, la cual puede ser causa de la baja presencia de grupos aminosilanos en la nanopartícula. Los datos mostrados sugieren que existe un mayor grado de sustitución de grupos aminosilano presentes en la A380 respecto a la nSiO_2 (Stöber), observado en el aumento de potencial zeta que es afectado directamente por la cantidad de NH_2 presente en la superficie de la nanopartícula. Así mismo, se presume que la estabilidad de la $\text{nSiO}_2\text{-APTES}$ (Stöber) dispersa en agua es mucho menor en comparación tanto de su nanopartícula precursora como de la A380-APTES que mantiene un alto potencial zeta.

Figura 27.

Valores de potencial Z de nSiO_2 y $\text{nSiO}_2\text{-APTES}$



8.2 Síntesis y caracterización de celulosa

La celulosa hidrolizada en medio ácido, fue llevada a cabo empleando el diagrama metodológico descrito en las figuras 17 y 18. Este tipo de celulosa fue extraído a partir de línteres de algodón comercial, los cuales fueron sometidos a reacción de hidrolisis ácida, empleando soluciones de HCl (4 M) y H₂SO₄ (1.25 M). Dicha reacción conduce a la generación de nanocristales de celulosa, debido a la liberación de las regiones cristalinas de las fibras celulósicas presentes en línter. El proceso para la liberación de secciones de celulosa cristalina, comienza con la eliminación de polisacáridos unidos en la superficie de las fibrillas, seguido de la eliminación de las regiones amorfas fácilmente accesibles. Una vez terminado la despolimerización de las cadenas de glucosa, la mezcla ácida resultante es diluida y las impurezas fueron eliminadas por filtración al vacío, lavados sucesivos y un proceso de secado (Klemm, 2011). La celulosa cristalina se obtuvo como un polvo fino y estable de color blanco. Con el objeto de corroborar dicha estructura, se procedió con la correspondiente caracterización estructural de las celulosas hidrolizadas, mediante las técnicas FT-IR, DLS, P ζ , TGA, DSC, DRX, SEM y EDS. Además, con el objeto de comparar los

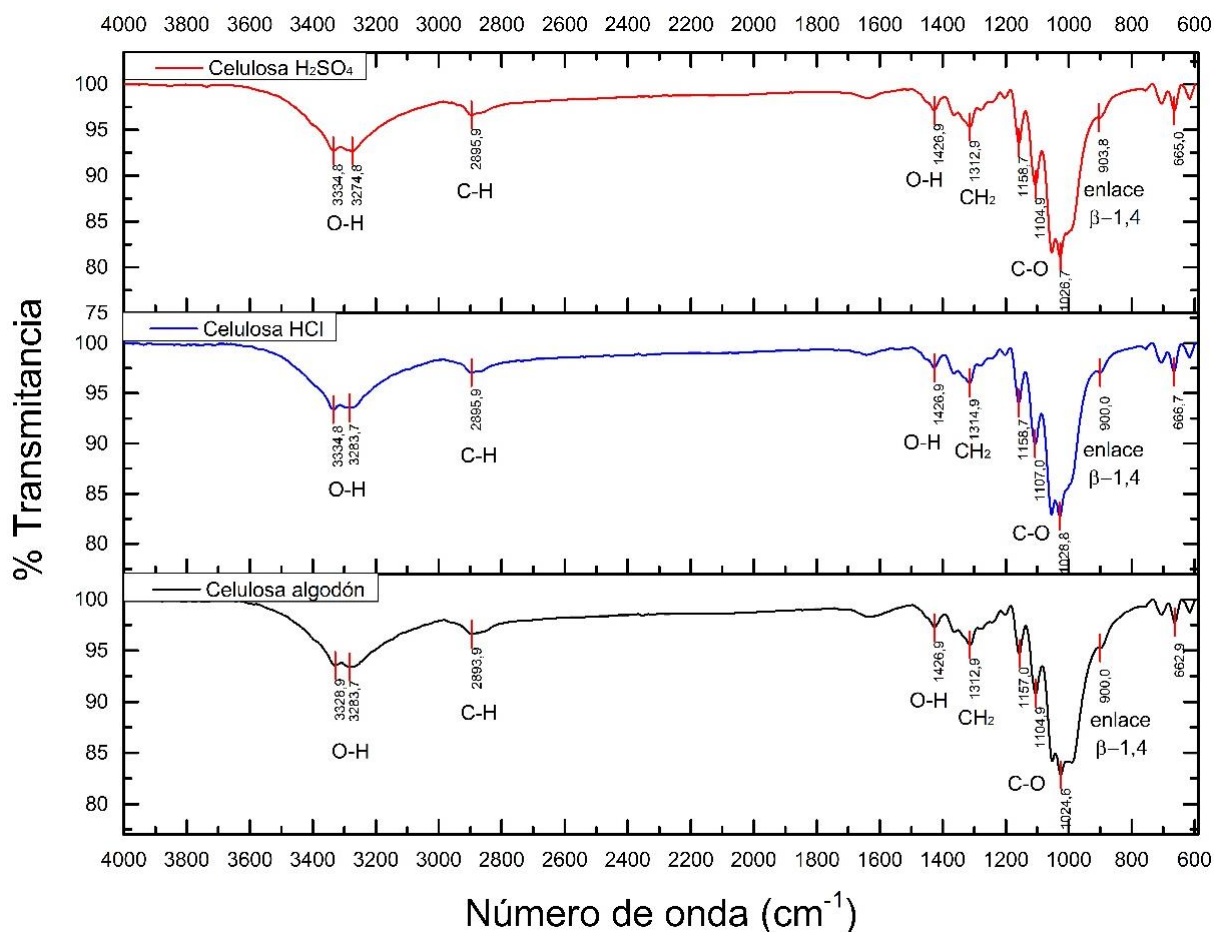
materiales obtenidos se llevó a cabo la caracterización directa del linter de algodón comercial empleando las mismas técnicas instrumentales.

- **Espectro infrarrojo de las celulosas hidrolizadas y del linter de algodón comercial.**

En la figura 28, se muestran los espectros IR correspondientes a los dos tipos de celulosa hidrolizada que fueron obtenidos (celulosa HCl y celulosa H₂SO₄), además del espectro IR del linter de algodón obtenido directamente de la fibra. Se puede observar que todos los materiales celulósicos (celulosa HCl, celulosa H₂SO₄ y fibras de algodón) presentan bandas de absorción iguales, en algunos casos con ligeros corrimientos de las señales. A manera general, se pueden apreciar en los tres espectros IR la banda de absorción ancha e intensa, alrededor de 3284 cm⁻¹, correspondiente a la tensión de vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH). Además, a 2895 cm⁻¹ se observa una banda de absorción asociada a las vibraciones de estiramiento simétrico de los enlaces C-H y -CH₂- (metilenos). Por otro lado, en los espectros IR no se evidencian bandas de absorción en la región entre 1700-1740 cm⁻¹ y 1509-1609 cm⁻¹, lo cual indica que no hay presencia de hemicelulosa y lignina, respetivamente (Yulina, 2020). Al rededor de 1425 cm⁻¹ se muestra la banda de absorción asociada a la vibración de torsión de tijera de metileno (-CH₂-) del carbono C-6 y la señal a 1025 cm⁻¹ relacionada con la vibración de estiramiento de C-O tanto del éter cíclico de la unidad de anhidro glucosa (UAG) como del enlace β-1,4-glucosídico (Jeddi, 2019). De acuerdo con lo anterior, la hidrólisis ácida a la cual fue sometida el material, parece no inducir ningún cambio estructural significativo sobre los grupos funcionales presentes en la celulosa.

Figura 28.

Espectros infrarrojos de las celulosas del algodón y de la hidrólisis ácida con HCl y H₂SO₄



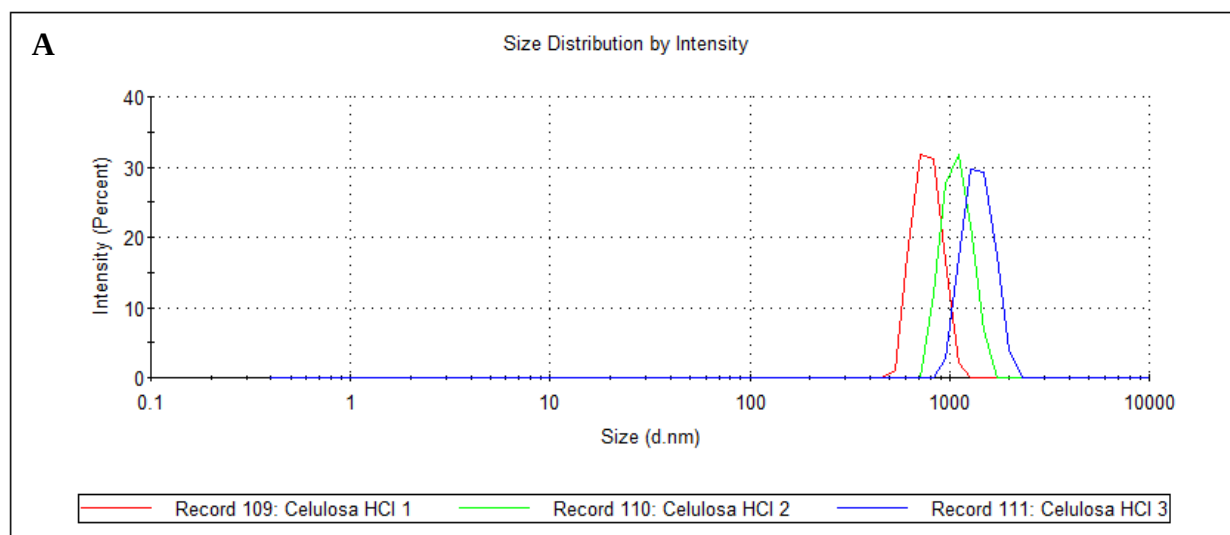
- **Determinación del radio hidrodinámico mediante (DLS) de las celulosas analizadas.**

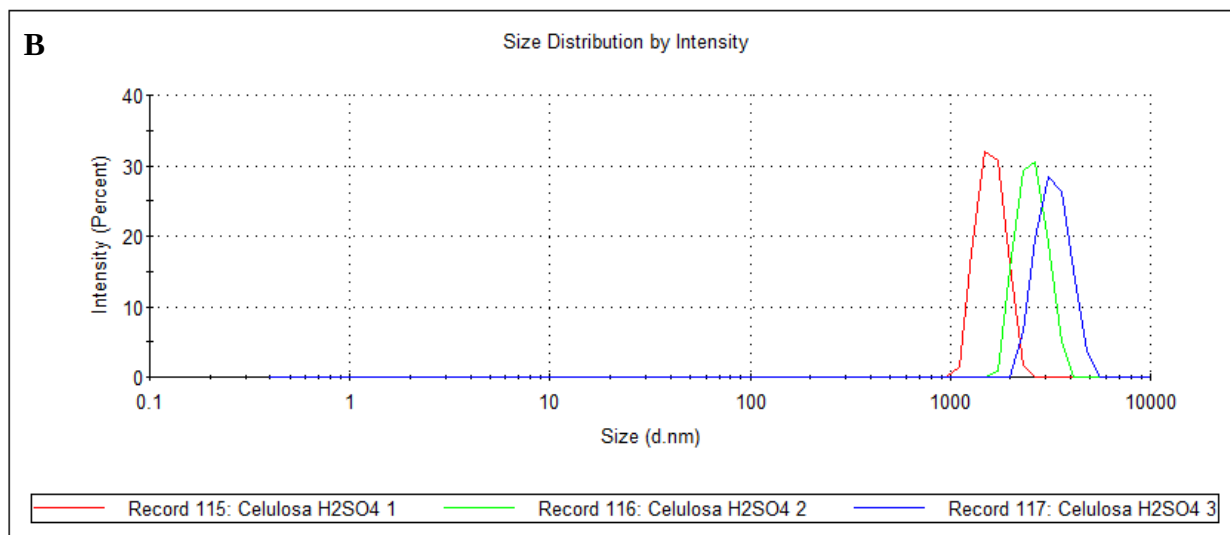
En la figura 29, se muestra el triplicado de la distribución del tamaño de las partículas de la celulosa cristalina, luego de la correspondiente hidrólisis ácida. En el caso de la celulosa hidrolizada con HCl (Figura 29A), se observa que el tamaño medio de las partículas corresponde a 1237 nm, valor determinado, a partir de las tres bandas, observadas en el espectro, con tamaño de partícula promedio de 776.9, 1094 y 1405 nm. Este aumento del tamaño durante la medición podría deberse a la rápida formación de aglomerados. Lo anterior, puede interpretarse, de acuerdo con la teoría de Stoke-Einstein, como que una nanopartícula con una baja difusión a través del medio acuoso, en la orientación vertical contra la fuente de luz, conduce a que su tamaño definido aumente (Sharma, 2007). De igual manera, El DLS de la celulosa hidrolizada con H₂SO₄ (Figura

29B) registró tres picos, los cuales corresponden a diferentes tamaños de partículas promedio (1610, 2575 y 3311 nm). El tamaño medio de la partícula obtenido correspondió a 2349 nm. Este tamaño de partícula promedio está asociado a la formación de aglomeraciones, lo que a su vez permite la lenta difusión de las partículas. Teniendo en cuenta los datos obtenidos, tanto de la celulosa hidrolizada por HCl como por la hidrolizada por H₂SO₄, se encontró que presentaron un diámetro hidrodinámico alto y una fuerte tendencia a la formación de aglomerados.

Figura 29.

Distribución de tamaños medio de las partículas mediante DLS de celulosa hidrolizada con (A) HCl y (B) H₂SO₄.



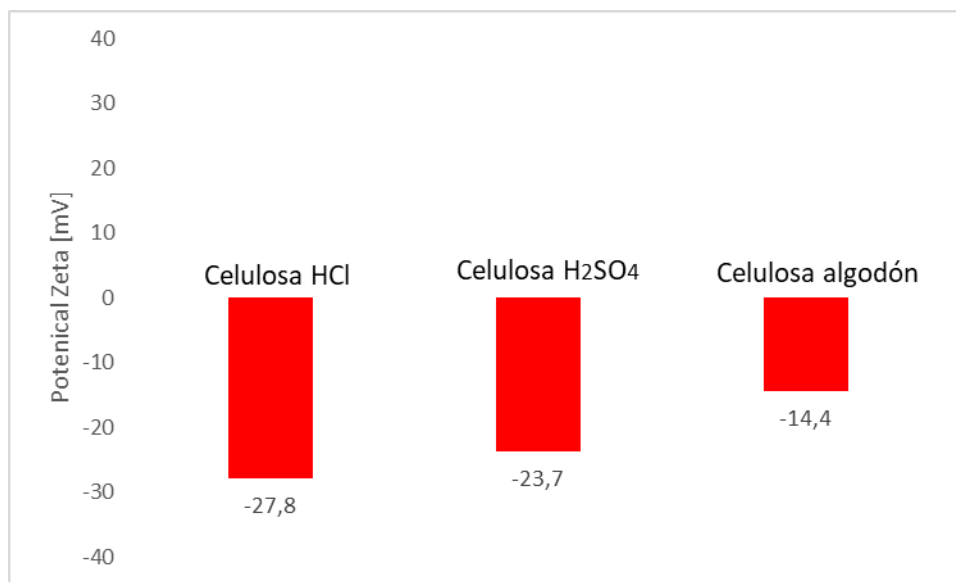


- **Potencial zeta $P\zeta$ de las celulosas analizadas**

Como se mencionó anteriormente, es importante determinar la estabilidad coloidal de las partículas en solución acuosa, la cual, es controlada por las interacciones electrostáticas. De acuerdo con los valores de potencial Zeta obtenidos, la celulosa hidrolizada con HCl presentó una mayor estabilidad en la solución, con respecto a la celulosa de algodón de origen comercial y un valor ligeramente más alto que la celulosa hidrolizada con H_2SO_4 (Figura 30). Estos valores presentan una concordancia con el tamaño de partícula, debido a que la hidrólisis ácida mediante HCl permitió obtener un menor tamaño, respecto a la celulosa hidrolizada por H_2SO_4 , permitiendo una mejor suspensión del polímero en la solución acuosa (Rozenberga, 2016).

Figura 30.

Estabilidad coloidal (potencial ζ) de la celulosa del algodón y de la hidrólisis ácida con HCl y H_2SO_4



- **Análisis Térmico Simultaneo de las celulosas analizadas**

Este análisis combina las mediciones TGA y DSC en un solo proceso, ahorrando tiempo y simplificando en la interpretación de los resultados. El análisis termogravimétrico (TGA) es un proceso en el que un material se descompone por calor, lo que hace que se rompan los enlaces dentro de la molécula, en cambio, la técnica de calorimetría de barrido diferencial o DSC presenta los procesos endotérmico que corresponden a la absorción de energía por parte del material, por el contrario, los procesos exotérmicos indican la liberación de energía del mismo, de modo que los procesos de fusión vendrá representada como un pico endotérmico, además estas curvas calorimétricas proporcionan información cuantitativa, puesto que el área de los picos es proporcional al calor que participa en los diferentes procesos y como estos dependen de la masa de la muestra, esta se determina como la cantidad de calor por unidad de masa (Fombuena Borrás, 2016). En la figura 31, se muestra el TG, DSC y la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) que indica la tasa máxima de pérdida de peso correspondiente a los picos máximos de DTG ($\% \text{ min}^{-1}$) de la celulosa obtenida a partir de línieres de algodón, estos datos son resumidos en la tabla 4.

Tabla 4.

Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG de las celulosas analizadas

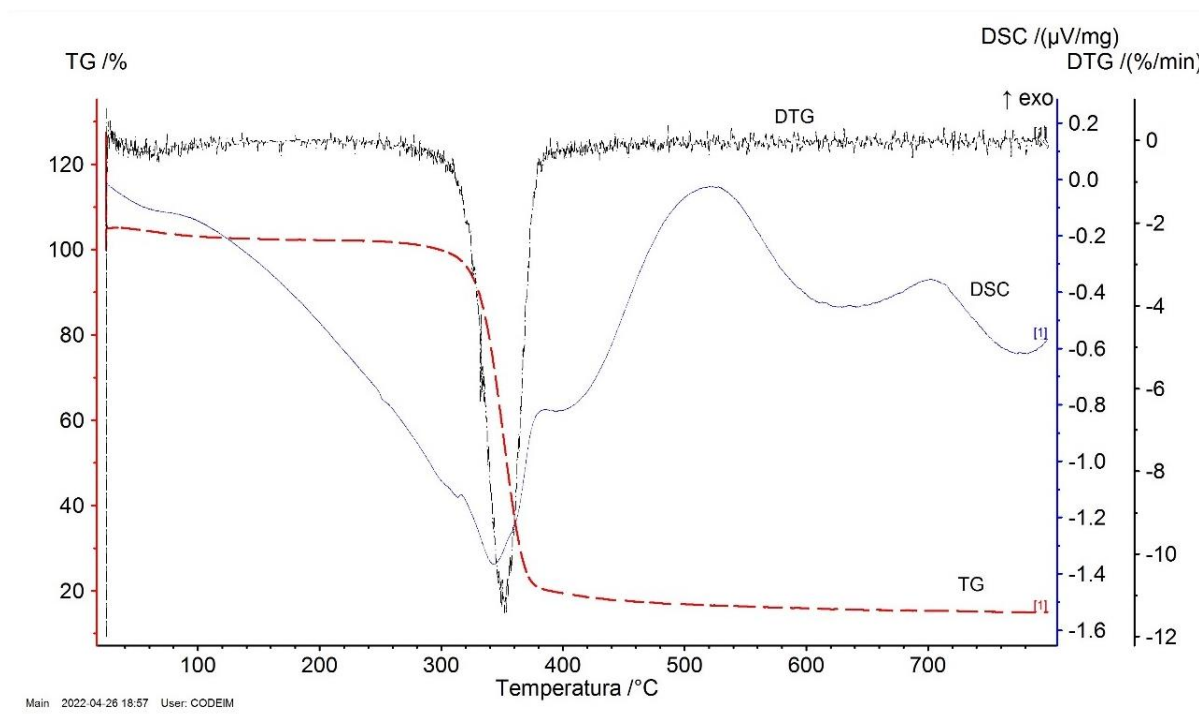
Muestra	Termogravimetría		DSC, efectos endotérmicos, °C	Pico DTG, °C	MWLR, (% min ⁻¹)
	T (rangos), °C	Peso, %			
Celulosa algodón	41.7-84.0	0.99	83.1	67.9	-0.51
	331.3-367.4	77.83	343.1	352.0	-11.44
	Residuo, 798.5 °C	15			

El termograma (TG) de la celulosa asociada al línter de algodón (Figura 31), muestra que dentro del rango de temperatura 41.7-84.0 °C, hay una pequeña pérdida de la masa de la muestra de celulosa de 0.99%, a una razón de 0.51 % /min, la cual se atribuye a la liberación de agua con un pico máximo a 83.1 °C. Dicha transición observable está caracterizada por los movimientos moleculares de las cadenas poliméricas que son despreciables a temperaturas inferiores y que luego de superar los 41.7 °C, adquieren mayor movimiento aumentando a su vez el volumen y disminuyendo consecuentemente la rigidez. Además de eso, la descomposición pirolítica de la muestra de celulosa tuvo su máximo de temperatura con un comportamiento endotérmico a 343.1 °C, con un cambio de entalpia de -162.2 $\mu\text{V}/\text{mg}$ y una pérdida de masa del 77.8 % a razón de 11.44 % /min. La alta temperatura de descomposición puede estar asociada a la red cristalina presente en el material celulósico, permitiendo mayor formación de puentes de hidrogeno entre las unidades de anhidro-glucosa tanto intermoleculares como intramoleculares. Es por esto, que esta transición térmica de descomposición de la celulosa requiere un aporte de energía para romper los enlaces que mantienen unida las UAG (Hirata, 1991). Un segundo pico observado en el DSC se encuentra

en un máximo de 523.0 °C y 701.7 °C con una liberación de energía de 846.8 y 127.7 $\mu\text{V}/\text{mg}$, respectivamente. Vale anotar que entre los 500 y 800°C, el TG para el línter de algodón mostró un comportamiento exotérmico, presuntamente debido a la oxidación de la carbonización producida y la autoignición del carbón correspondiente.

Figura 31.

Análisis termogravimétrico de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón



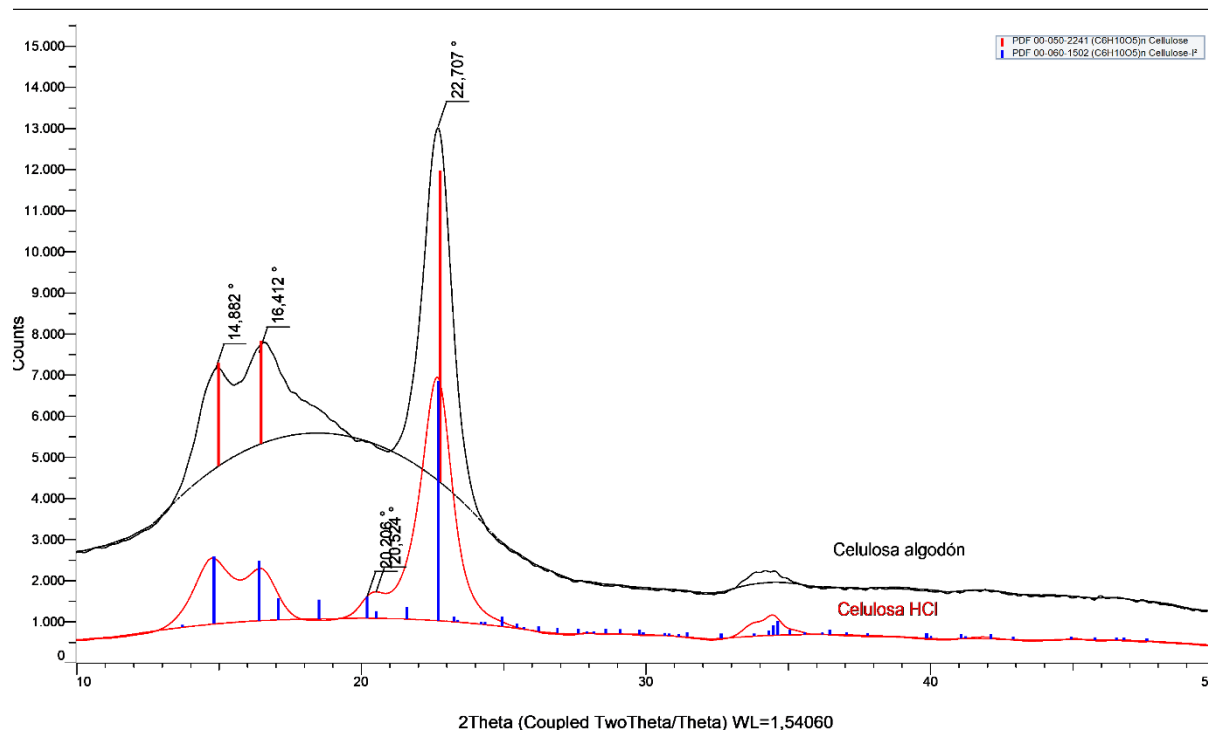
- **Difracción de rayos X (DRX) de la celulosa hidrolizada con HCl y del línter de algodón.**

La figura 32, muestra el difractograma de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón y la celulosa hidrolizada con HCl, esto con el fin observar el refinamiento de las señales a medida que aumenta la cristalinidad del material, en este se puede observar picos en ángulos de difracción de 14.8°, 16.5°, 22.7° y 34.2°, estos picos son atribuidos a los planos cristalinos de la celulosa I_{101} , I_{110} , I_{200} y I_{004} respectivamente (Haider, 2016). De acuerdo con los resultados

mostrados, la celulosa mostró una cristalinidad del 30.4 %, que indica altas regiones amorfas que representan una mayor estructura desordenada, por lo tanto, da indicio de una baja cristalinidad, mientras que la celulosa HCl mostró una cristalinidad del 52.2 %, que demuestra una mayor concentración de la parte cristalina de la celulosa en la extracción mediante hidrólisis ácida, dónde, las regiones amorfas fueron removidas del material celulósico, el cual, hace referencia a un empaquetamiento entre las regiones cristalinas de la celulosa que se estabiliza mediante una fuerte y compleja red de enlaces de hidrógeno. Por otra parte, el patrón de difracción presenta dos picos alrededor de 20° - 22.7° que confirma la presencia de dos alomorfos, celulosa I y celulosa II debido al tratamiento realizado. (Yulina, 2020). Para el caso de la celulosa hidrolizada con H_2SO_4 se espera que el comportamiento sea similar y debería complementar en un corto plazo.

Figura 32.

Difractograma de la celulosa hidrolizada (HCl) y celulosa obtenida a partir del línter (algodón)

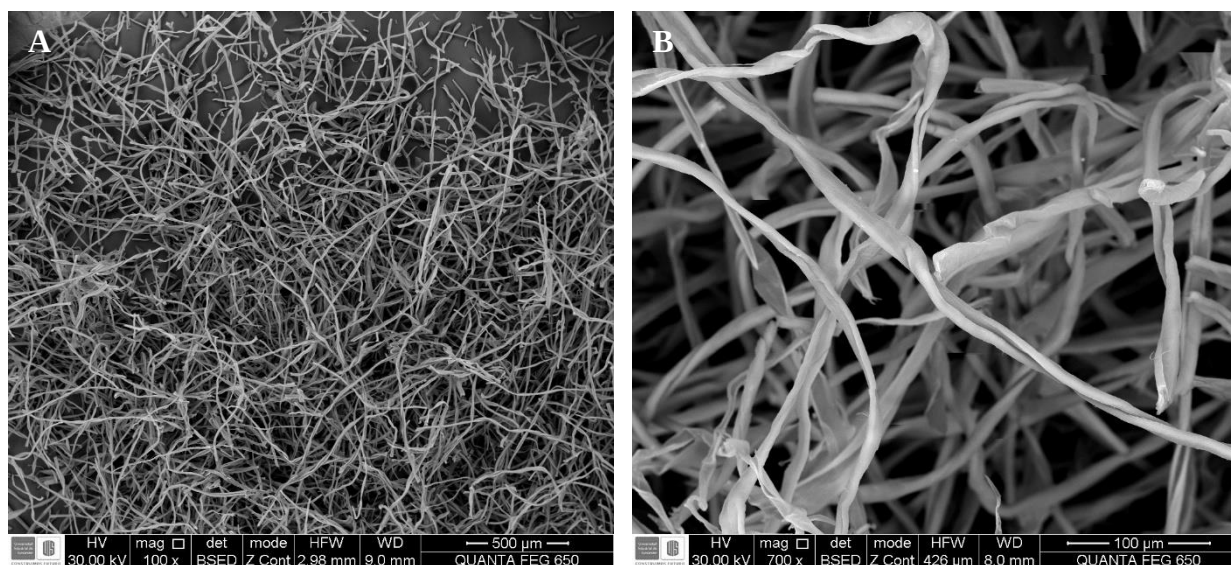


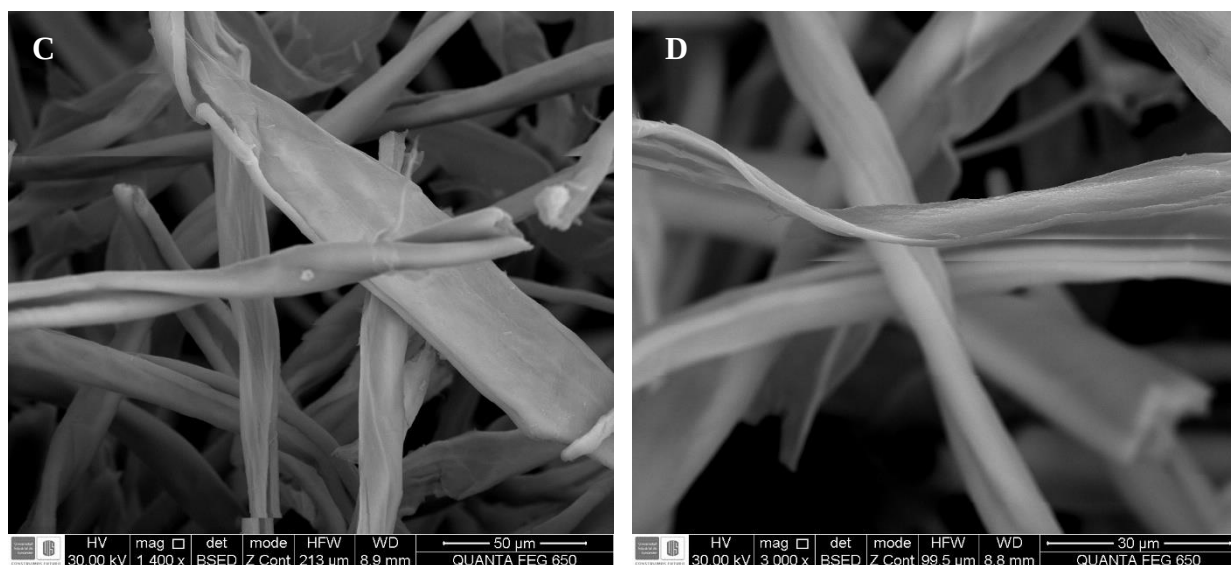
- **Microscopía electrónica de barrido SEM de las celulosas analizadas**

La aplicación de esta técnica permitió estudiar la morfología de la celulosa con varias magnificaciones. La figura 33 muestra las magnificaciones a 100x (A), 800x (B), 1400x (C), 3000x (D) realizadas a la celulosa de algodón (línier), con el objeto de establecer el correspondiente ordenamiento de la estructura, asociado a su vez a la constitución química y conformación espacial del material (Krishnamachari, 2011). En este caso, la celulosa asociada al línier de algodón, presenta fibras con un rango de diámetro entre 8.46 μm (Figura 33D) y 37.11 μm (Figura 33C) y fibras con longitudes en escala milimétrica. La celulosa de algodón presenta una estructura fibrilar no homogénea (Figura 33B). Además, las imágenes SEM evidencian que las microfibrillas (Figura 33A) pueden enrollarse en forma de hélice y a mayor magnificación se puede observar que la superficie de este polímero es mayoritariamente lisa (Figura 33C), sin ningún tipo de rugosidad o porosidad presente en la superficie del material (Figura 33D).

Figura 33.

Micrografías de la celulosa de algodón a (A) 100x, (B) 800x, (C) 1400x, (D) 3000x.





- **Espectroscopia de rayos X de energía dispersa EDS de las celulosas analizadas**

El espectro EDS fue usado para verificar los principales elementos de las fibras de la celulosa, este mostró las señales de carbono y oxígeno esperadas, con un porcentaje en peso del 51.15% y 48.85% respectivamente (Tabla 5), tal y como se muestra en la figura 34.

Figura 34.

Espectro EDS de la celulosa asociada al línter de algodón

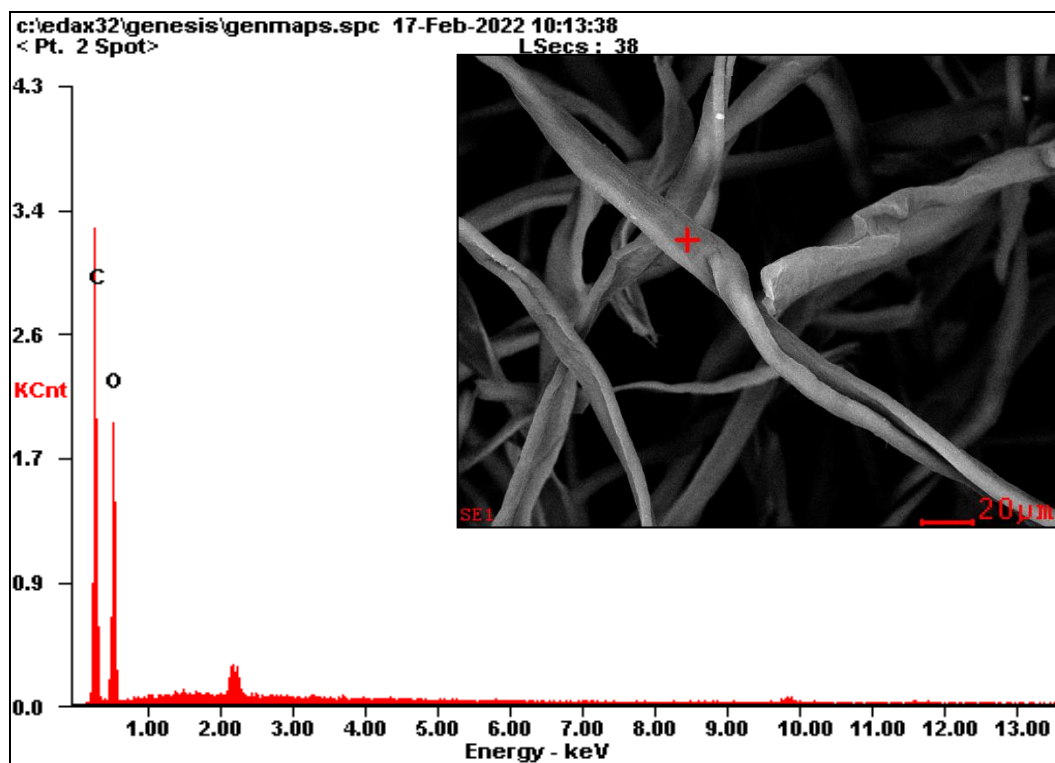


Tabla 5.

Composición elemental porcentual EDS de la celulosa algodón

Elemento	Wt %	At%
C	51.15	58.25
O	48.85	41.75

8.3 Síntesis y caracterización carboximetilcelulosa (CMC)

Una vez las celulosas hidrolizadas con ácido y el línter de algodón fueron debidamente caracterizados, se procedió con la correspondiente reacción de carboximetilación (Figura 19). En este paso de reacción, la celulosa es sometida a un proceso de mercerización o hinchamiento de las fibras, la cual es mediado por NaOH. Vale anotar que, dependiendo de la concentración de la base, mayor será el rompimiento de los enlaces de hidrogeno durante el proceso y la posterior

división axial de las fibras. Esto último conduce a la disminución en el diámetro de la misma, aumentando el área de superficie efectiva disponible para que ocurra la reacción de eterificación con AMCA. Dicha reacción conduce a la formación de grupos carboximetilo sobre algunos grupos hidroxilos disponibles y reactivos de la celulosa, mediante una clásica reacción de sustitución nucleofílica (SN). Cabe resaltar que en el producto se pueda presentar carboxilatos de sodio en algunas cadenas alquílicas de la base de la celulosa, el cual, es un polielectrolito aniónico, débil, semiflexible y soluble en agua, ampliamente utilizado como espesante y modificador reológico (Lopez, 2018). Las carboximetilcelulosas (CMC) producto fueron obtenidas como un polvo de color blanco, los cuales, a su vez, fueron caracterizados mediante técnicas como FTIR, DLS, PZ, STA, DRX, SEM y XPS. Adicionalmente, por valoración potenciométrica se pudo estimar el grado de sustitución de la CMC que tuviera una mayor relación entre los grupos potencialmente sustituidos. A continuación, se toma como único ejemplo la CMC obtenida a partir del línter de algodón, con el objeto de describir la respectiva caracterización de los mismos.

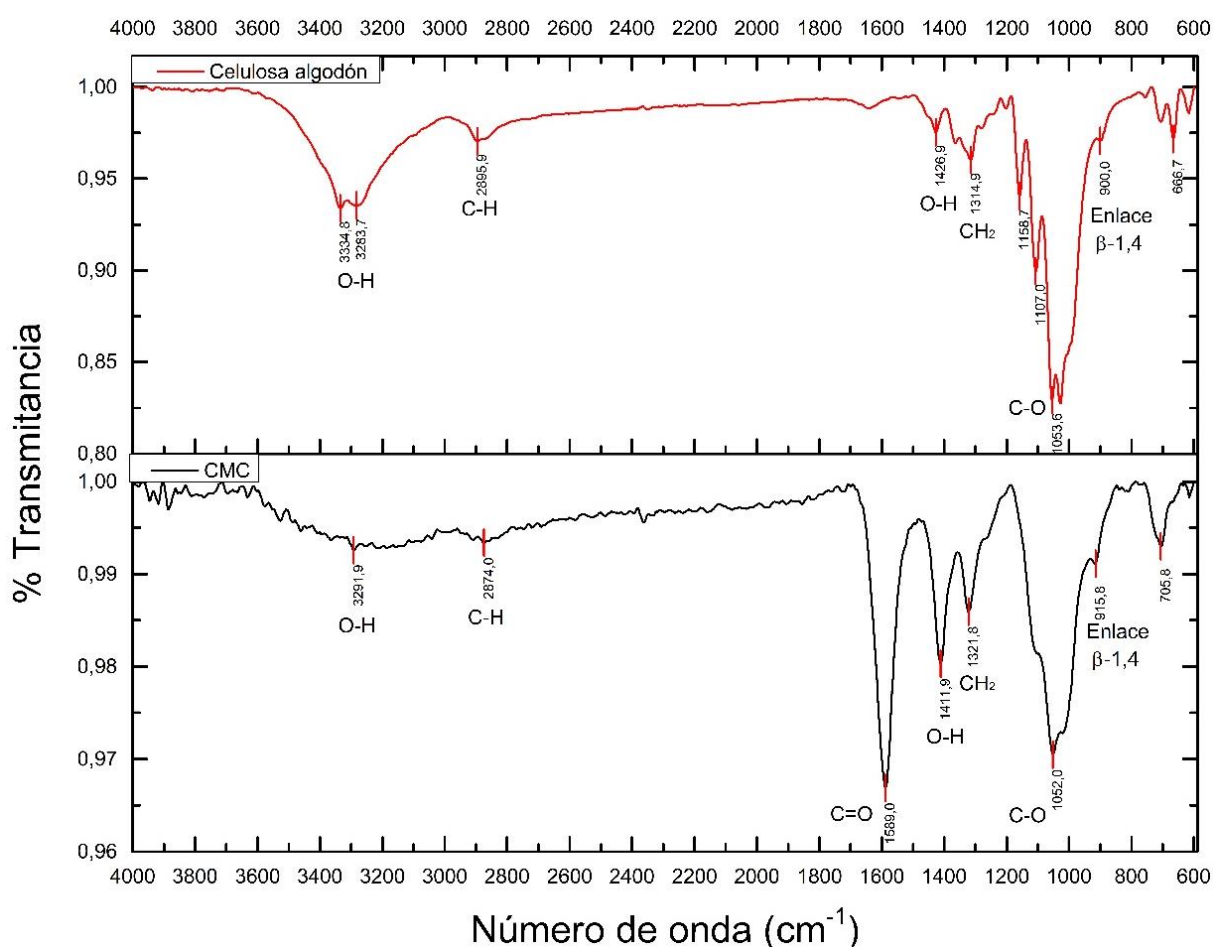
- **Espectro infrarrojo de CMC obtenida a partir de línter de algodón.**

El espectro infrarrojo de la carboximetilcelulosa obtenida a partir del línter de algodón, se puede observar en la figura 35. En dicho espectro, se puede evidenciar una banda de absorción amplia a 3291 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces de los grupos hidroxilos (-OH) pertenecientes tanto de la celulosa, como de los grupos carboxilos, provenientes del ácido 2-cloroacetico. Además, se presenta un patrón de sobretonos de la torsión de -OH entre los $2800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, la banda de absorción a 2875 cm^{-1} es atribuido a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces alifáticos (C-H). La presencia en el espectro IR de la CMC obtenida, de una banda de absorción a 1589 cm^{-1} de buena intensidad, asociada a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O, y que no se observa en el espectro IR de la

celulosa, confirma preliminarmente, que efectivamente la reacción de eterificación se llevó a cabo. Otras bandas de absorción presentes en el IR y que son de relevancia incluyen: La banda de absorción a 1321 cm^{-1} y 1052 cm^{-1} asociada a la vibración de flexión de -OH y al estiramiento de C-O-C , respectivamente. Además, la banda de absorción a 913 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H del enlace glucosídico $\beta\text{-1,4}$ de la celulosa.

Figura 35.

Espectros infrarrojos de celulosa (línter de algodón) y la CMC obtenida del línter de algodón



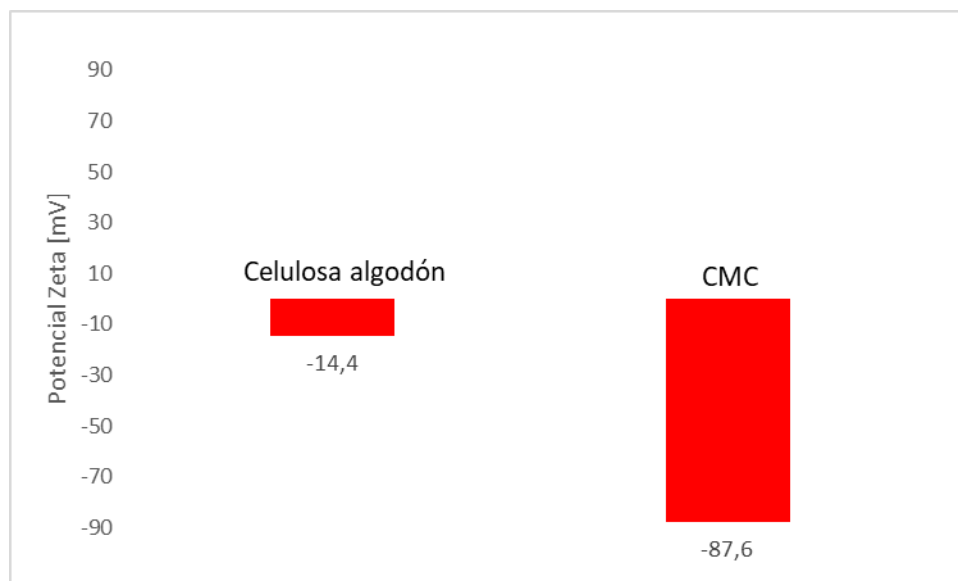
- **Potencial zeta P ζ de la CMC**

La dispersión de la solución de CMC (Figura 36) presentó un valor de potencial Zeta alto (-87.6 mV) con respecto al valor de potencial que mostró la celulosa algodón o línter (-14.4 mV).

Esto indica que la solución de CMC es muy estable, en comparación con la celulosa precursora, debido a que la carga negativa de la CMC es generalmente causada por la disociación de los iones sodio (Na^+) que se encuentran como contraiones en los grupos carboxilatos. Esto permite confirmar que efectivamente ocurrió un cambio en la estructura celulósica debido a la reacción de carboximetilación. De hecho, el valor de potencial zeta encontrado para la medición de la solución de CMC, se encuentra dentro de lo establecido para indicar que la solución evaluada es estable ($P\zeta > \pm 30 \text{ mV}$) bajo las condiciones ensayadas, lo que a su vez indica que la repulsión eléctrica entre las cadenas poliméricas aumenta, debido a los efectos que induce las cargas negativas del polímero (Khaled, 2012).

Figura 36.

Valores de potencial Z de la CMC algodón.



- **Análisis térmico simultáneo de la CMC obtenida de linter de algodón.**

El análisis térmico simultáneo que se le realizó a la carboximetilcelulosa obtenida a partir de linter de algodón, muestra el TG, DSC y la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG), los datos analizados se encuentran resumidos en la tabla 6.

Tabla 6.*Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG*

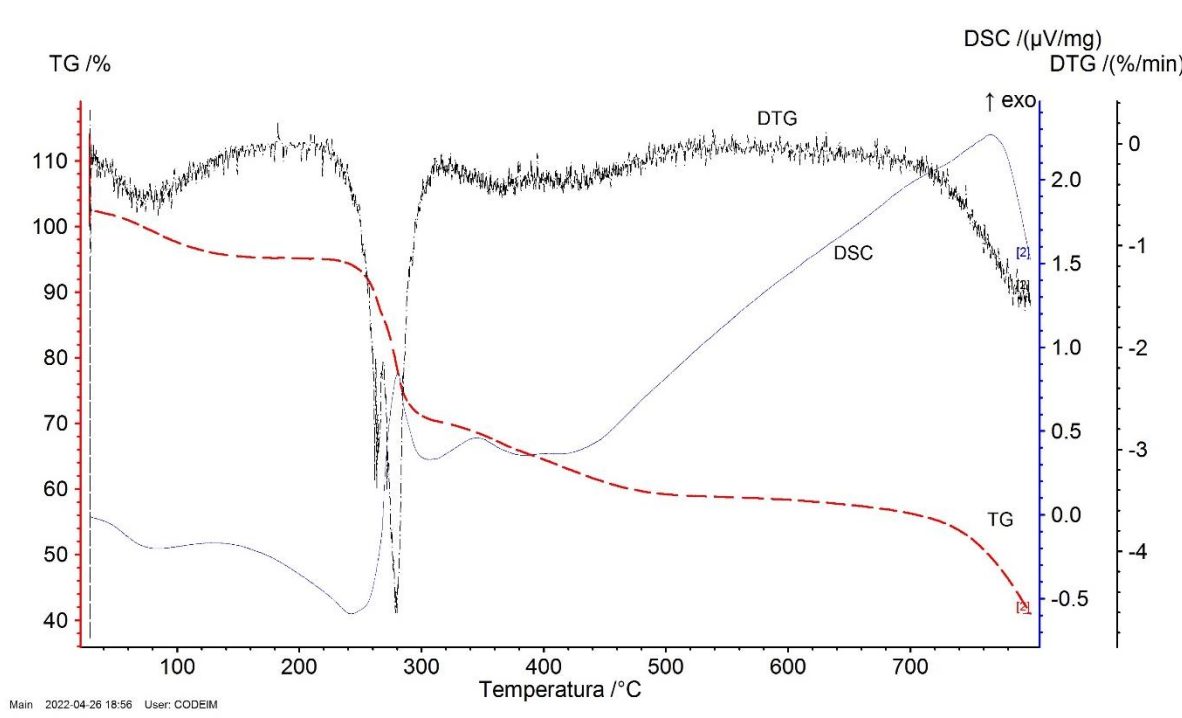
Muestra	Termogravimetría		DSC efectos endotérmicos, °C	Pico DTG, °C	MWLR, (% min ⁻¹)
	T rangos, °C	Peso, %			
CMC	70.7-104.1	0.70	75.4	84.3	-0.70
	261.0-288.3	22.26	280.6 (Exo)	279.7	-4.61
	Residuo, 798.4 °C	40.95			

El termograma de la CMC obtenido a partir de celulosa obtenida del línter de algodón (Figura 37), muestra que dentro del rango de temperatura 70.7-104.1 °C, hay una pequeña pérdida de la masa de la muestra analizada de 0.70 %, a una razón de 0.7 %/min con una inflexión en 75.3 °C, atribuida a la liberación de agua ligada a la muestra. De igual manera, la descomposición pirolítica de la muestra de CMC (línter de algodón), estuvo en el rango de 261.0-288.3 °C, con una transición exotérmica a 280.6 °C, a una razón de 4.61 %/min, con pérdida de masa del 22.26 %. La cual, es más pequeña en comparación con la pérdida de masa de la celulosa por degradación (Pérdida de 77,83%, Tabla 4). Por otro lado, en el rango de 320.9-367.1°C con máximo en 345°C, de TG se observa un cambio de entalpía, con dos transiciones cristalinas una de 200.5 $\mu\text{V/mg}$ y 47.22 $\mu\text{V/mg}$, respectivamente. Dichas transiciones reflejan el proceso de descomposición del polímero sintetizado y puede atribuirse a la degradación de la cadena lateral y la pérdida de grupo carboxilato (COO⁻). Después de la temperatura de 367.1°C ocurre la descomposición de la muestra, dejando como residuo el 40.97 % de la masa total a los 798.4 °C, temperatura máxima del análisis. Este cambio en los patrones de transición térmica de la CMC, cuando es comparado con la celulosa, es un indicativo de que la reacción de eterificación de la celulosa se llevó a cabo

(El-Sayed, 2011). La diferencia térmica que se requiere para descomponer ambos polímeros, indica que se necesita una mayor energía para descomponer la celulosa en comparación con la CMC. Lo anterior, puede ser explicado por la red cristalina asociada a estructura de la celulosa, la cual, al ser químicamente modificada conduce a un menor grado de cristalinidad.

Figura 37.

Análisis termogravimétrico de la CMC sintetizada de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.



- **Grado de eterificación de la CMC (línter de algodón) por valoración potenciométrica**

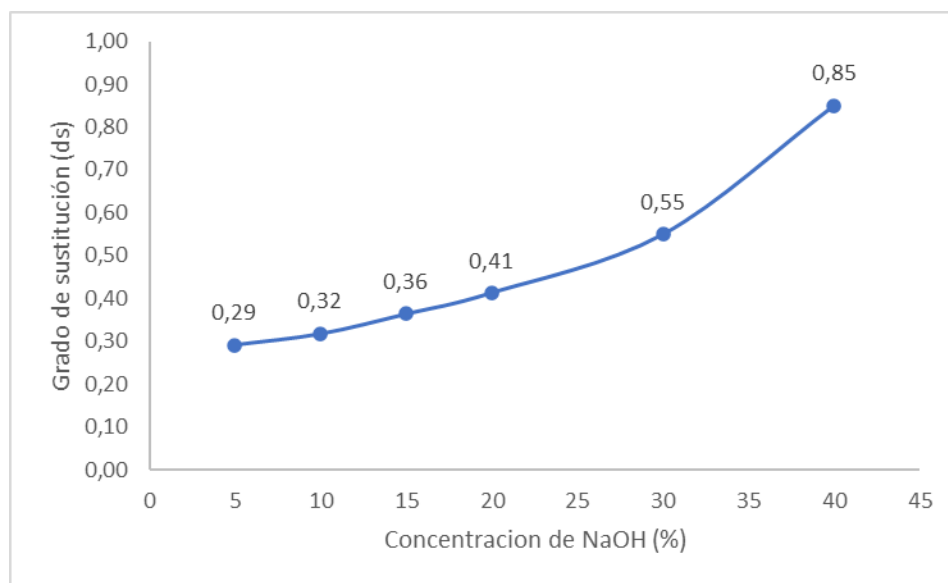
Este método se utilizó para determinar la cantidad de grupos sustituyentes añadidos a la cadena principal de la celulosa, esta medida puede afectar las propiedades de la solución, la reología, la viscosidad, la higroscopicidad, la tolerancia a la sal y muchas otras propiedades del polímero, cabe resaltar que el máximo grado de sustitución de la celulosa es de tres ($DS = 3$), debido a que cada uno UAG tiene tres (3) grupos hidroxilos potencialmente sustituibles (ASTM, 2015). El grado de

sustitución de la CMC se optimizó cambiando la concentración de NaOH en la reacción, este parámetro se varió desde 5 % p/p hasta 40 % p/p de NaOH. De acuerdo con los resultados de la valoración potenciométrica, se encontró que el grado de sustitución de la celulosa incrementa a medida que se aumenta la concentración de NaOH, cuando se mantienen los demás parámetros como el solvente (Isopropanol), la cantidad de AMCA (1g de AMCA por cada g celulosa) y la temperatura (55 °C), constantes (Figura 38). De hecho, el grado de sustitución varió desde un DS = 0.29 (a 5 % p/p de NaOH) hasta un DS = 0.84 (a 40 % p/p NaOH). Este último, fue el máximo grado de sustitución determinado para la celulosa asociada al líter de algodón.

En este punto, el paso más importante en la reacción de carboximetilación es la formación de la celulosa alcalina, que modifica su estructura cristalina e incrementa la accesibilidad a los grupos sustituyentes por expansión de la cadena polimérica. Dada la alta conversión que sucedió utilizando una concentración de 40 % p/p de NaOH (DS = 0.84,), esta se sometió a una segunda reacción de carboximetilación, bajo las mismas condiciones de reacción iniciales, pero con un ligero aumento de la cantidad de AMCA frente a la cantidad de celulosa (7g/5g de celulosa), mostrando un aumento significativo del grado de sustitución (DS = 0.95). Lo anterior, debido a una mayor disponibilidad de las posiciones o grupos hidroxilos no sustituidos de la cadena de celulosa y a un producto más soluble (NOOR, 2011). Vale anotar, que en el caso de las CMC obtenidas a partir de celulosas hidrolizadas con HCl y H₂SO₄, estas fueron debidamente sintetizadas utilizando exclusivamente la concentración de NaOH optimizada (40 % p/p) y con el proceso de eterificación por duplicado. Condición óptima de obtención de CMC con el mayor grado de sustitución, de acuerdo a lo establecido anteriormente en la determinación del grado de eterificación de la CMC del líter de algodón.

Figura**38.**

Grado de sustitución de CMC sintetizada de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.

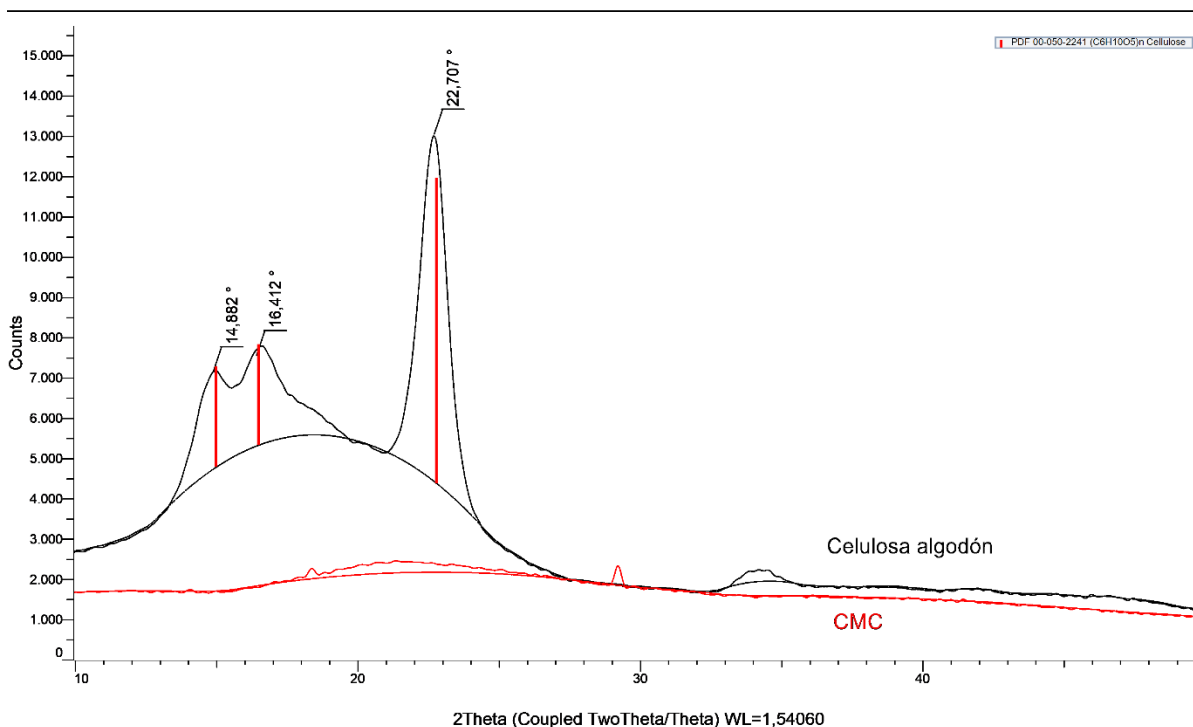


- **Difracción de Rayos X (DRX) de la CMC obtenida de línter de algodón**

En la figura 39, se observan los difractogramas de la CMC sintetizada a partir de la celulosa del línter de algodón, y el de la celulosa (línteres de algodón). Tal y como se evidencia en la figura, se puede apreciar la naturaleza amorfa de la CMC obtenida, debido a que no presenta ninguna de los picos característicos de la celulosa, mientras que si se observa un ensanchamiento completo de la señal en todo el rango analizado. El pico representativo de la celulosa a 22.7° de 2θ , el cual evidencia su estructura cristalina con valor de porcentaje de cristalinidad del 32.4 %, se observa completamente disminuida en la CMC, la cual tiene un porcentaje de cristalinidad del 12.1 %. En otras palabras, la reacción de carboximetilación hace que la estructura de la celulosa sea menos cristalina luego de la correspondiente modificación. Se considera que la pérdida de cristalinidad resulta de la separación de los anillos de glucopiranososa entre cadenas adyacentes y la destrucción de su empaquetamiento ordenado (Olaru, 1998).

Figura 39.

Difractograma de la CMC y la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón.

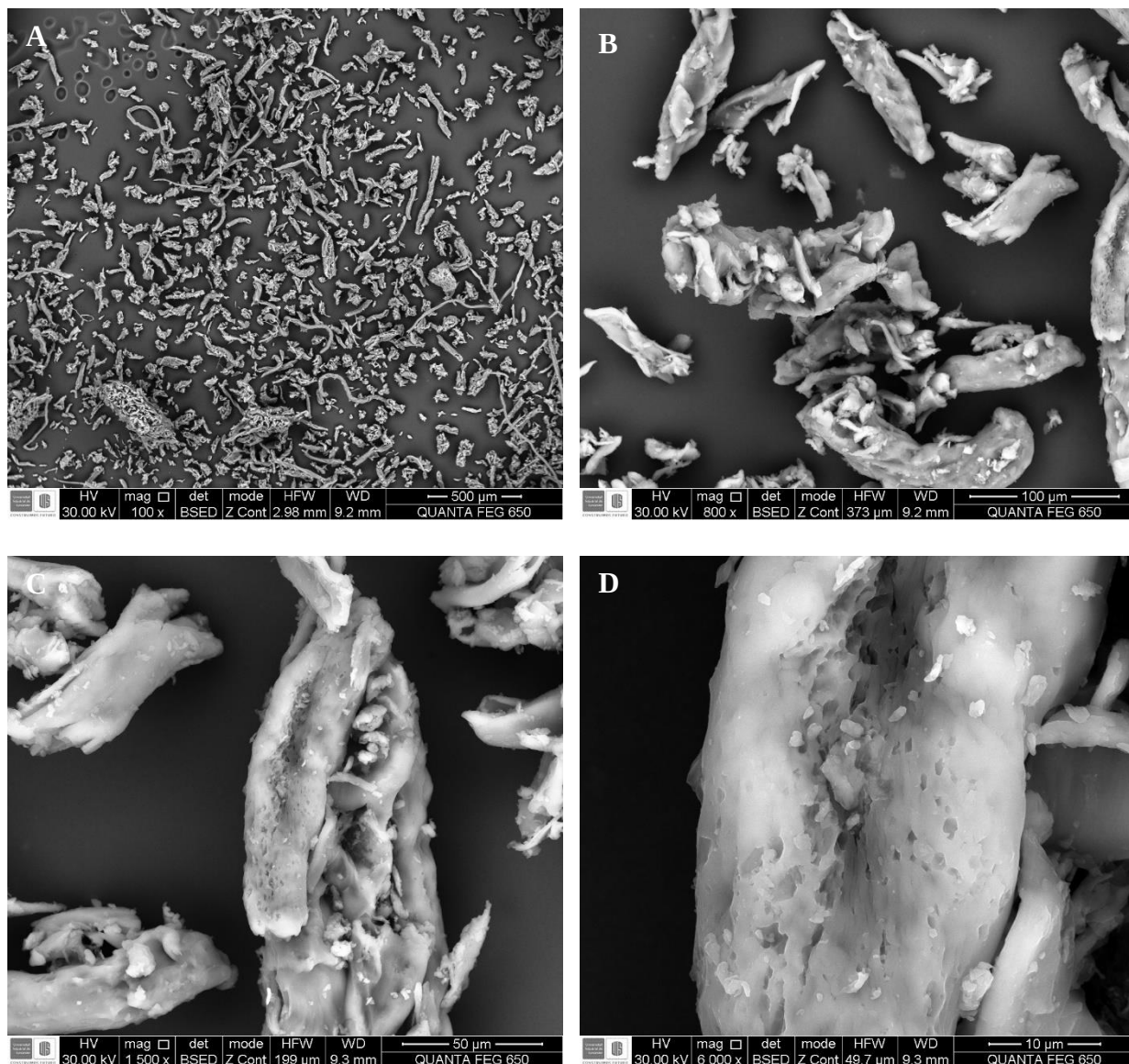


- **Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la CMC obtenida de línter de algodón**

La morfología superficial de la CMC obtenida de linter de algodón fue examinada mediante este método donde se ilustra la micrografía de la muestra en polvo a una magnitud de 100x (A), 800x (B), 1500x (C), 6000x (D). En la micrografía se observa la superficie externa de la muestra de CMC y revela que la fibra de la celulosa, que se analizó anteriormente, fue intensamente reducida a fragmentos de fibras mucho más pequeñas (Figura 40A). Además, la superficie de la fibra presenta una estructura más heterogénea (Figura 40B), con una mayor porosidad debido a múltiples huecos que se evidencian a las magnitudes presentes (Figura 40C y figura 40D). Como se pudo observar, la muestra de CMC fue intensamente modificada vía la reacción de carboximetilación (Haleem, 2014)

Figura 40.

Micrografías de la CMC obtenida de línter de algodón a (A) 100x, (B) 800x, (C) 1500x, (D) 6000x.



- **Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de la CMC obtenida de línter de algodón**

Empleando la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), fue posible confirmar la síntesis del producto deseado, toda vez que fue posible verificar los elementos que

constituyen la estructura molecular de la CMC obtenida del línter de algodón. (Figura 41). Dicho espectro muestra la presencia de los elementos de carbono, oxígeno, sodio y cloro, los cuales, presentan señales características de la celulosa presente en los resultados EDS de la celulosa (Figura 34), junto con la adición de la señal del Na que solo fue encontrado en la CMC. Estos datos obtenidos corresponden a un porcentaje en peso de 36.57 %, 36.05 %, 26.72 % y 0.66 %, respectivamente (Tabla 7). Por lo tanto, el producto CMC de la muestra se sintetizó con éxito a partir de la celulosa obtenida a partir de línteres de algodón con NaOH y AMCA.

Figura 41.

Espectro EDS de la CMC obtenida de línter de algodón.

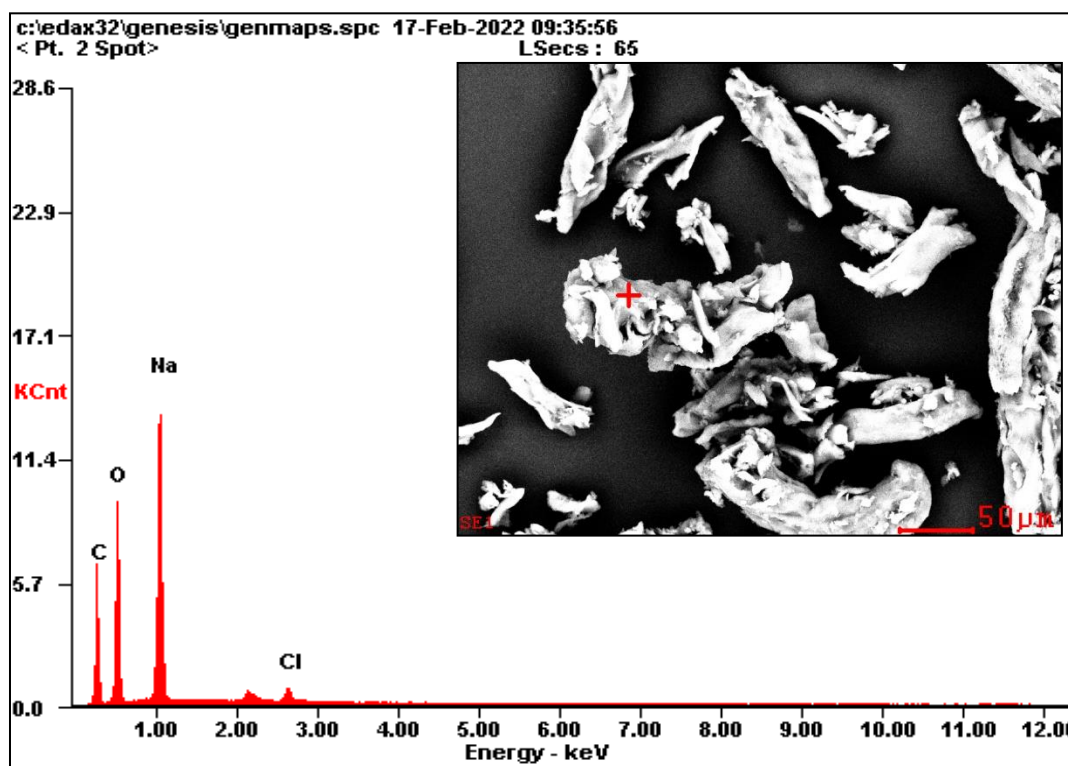


Tabla 7.

Composición elemental porcentual EDS de la CMC obtenida de línter de algodón

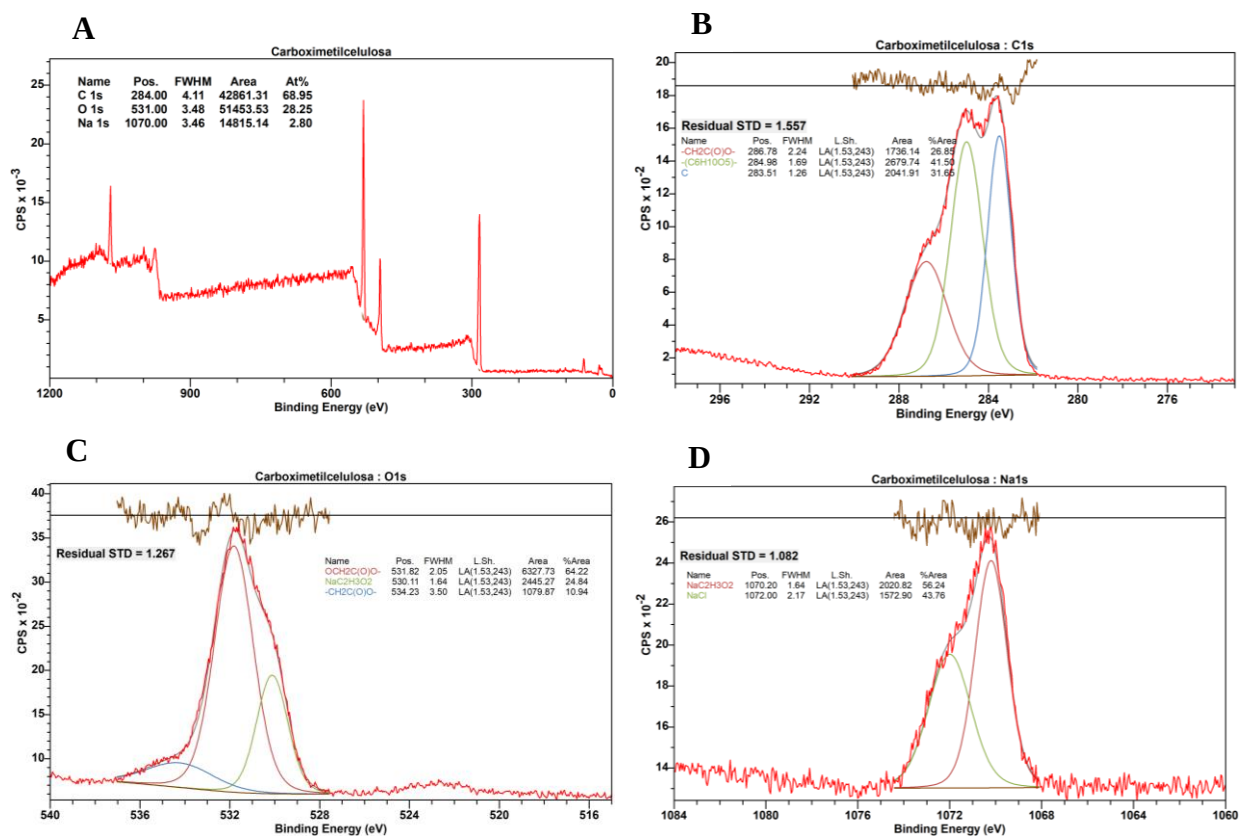
Elemento	Wt %	At%
C	36.57	46.99
O	36.05	34.78
Na	26.72	17.94
Cl	0.66	0.29

- **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de la CMC obtenida de línter de algodón**

A una muestra de CMC, también se le realizó un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, el espectro obtenido para el material se muestra en la figura 42. En dicho espectro, se puede observar de manera general, la composición elemental de la superficie del material, en este se puede identificar la presencia de C 1s (284.5 eV), O 1s (531.09 eV) y Na 1s (1070.51 eV), los cuales son los elementos presentes en la CMC sódica proveniente de la síntesis a partir de la celulosa obtenida de línteres de algodón con NaOH y AMCA. En el rango total del espectro, las intensidades de los picos indican un alto nivel de C (37.64%) y O (48.67%), con una relación O/C de 1.29.

Figura 42.

(A) Espectro XPS de baja resolución de la CMC obtenida de línter de algodón y espectros de alta resolución de la CMC obtenida de línter de algodón para (B) C1s (B) O1s y (D) Na1s



En el espectro de alta resolución de C 1s, se observan los grupos funcionales propios de la estructura celulósica carboximetilada. El espectro XPS claramente indica diferentes grupos funcionales, entre los cuales, se observa el anillo de C metílicos a (283.51 eV), los carbonos relacionados a la estructura celulósica de formula molecular $C_6H_{10}O_5$ (284.98 eV) y el carbono metilo proveniente del ácido cloroacético ($-OC^*H_2C(O)-$). Igualmente, el espectro XPS de alta resolución de O 1s, también exhibe los mismo grupos funcionales oxigenados que se han asignado a la carboximetilación de la celulosa, dentro de estos se encuentra la energía de enlace asociada del O que forma el grupo funcional éter ($-O^*CH_2C(O)-$ a 534.23 eV) y el O perteneciente del carbonilo ($-OCH_2C(O^*)-$ a 531.82 eV), además de estas señales, se tiene la presencia del O del acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2$ a 530.11 eV), el cual, es un producto secundario de la reacción de carboximetilación. En adición a esto, existe dos componentes adicionales a 1070.20 eV y 1072.00 eV correspondientes a sodio (Na) en $NaC_2H_3O_2$ y NaCl respectivamente. Agrupando esto se da

que la eterificación de la celulosa se confirmó, debido a que las señales de alta resolución de carbono y oxígeno tiene los componentes típicos de la celulosa y los grupos carboxílicos se observan tanto en el espectro del C1s como del O1s, además, la aparición del ion contraión sodio al 2% indica la presencia de la CMC sódica, así como de subproductos generados en la reacción.

8.4 Síntesis y caracterización de los nuevos nanohíbridos de carboximetilcelulosa (NH-CMC-nSiO₂-APTES)

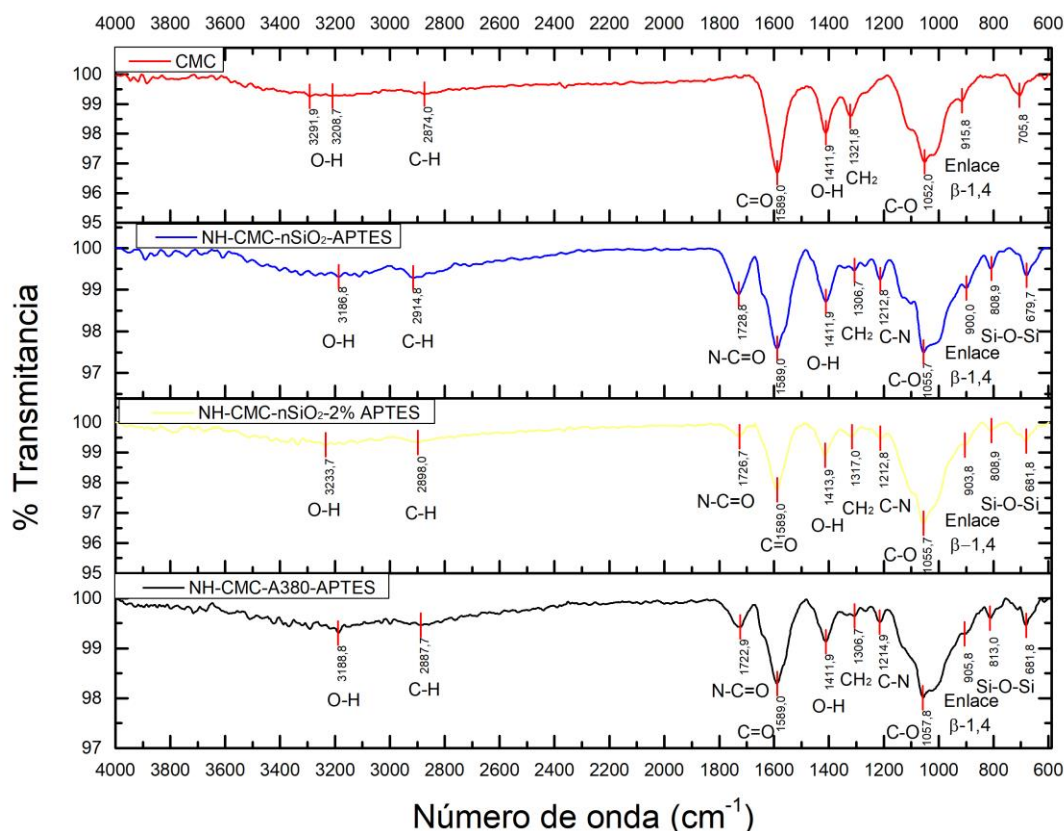
La síntesis de los nanohíbridos NH-CMC-nSiO₂ se llevó a cabo a partir de la reacción de amidación, utilizando un acoplamiento mediado por la *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y empleando como base la 3-dimetilaminopropilamina (DMPA), estos reactivos se usan como agentes activantes de grupos carboxilos en reacciones de acoplamiento con un fragmento de amina primaria, conduciendo a enlaces amida. En este caso en particular, los enlaces amida se dan entre los grupos de ácido carboxílico de la CMC y los grupos amino del fragmento APTES de la nanopartícula funcionalizada nSiO₂-APTES (Figura 21). La metodología empleada para realizar la síntesis esta descrita en el diagrama metodológico de la figura 22. En este proceso, el ácido carboxílico reacciona con la DCC para formar el O-acilurea, el cual, da a lugar a diferentes productos, que incluyen la amida de interés, que se obtiene vía el acoplamiento directo con la amina, la formación de *N*-acilurea y anhídridos de ácido carboxílico, que a su vez pueden también generar la amida de interés, cuando estos reaccionan con el correspondiente fragmento amina (Valeur, 2009). Los correspondientes productos nanohíbridos obtenidos luego de la reacción de acoplamiento, utilizando las diferentes nanopartículas de sílice previamente descritas, fueron obtenidos como polvos sólidos de color blanco y denominados **NH-CMC-nSiO₂-APTES** (Stöber), para el caso del nanohíbrido de carboximetilcelulosa con nanopartículas de sílice obtenidas vía el proceso Stöber y aminofuncionalizadas con APTES; **NH-CMC-nSiO₂**

(2%**APTES**), en el caso del nanohíbrido de carboximetilcelulosa con nanopartículas comerciales de sílice aminofuncionalizada con 2% de APTES y **NH-CMC A380-APTES**, que hace referencia al nanohíbrido de carboximetilcelulosa con nanopartículas A380 activadas y luego aminofuncionalizadas con APTES. A continuación, se describe la caracterización de cada nanohíbrido por técnicas como FTIR, DLS, P ζ , STA, DRX, SEM y XPS.

- **Espectro infrarrojo de los nanohíbridos sintetizados NH-CMC-nSiO₂-APTES**

Los espectros infrarrojos de los nanohíbridos basados en nanopartícula de sílice aminofuncionalizada y CMC (obtenido a partir de línteres de algodón) **NH-CMC-nSiO₂** se observan en la figura 43. En dichos espectros se puede evidenciar una banda de absorción amplia, entre 3233-3186 cm⁻¹, que representa la vibración de estiramiento e indica la presencia del enlace O-H, además de la señal asociada a la vibración de tensión propia del enlace N-H de un grupo amida secundaria. Además, se aprecia la banda de absorción intensa alrededor de los 1589 cm⁻¹ asociada a la vibración de estiramiento del carbonilo (C=O), el cual, se ve influenciada por la amida secundaria alifática. Mientras que a 1057-1052 cm⁻¹ se encuentra la banda de absorción asociada a la vibración de estiramiento asimétrico del éter alifático y cíclico (C-O-C). En este espectro se puede resaltar señales que no se encuentra en el espectro IR de la CMC, tales como la presencia de la vibración simétrica del enlace Si-O-Si entre 808-813 cm⁻¹ que sugiere la presencia de la nanopartícula de sílice en el nuevo material, también, se corrobora la presencia de señales de media y baja intensidad características de amidas a través de las vibraciones presentes en 1730 cm⁻¹ que corresponde vibración de estiramiento del grupo N-C=O, esta banda es conocida por las amidas II y es debido a la combinación de los movimientos del enlace N-H y C-N, otra banda que presenta las amidas se encuentra entre 1214-1212 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de estiramiento del enlace C-N.

Figura 43. Espectro infrarrojo de los materiales NH-CMC-nSiO₂-APTES.



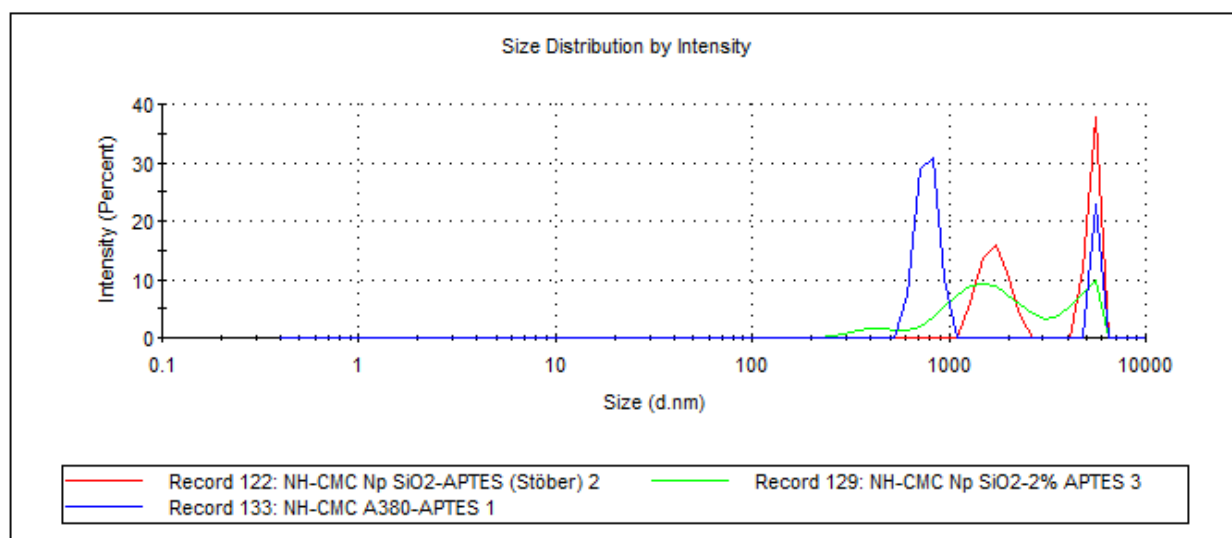
- **Radio hidrodinámico mediante dispersión de luz (DLS) de NH-CMC-nSiO₂-APTES**

La distribución de tamaño de partícula para los diferentes nanohíbridos NH-CMC-nSiO₂ se muestra en la figura 44, los cuales se ven influenciados principalmente por factores como la sonificación y la estabilización del material para evitar la formación de aglomerados. Debido a esto, los NH-CMC-nSiO₂ presentaron un amplio rango de tamaño, en este caso, el NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) tuvo dos señales a 1718 y 5560 nm con un PDI de 0.309. La primera señal indica solo la nanopartícula amino-funcionalizada y la segunda señal al nanohíbrido que presenta una amplia distribución de tamaño con un polidispersidad moderada. Por otra parte, el NH-CMC-nSiO₂-2% APTES presentó dos tamaños de partícula en mayor proporción a 1484 nm y a 5560 nm con un PDI de 0.404, los cuales hacen referencia a la nSiO₂-APTES que no forma parte del nuevo

material nanohíbrido sintetizado y a la formación del nuevo NH-CMC-mSiO₂-2% APTES respectivamente. En contraste, se tiene el NH-CMC A380-APTES que presentó tamaños de partícula de 825 nm y 5560 nm con un PDI de 0.231. De acuerdo a lo anterior, se presenta la formación del nanohíbrido utilizando las diferentes nanopartículas de sílice que puede indicar un diámetro hidrodinámico de 5560 nm y en contraste, se puede identificar que el nanohíbrido formado a partir de la A380-APTES presenta mayor uniformidad de dispersión en la solución, lo que puede sugerir a una mejor distribución de la nanopartícula, evitando la agregación de la misma y la eficiencia en la modificación de la superficie de polímero.

Figura 44.

Distribucion de tamaño de partícula mediante DLS de los materiales nanohíbridos



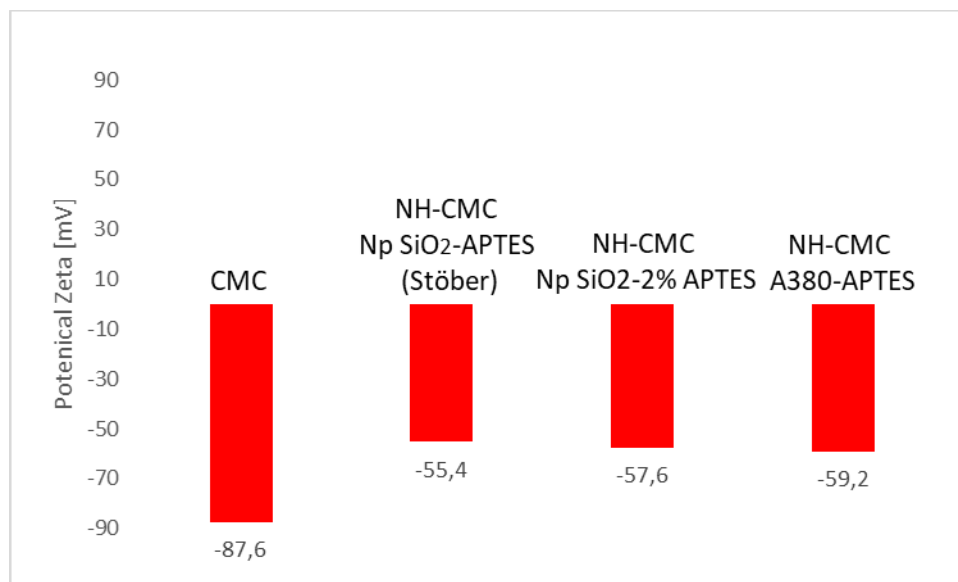
- **Potencial Zeta P ζ del nanohíbrido NH-CMC-nSiO₂-APTES**

El cambio del P ζ de los nanohíbridos NH-CMC-nSiO₂ se muestran en la figura 45, en este se observa el aumento a valores positivos de los nuevos materiales, respecto al precursor de CMC, a pesar de este cambio los valores se mantienen en un sistema estable, es decir, después de la adición de la CMC a las nSiO₂-APTES causaron un cambio en el potencial Zeta. En el caso de los

tres NH-CMC-nSiO₂ presentaron valores muy similares entre sí. Comparando este valor con la estabilidad de la CMC, la adición de las nSiO₂-APTES, el potencial zeta de los NH-CMC-nSiO₂ aumentó notablemente de -87.6 mV de la CMC debido a sus grupos -COOH altamente electronegativo a -55.4 mV para el NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber), -57.6 mV para NH-CMC-nSiO₂-2% APTES y -59.2 mV para NH-CMC-A380-APTES lo que podría deberse al hecho de que la carga negativa de la CMC está parcialmente neutralizada por la carga positiva de las nSiO₂-APTES. Este cambio en los potenciales zeta permitió indicar que los nanohíbridos formulados presentan una alta formación de una nueva estructura de NH-CMC-nSiO₂ (Shao, 2022)

Figura 45.

Valores de potencial Z de los materiales NH-CMC-SiO₂-APTES



- **Análisis termogravimétrico de la NH-CMC-nSiO₂-APTES**

En este análisis simultáneo expuesto en la figura 46, 47 y 48 para el nanohíbrido NH-CMC-SiO₂-APTES (Stöber), NH-CMC-SiO₂-2% APTES y NH-CMC A380-APTES respectivamente se observa el TG, DSC y la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG), donde, los datos analizados son resumidos en la tabla 8.

Tabla 8.

Datos termoanalíticos comparativos de las curvas de TG y DTG de los nanohíbridos

Muestra	Termogravimetría		DSC efectos endotérmicos, ^a °C	Pico DTG, ^b °C	MWLR, ^c (% min ⁻¹)
	T rangos, °C	Peso, %			
NH-CMC	55.7-101.7	0.68	68.1	60.1	-0.59
nSiO ₂ -APTES (Stöber)	267.1-289.6	21.74	280.4 (Exo)	267.9	-5.52
	Residuo, 798.7 °C	45.17			
NH-CMC	59.5-100.5	1.48	69.0	70.0	-0.69
nSiO ₂ -2 %	273.4-293.3	23.06	283.5 (Exo)	288.0	-6.27
APTES	Residuo, 798.6 °C	40.16			
NH-CMC A380-APTES	64.1-96.9	0.89	75.1	73.6	-0.52
	270.1-291.5	20.09	281.0 (Exo)	280.3	-5.17
	Residuo, 798.6°C	45.80			

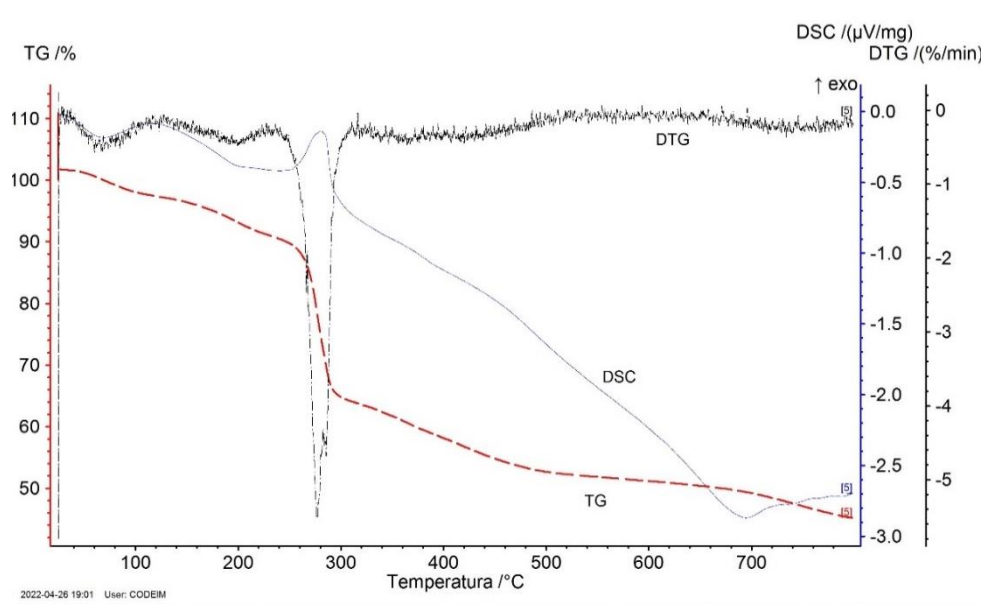
En los termogramas de los tres materiales nanohíbridos en estudio, los cuales se muestran en la figura 46, 47 y 48 se pueden identificar tres regiones de pérdida de masa, la primera región se da entre 55-101 °C con un cambio de entalpia en esta transición de -57.99 $\mu\text{V/g}$ hasta -42.93 $\mu\text{V/g}$, para los nanohíbridos con nSiO₂-APTES (Stöber), nSiO₂-2% APTES y A380-APTES exhiben una primera perdida de 0.68%, 1.48% y 0.89% respectivamente atribuida a la humedad remanente del material, la segunda región de mayor pérdida de masa se da entre 267-293 °C con un cambio de entalpia de 165.7 $\mu\text{V/g}$ hasta 198.2 $\mu\text{V/g}$, esta segunda caída se atribuye a la descomposición térmica de los grupos amida y carboxilato presentes en el material polimérico de las muestras que corresponden a una pérdida de masa del 21.74%, 23.06% y 20.09 %

respectivamente, mientras que la última región dada a temperaturas después de los 400°C se atribuye a la descomposición de los enlaces C-C del polímero, finalmente el residuo dejado por cada uno de los NH-CMC-SiO₂ a 800°C fue del 45.17%, 40.16% y 45.80% respectivamente, de acuerdo con este valor, el porcentaje de nanopartícula de sílice presente en NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) es del ~4.22 % para NH-CMC-nSiO₂-2 % APTES es de 0 % y para NH-CMC-A380-APTES es del ~4.85 %. La diferencia de los materiales NH-CMC-nSiO₂ en comparación con el polímero base radica tanto en la temperatura de transición de descomposición como el porcentaje residual, lo que indican una mayor estabilidad térmica debido a la restricción de movilidad causada por una mayor concentración de enlaces covalentes de la cadena polimérica y la nSiO₂-APTES.

En general el material NH-CMC-nSiO₂ no presentó una estabilidad superior o notoria acorde a los resultados obtenidos del termograma de la CMC. La presencia de la nanopartícula de sílice en los nanohíbridos respecto al residuo presenta un pequeño porcentaje a diferencia del NH-CMC-nSiO₂ (2% APTES) que podría indicar que este material no fue sintetizado satisfactoriamente debido a la poca cantidad de grupos amina presente (Chen, 2016).

Figura 46

Análisis termogravimétrico del NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) sintetizada de la CMC algodón

**Figura 47**

Análisis termogravimétrico del NH-CMC-nSiO₂-2% APTES sintetizada de la CMC algodón

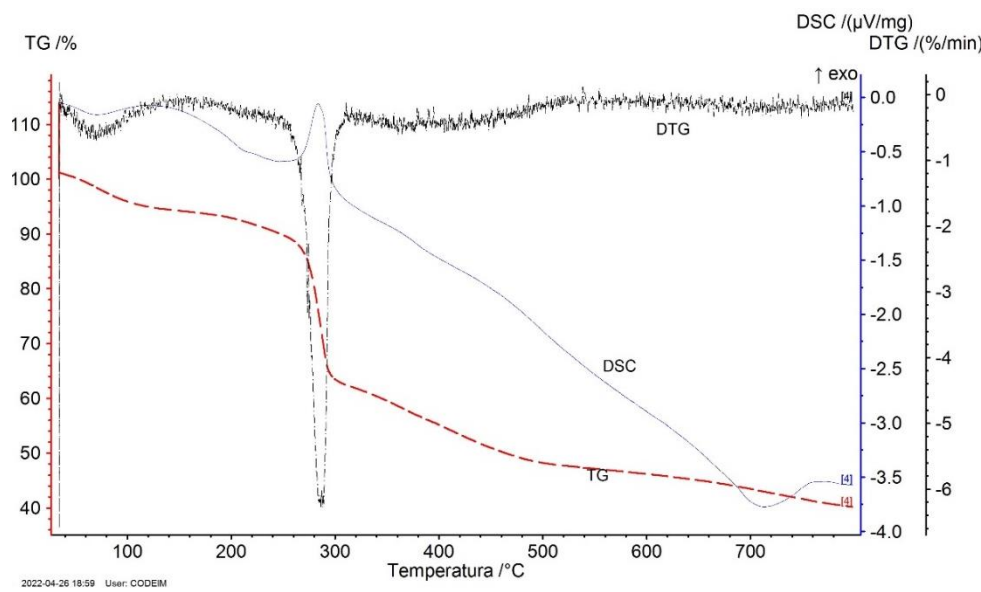
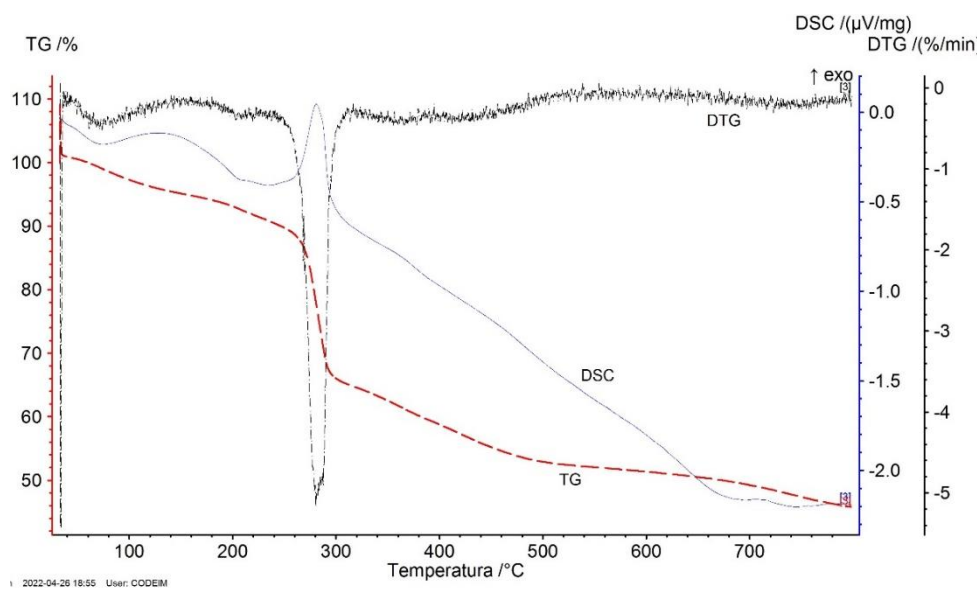


Figura 48

Análisis termogravimétrico del NH-CMC A380-APTES sintetizada de la CMC algodón

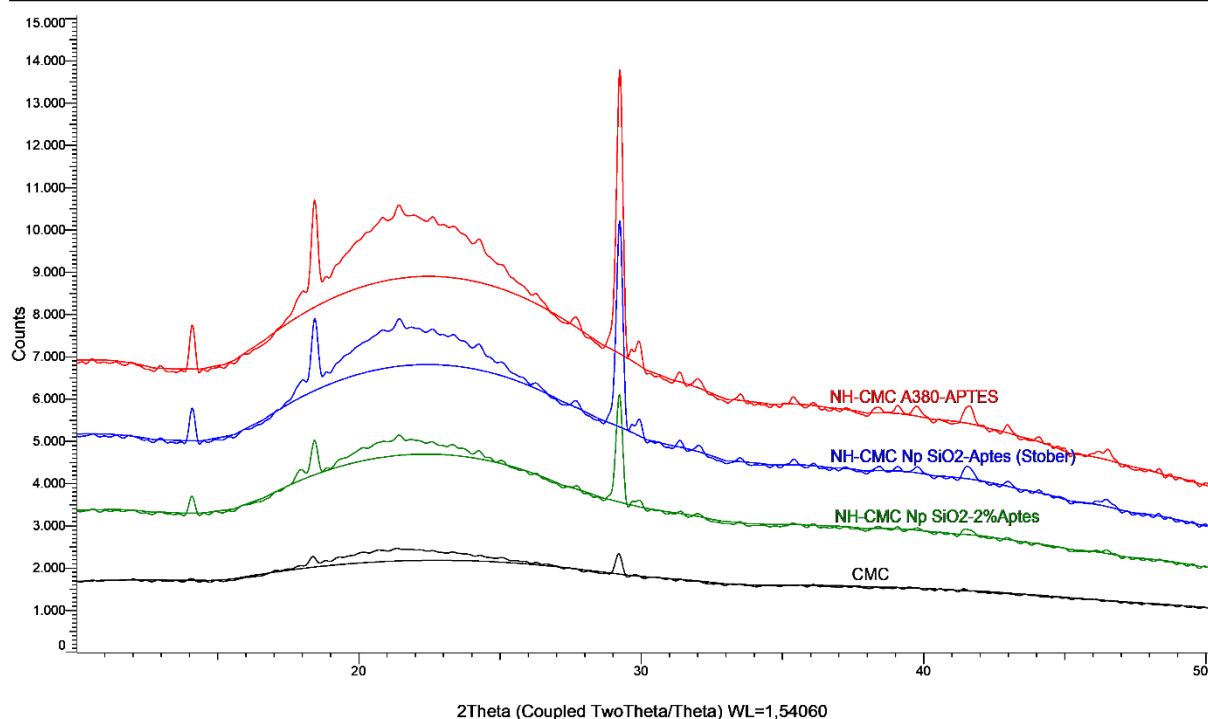


- **Difracción de Rayos X (DRX) de la NH-CMC-nSiO₂-APTES**

La figura 49 muestra los espectros DRX de nanohíbridos de CMC con nanopartículas de sílice aminofuncionalizada (nSiO₂-APTES, nSiO₂-2% APTES, A380-APTES). Para los nuevos nanohíbridos, el patrón de difracción muestra tres ángulos de difracción principalmente, 14.1°, 18.4° y 29.2°, las cuales son señales de un cambio respecto a la CMC en cuanto a la intensidad de la señal, mayoritariamente un aumento en 29.2°. Este cambio tuvo un pequeño impacto en los resultados de cristalinidad, dando como consecuencia un aumento de esta con un porcentaje de 29.0% para NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber), 26.9% para NH-CMC-nSiO₂-2% APTES y 26.6% para NH-CMC A380-APTES respectivamente. La CMC en presencia de la nanopartícula de sílice después de 24 horas de reacción, puede ocurrir un rearrreglo o una reorientación de las moléculas de CMC (Dong, 2014).

Figura 49.

Difractograma de los materiales NH-CMC-nSiO₂-APTES



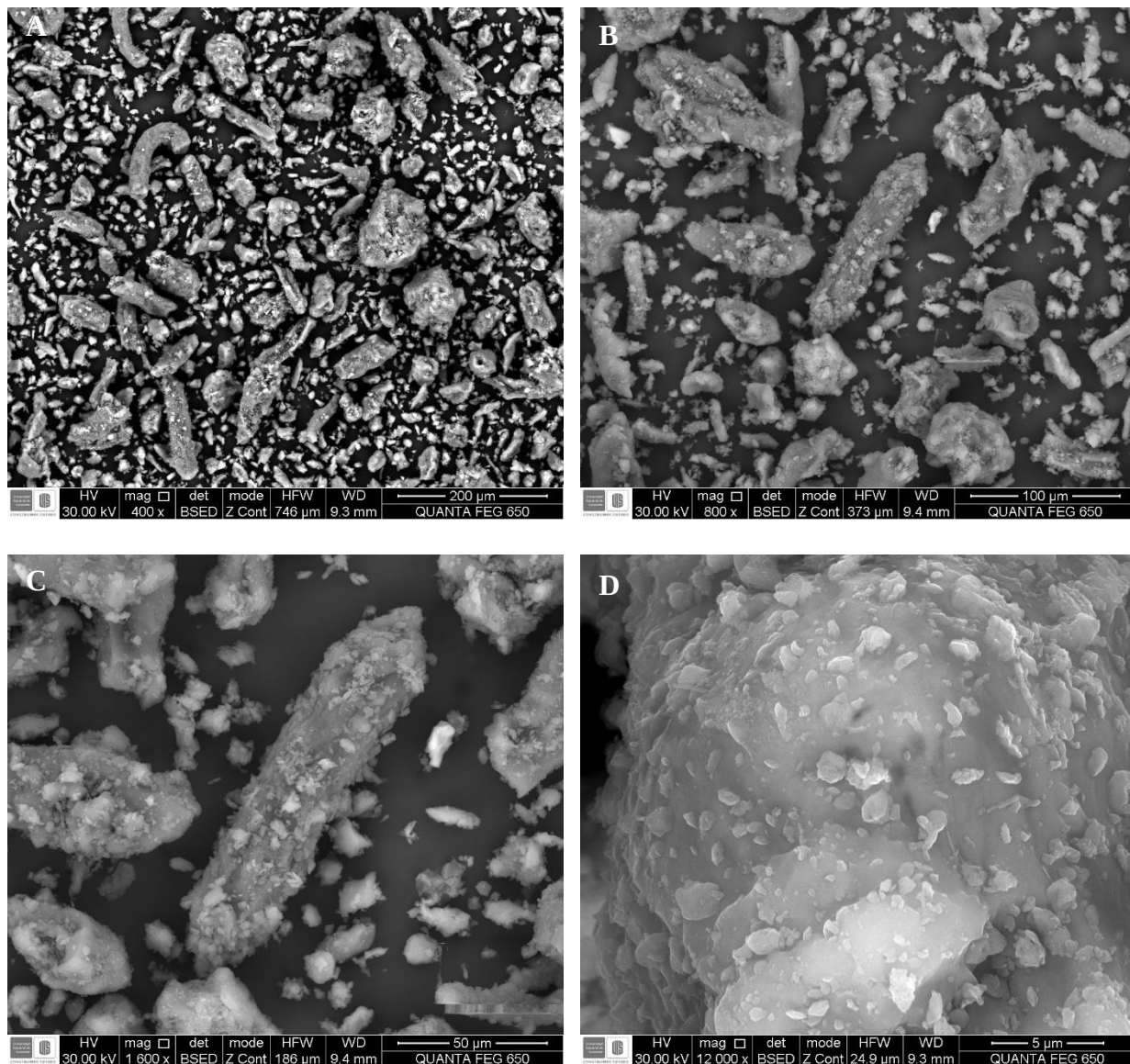
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la NH-CMC-nSiO₂-APTES**

En este caso se presentarán las imágenes SEM estudiadas del material NH-CMC A380-APTES, las fotografías que se tomaron se observan en la figura 50, con magnificaciones de 400x (A), 800x (B), 1600x (C), 12000x (D). En la magnitud presente en la figura 50A, se pueden observar que la superficie del polímero presentó mayor fragmentación y una diferencia en el plano exterior debido a que mostró una mayor rugosidad respecto a la CMC (Figura 40). En este material nanohíbrido se aprecia que el área en estudio está cubierta de ciertas partículas semiesféricas (Figura 50B). Posiblemente las apariciones de estas semiesferas se puedan atribuir a la adhesión de las nanopartículas de sílice, la cual, se encuentra completamente encapsuladas de forma aleatoria y muy dispersa envolviendo la superficie fibrilar del polímero como se observa en las magnificaciones de 1600x (B) y 12000x (D). Además, se observa que el tamaño de estas partículas varía posiblemente por algunas agregaciones de partículas más grandes, dando a entender que

existen zonas donde se encuentra en mayor concentración las nanopartículas en la superficie del polímero.

Figura 50.

Micrografías del material NH-CMC A380-APTES a (A) 400x, (B) 800x, (C) 1600x, (D) 12000x



- **Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de la NH-CMC-nSiO₂-APTES**

En el espectro EDS del material NH-CMC A380-APTES (Figura 51) se observa señales características del polímero eterificado como carbono, oxígeno, sodio y cloro, que hacen referencia

a la cadena de anhidroglucosa enlazada junto con los sitios de hidrólisis del polímero referentes al pico de sodio, en adición a esto, se observa una pequeña señal de nitrógeno referente a la $n\text{SiO}_2$ -APTES y posible amidación del polímero así como la presencia del silicio, la cual confirma la presencia de la nanopartícula de sílice en la superficie polimérica. En comparación con las imágenes analizadas de la CMC (Figura 40), el porcentaje masico de sodio disminuyó $\sim 9\%$ que indica una sustitución en la estructura por la formación amidas y por consiguiente la unión del silicio del 7.64% (Tabla 9), dando a entender que la transformación del material no es completa, pero si tiene un grado de sustitución.

Figura 51.

Espectro EDS del material NH-CMC A380-APTES

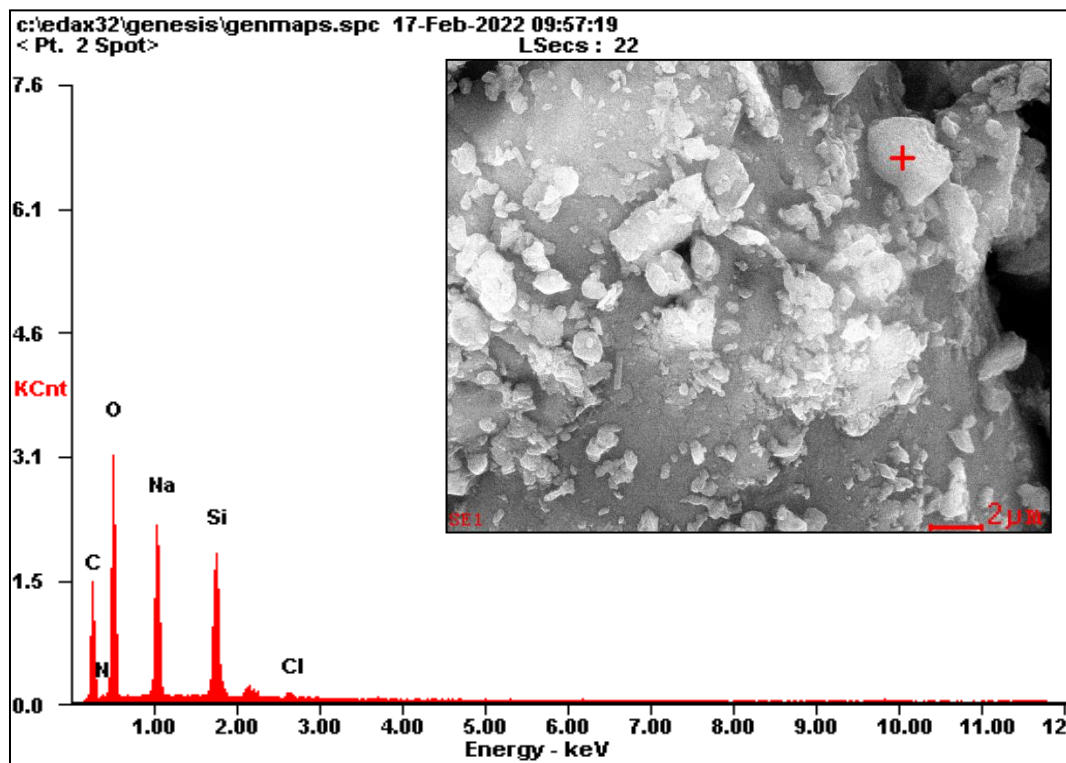


Tabla 9.

Composición elemental porcentual EDS del material NH-CMC A380-APTES.

Elemento	Wt %	At%
C	32.22	41.76
N	02.23	02.48
O	41.82	40.70
Na	15.82	10.71
Si	07.64	04.24
Cl	00.26	00.12

• **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la NH-CMC-nSiO₂-APTES**

La deconvolución en las regiones principales de los espectros de alta resolución C 1s, O 1s, Na 1s, N 1s, Si 2p de la CMC y los NH-CMC-nSiO₂ se presentan en la tabla 10. Para la deconvolución, el programa utilizó el método de ajuste Lorentziano, el cual, utiliza la energía de enlace, asimetría del pico principal y la relación de intensidad entre los picos principales como parámetros de ajuste (Fairley, 2021). Estas señales se atribuyeron en concordancia a la base de datos NIST (National Institute of Standards and Technology) (N. W.S.M. Werner, 2022)

Tabla 10.

Valores de energía en enlace los principales grupos funcionales

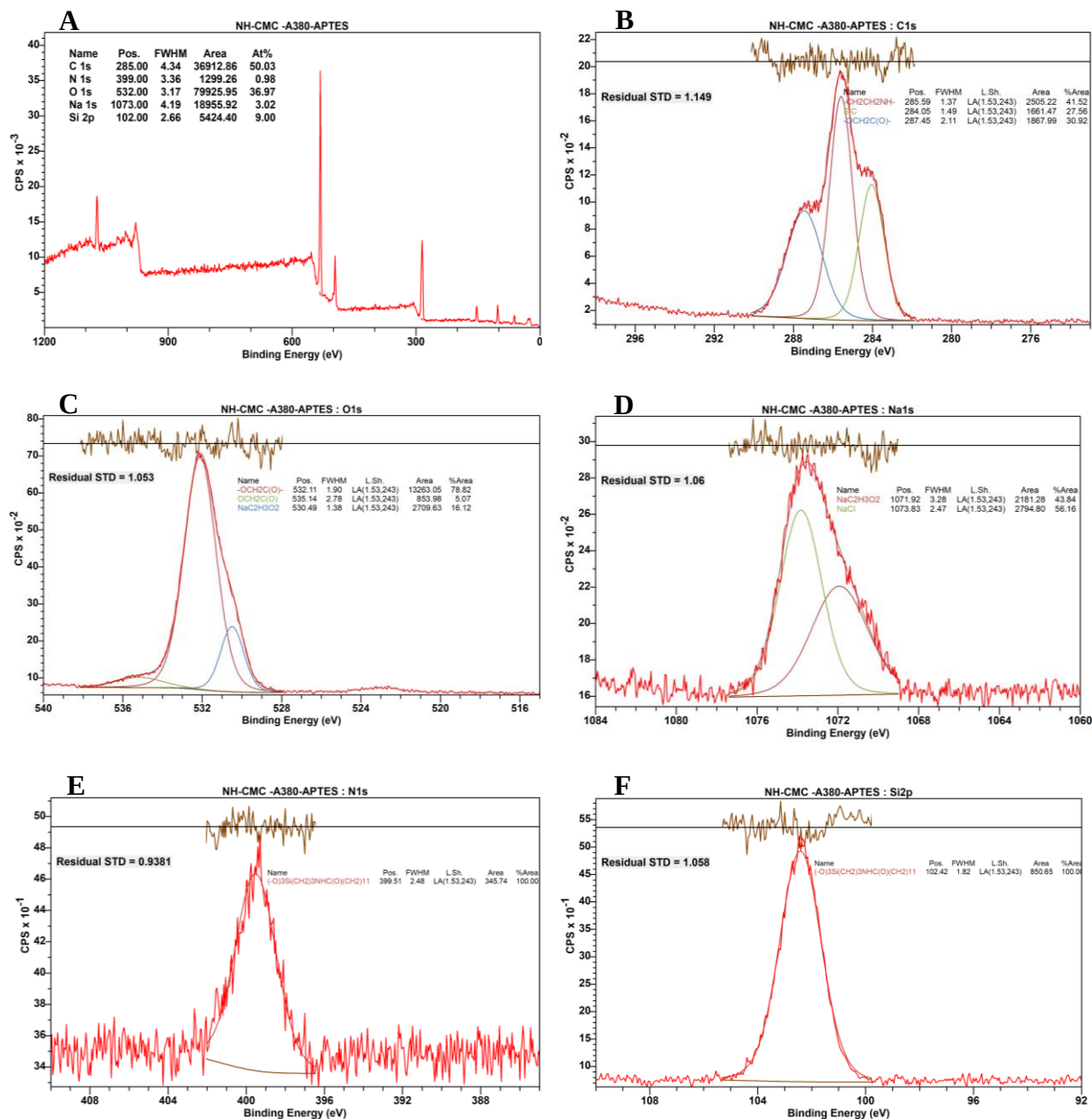
Elemento			NH-	NH-	NH-	Base de
línea	Fórmula	CMC	CMC-	CMC-	CMC-	datos
espectral			nSiO ₂ -	nSiO ₂ -	A380- APTES	NIST

		APTES		2%		
		(Stöber)		APTES		
C 1s	-OC*H ₂ C(O)-	286.78	287.66	287.02	287.45	287.00
	-C ₆ H ₁₀ O ₅ -	284.98		284.89		286.53
	C	283.51		283.31		284.18
	SiC		283.90		284.05	283.40
	-CH ₂ CH ₂ NH-		285.44		285.59	285.56
O 1s	-OCH ₂ C(O*)-	531.82	532.10	531.53	532.11	532.50
	NaC ₂ H ₃ O ₂	530.11	530.56	530.22	530.49	531.00
	-O*CH ₂ C(O)-	534.23	535.33	533.79	535.11	534.10
Na 1s	NaC ₂ H ₃ O	1070.20	1071.05	1070.23	1071.91	1071.10
	NaCl	1072.00	1073.39	1073.48	1073.83	1072.80
N1s	-CH ₂ CH ₂ NH-			398.52		399.07
	(-O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NHC(O)(CH ₂) ₁₁		399.22		399.51	400.20
Si 2p	(-O) ₃ Si(CH ₂) ₃ NHC(O)(CH ₂) ₁₁		102.18		102.42	102.90
	SiC			101.99		101.50
	SiO ₂			103.73		103.10

El espectro XPS del material NH-CMC-A380-APTES (Figura 52), muestra una composición elemental de dicho material, la cual difiere con el producto CMC (Figura 42). En este se observa diferentes picos que determina la presencia de C 1s (285.52 eV), O 1s (531.72 eV), Na 1s (1072.65 eV), N 1s (398.61 eV) y Si 2p (102.16 eV).

Figura 52.

(A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC A380-APTES. y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC A380-APTES. para (B) C1s (B) O1s, (D) Na1s (E) N1s y (F) Si2p



la deconvolución en las regiones principales de los espectros de alta resolución de los diferentes elementos, muestra las diferentes energías de enlace que se presentan en la tabla 12. En

el caso del espectro C 1s, se identifican diferentes señales que se atribuyen a los grupos funcionales pertenecientes a la CMC y la nanopartícula aminofuncionalizada (A380-APTES) precursora. Las especies que contienen C se identifican en $\text{-OC}^*\text{H}_2\text{C(O)-}$ a 287.45 eV, C-Si a 284.05 eV y $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$ a 285.59 eV.

Los picos del espectro de O 1s (Figura 52), corresponden a las especies $\text{-OCH}_2\text{C(O)-}$ que se observan a 532.11 eV y 535.14 eV que corresponden a $\text{-O-CH}_2\text{-}$ y C=O respectivamente, además, se presenta una señal a 530.49 eV que corresponde al O presente en el acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). La presencia de este producto secundario se puede corroborar con la energía de enlace en la región del Na 1s, esta señal se encuentra a 1071.32 eV y a 1073.83 eV la energía de enlace de NaCl.

El pico de energía de enlace, en el espectro de alta resolución de N 1s, se observa en 399.51 eV que representa la energía de enlace del N en la formación del enlace covalente que contribuye a un enlace amida generado entre la nanopartícula de sílice y el polímero, de acuerdo a la base de datos de la NIST la similitud de este enlace se atribuye al compuesto $(\text{-O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC(O)}(\text{CH}_2)_{11}$.

En el espectro de alta resolución del Si 2p para el NH-CMC-A380-APTES, aparecen un pico con una energía de enlace de 102.42 eV perteneciente al $(\text{-O})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-}$ que corresponde a la $\text{nSiO}_2\text{-APTES}$.

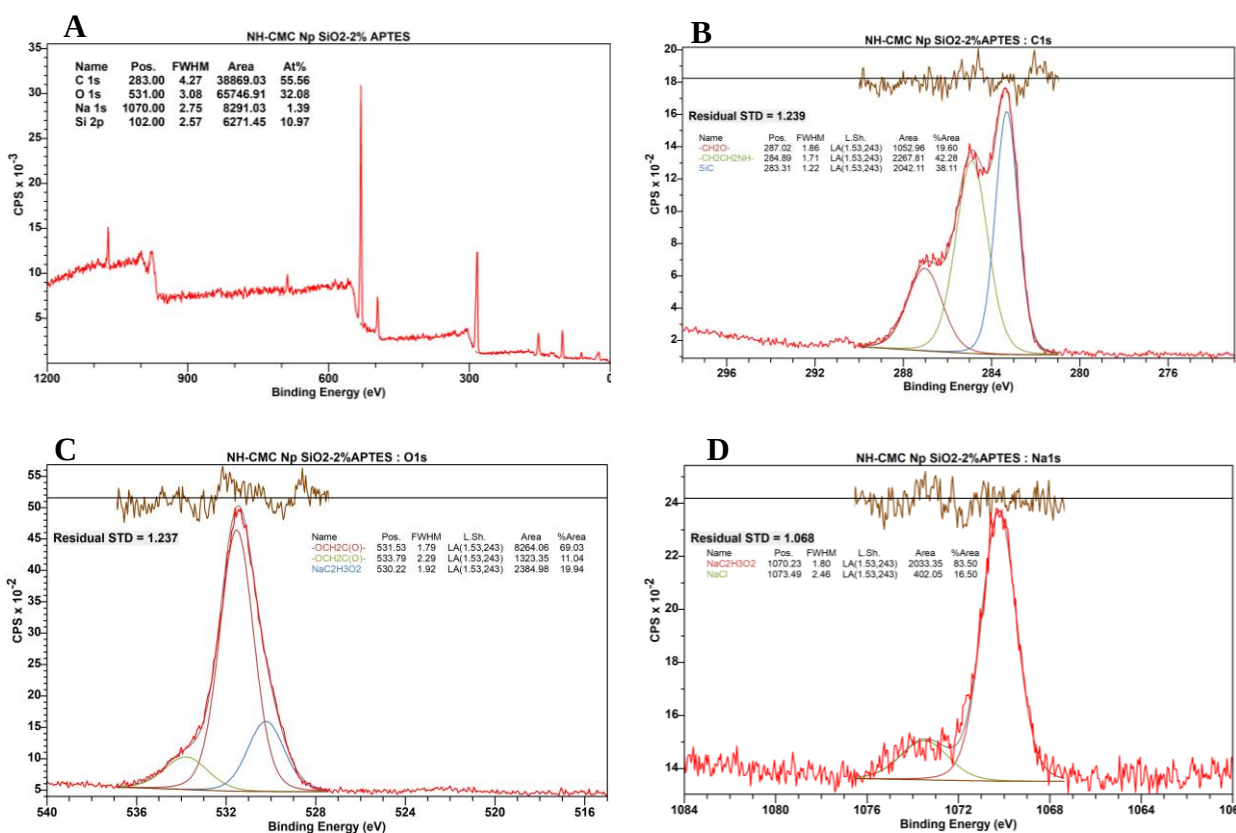
El análisis comparativo de los espectros XPS de alta resolución, se destaca la aparición de la energía de enlace generado entre la nAPTES y el polímero, que corresponde a un enlace amida a 399.51 eV, el cual, se puede corroborar en la base de datos de la NIST.

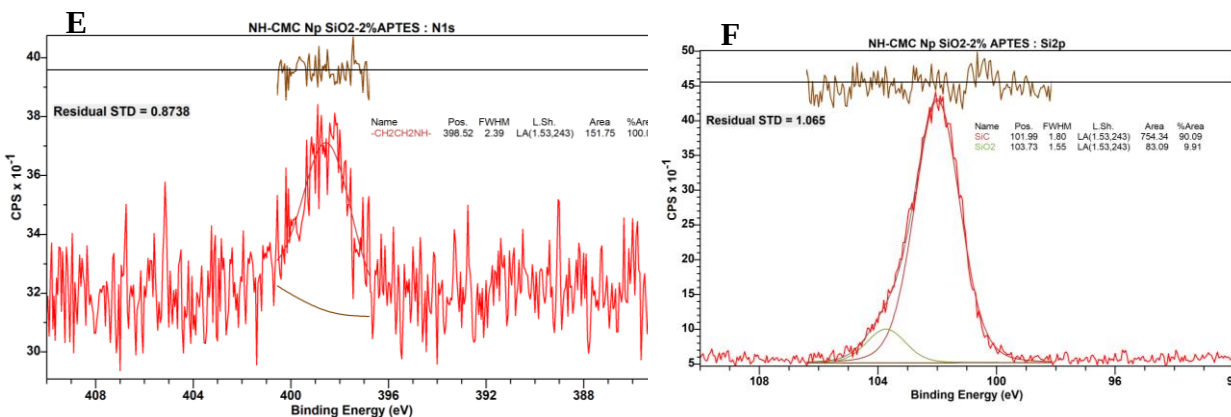
La estimación de los elementos químicos adsorbidos sobre la superficie del NH-CMC- $\text{nSiO}_2\text{-2\% APTES}$ se muestra en la figura 53. Este análisis muestra similitudes con el nanohíbrido

anteriormente analizado, respecto a las señales del C 1s (284.29 eV), O 1s (531.03 eV) y Na 1s (1069.83 eV). Las señales presentes en los espectros de alta resolución tienen componentes típicos de la CMC y nSiO₂-APTES.

Figura 53.

(A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC-nSiO₂-2% APTES y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC-nSiO₂-2% APTES. para (B) C1s (B) O1s, (D) Na1s (E) N1s y (F) Si2p



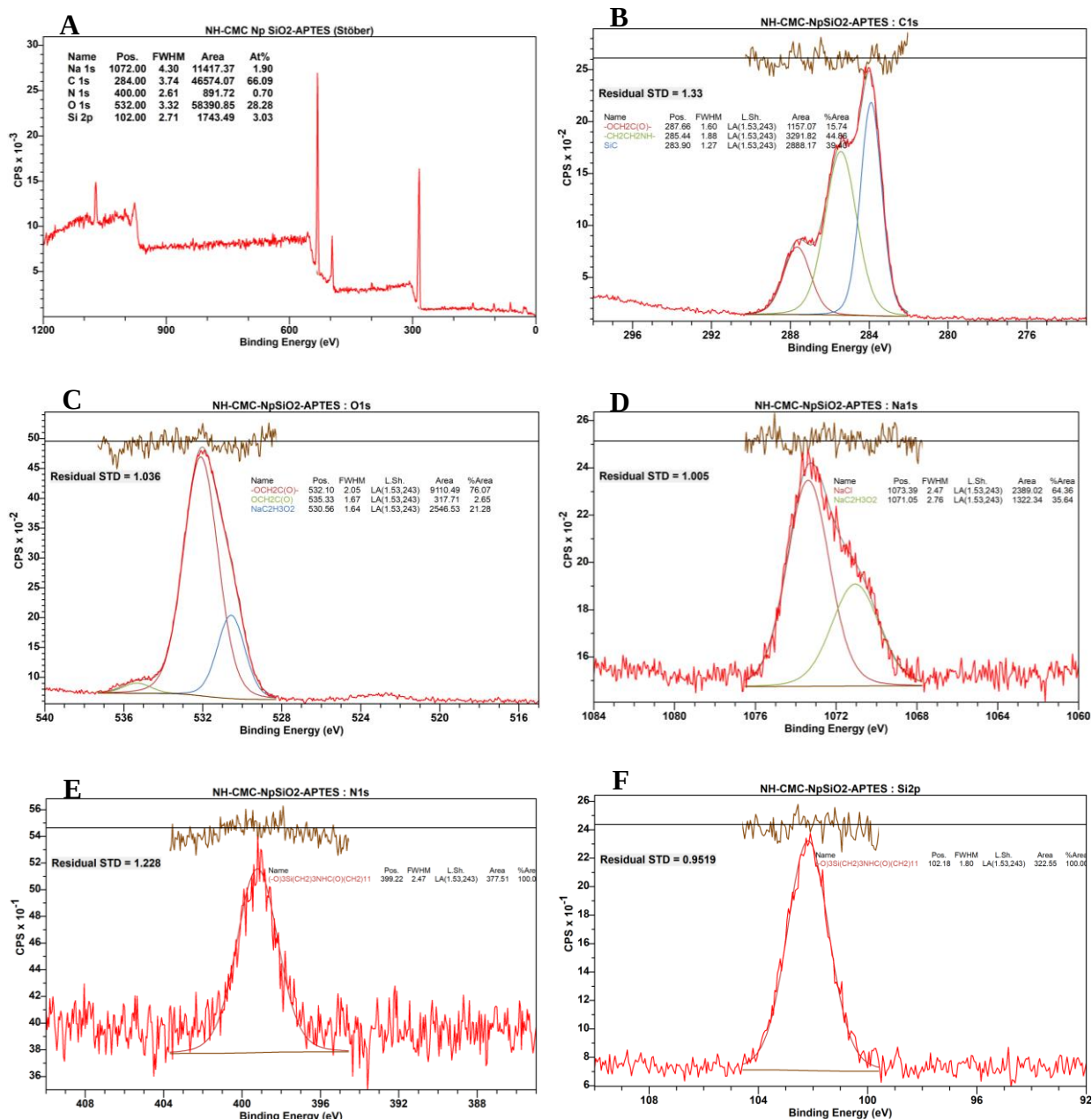


El espectro de alta resolución del C 1s indica una mayor relación de componentes C-C, junto con la aparición de productos secundarios con la presencia del ion Na con un porcentaje total del 6.80% en la muestra analizada. En la figura 53, se observa el espectro de alta resolución de N 1s donde se evidencia una energía de enlace a 398.52 eV, la cual, es perteneciente al grupo funcional amina, de igual forma, las energías de enlace en el espectro de alta resolución de Si 2p presenta dos señales a 101.99 eV y 103.73 eV que relacionan el enlace Si-C y SiO₂ respectivamente, estos energías de enlace no corresponden a la formación del NH-CMC-nSiO₂ debido a que las interacciones que ocurren del -C(O)-N*H-CH₂- que presentan una energía de enlace de 400.20 eV, la cual, no está presente en la muestra analizada, por consiguiente, esta muestra será analizada como material recubierto de nanopartícula de sílice que posiblemente se relacione con el polímero mediante interacciones electrostáticas cuando está en solución.

Como indica el espectro XPS del NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) (Figura 54), basado en la modificación del polímero de carboximetilcelulosa con la nanopartícula aminofuncionalizada (nSiO₂-APTES Stöber). El estudio de la superficie del material mostró energías de enlace que se atribuye a las señales de C 1s (284.71 eV), O 1s (531.56 eV), Na 1s (1071.84 eV), N 1s (399.27 eV) y Si 2p (101.72eV), y estas a su vez mostraron un porcentaje atómico de 37.59 % C, 48.70% O, 10.92 % Na, 1.24% N y 1.55% Si.

Figura 54.

(A) Espectro XPS de baja resolución material NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) y espectros XPS de alta resolución del material NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) para (B) C 1s (B) O 1s, (D) Na 1s (E) N 1s y (F) Si 2p



En contraste, el espectro XPS del NH-CMC-nSiO₂-APTES (Stöber) de alta resolución del C 1s (Figura 54) presenta picos que relacionan la eterificación con una energía de enlace 287.66

eV ($-\text{OC}^*\text{H}_2\text{C}(\text{O})-$), además, el carbono enlazado a la amina se presenta a 285.44 eV ($-\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2\text{NH}-$) y una última señal a 283.90 eV que relaciona el enlace C-Si.

El espectro de O 1s mostró dos señales características, 532.10 eV y 535.33 eV, que representan los O de la eterificación y del carbonilo respectivamente, Además de eso, se tiene la presencia del O presente el producto secundario de acetato de sodio a 530.56 eV. Este compuesto se puede corroborar con el espectro de alta resolución de Na 1s donde se observa la energía de enlace de este compuesto a 1071.05 eV y NaCl a 10732.39 eV.

En cuanto a la señal de N 1s, que presenta una energía de enlace de 399.22 eV, se atribuye a la formación de la amida, debido a que muestra un pico característico que se puede relacionar con la formación de la amida que se encuentra a una energía de enlace de 400.20 eV según la base de dato de la NIST para un compuesto de $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$. De igual manera, el espectro del Si 2p solo presenta una señal a 102.18 eV, que relaciona la unión de la nSiO_2 con APTES. Con base en lo anterior, se puede afirmar que la formación del nanohíbrido NH-CMC- nSiO_2 -APTES (Stöber) se llevó a cabo, lo cual queda evidenciado por la aminofuncionalización de la nanopartícula y la correspondiente amidación de dicha nanopartícula con la CMC.

8.5 Pruebas de viscosidad

Una vez los materiales nanohíbridos fueron obtenidos y debidamente caracterizados, se procedió con la determinación de sus propiedades reológicas, mediante las mediciones de viscosidad. Para esto, se registraron las correspondientes variaciones a diferentes condiciones de temperatura, cizallamiento mecánico y varias concentraciones de solución salina (NaCl). Además de los nanohíbridos, también fueron determinadas las viscosidades de las soluciones de CMC. De acuerdo con la literatura, la CMC es un polielectrolito, que una vez se disuelve en agua, se separa en sus respectivos cationes sodio y aniones de polímero (Yang, 2007). Estos iones en solución

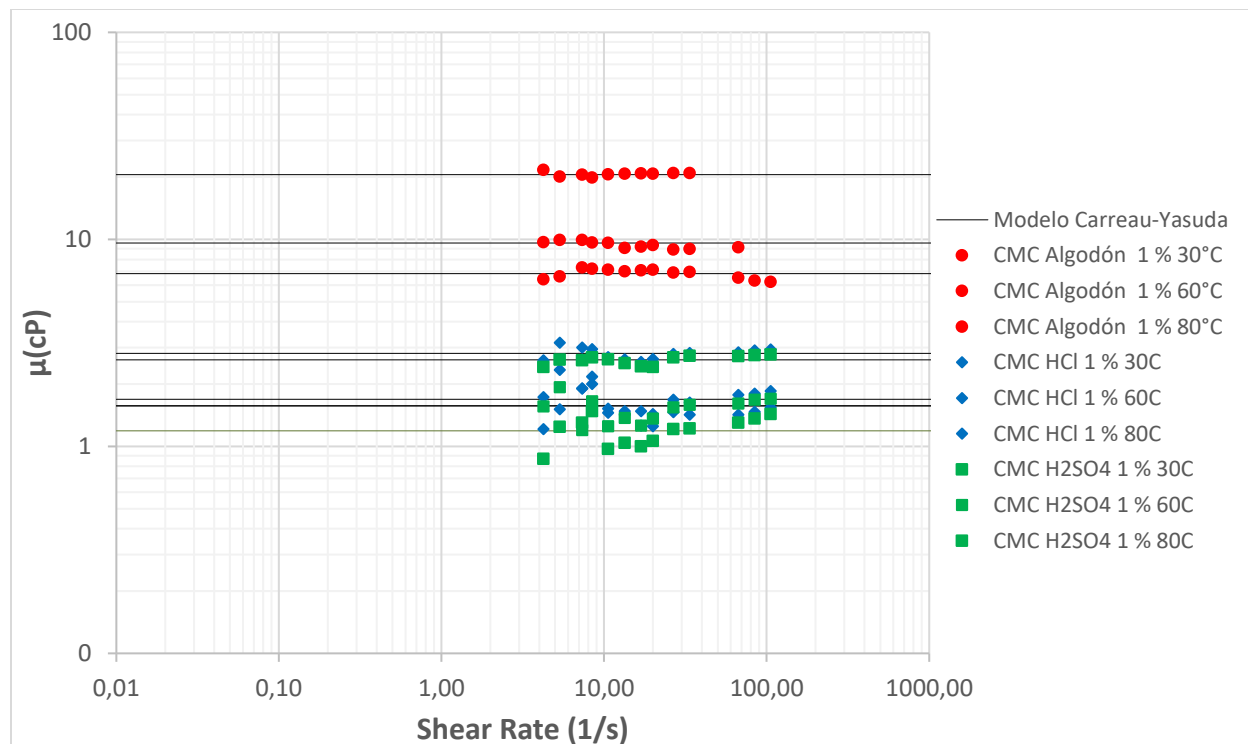
interactúan entre sí a través de fuerzas electrostáticas. Además, la molécula de agua y los grupos OH en la molécula de CMC exhiben enlaces de hidrogeno que realizan una fuerza de interacción electrostática considerable, lo cual le permite una mayor interacción con el agua y, por tanto, genera una solución viscosa.

La determinación del comportamiento reológico de los materiales nanohíbridos sintetizados se realizó mediante curvas reológicas de viscosidad en función de velocidad de corte (shear rate). En la figura 55, se aprecian los resultados de las pruebas reológicas de la CMC obtenidas a partir de la celulosa de linter de algodón y las celulosas obtenidas por hidrólisis con HCl y H₂SO₄. La concentración de las soluciones evaluadas fue de 1%p/p, mientras que las temperaturas empleadas en el estudio fueron 30, 60 y 80 °C, lo anterior, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico de la CMC. Tal como se esperaba, se pudo establecer que el aumento de la temperatura conlleva a una pérdida de viscosidad para las soluciones de CMC, debido a la disminución de las interacciones electrostáticas del polímero con las moléculas de agua e interacciones intra- e intermolecular del mismo polímero. Además, el comportamiento de la viscosidad observado para dichos materiales, respecto a la velocidad de corte en un rango de 4.24 s^{-1} a 106 s^{-1} , resultó pertenecer a un característico fluido newtoniano, es decir que, al aumentar la tensión de cizallamiento, la variación de la viscosidad no se ve afectada. El comportamiento del fluido newtoniano de las soluciones de CMC, se puede observar mediante la representación del modelo de Carreau-Yasuda, el cual representa la viscosidad por esfuerzo de corte de soluciones poliméricas homogéneas. En este caso, el modelo muestra una tendencia constante (lineal) para las tasas de corte a la que fue sometida la solución del polímero. Cabe resaltar que, si bien se han observado en este estudio el comportamiento newtoniano para los CMC, otras investigaciones han reportado un comportamiento pseudoplástico para soluciones de CMC a

altas y bajas viscosidades, con concentraciones de polímero entre 5-30 %p/p, a tasas de deformación entre 5-1000 s^{-1} (Salas Barzola, 2019)

Figura 55.

Efecto de la tasa de corte en la viscosidad de soluciones poliméricas de CMC algodón, HCl y H_2SO_4 a diferentes temperaturas

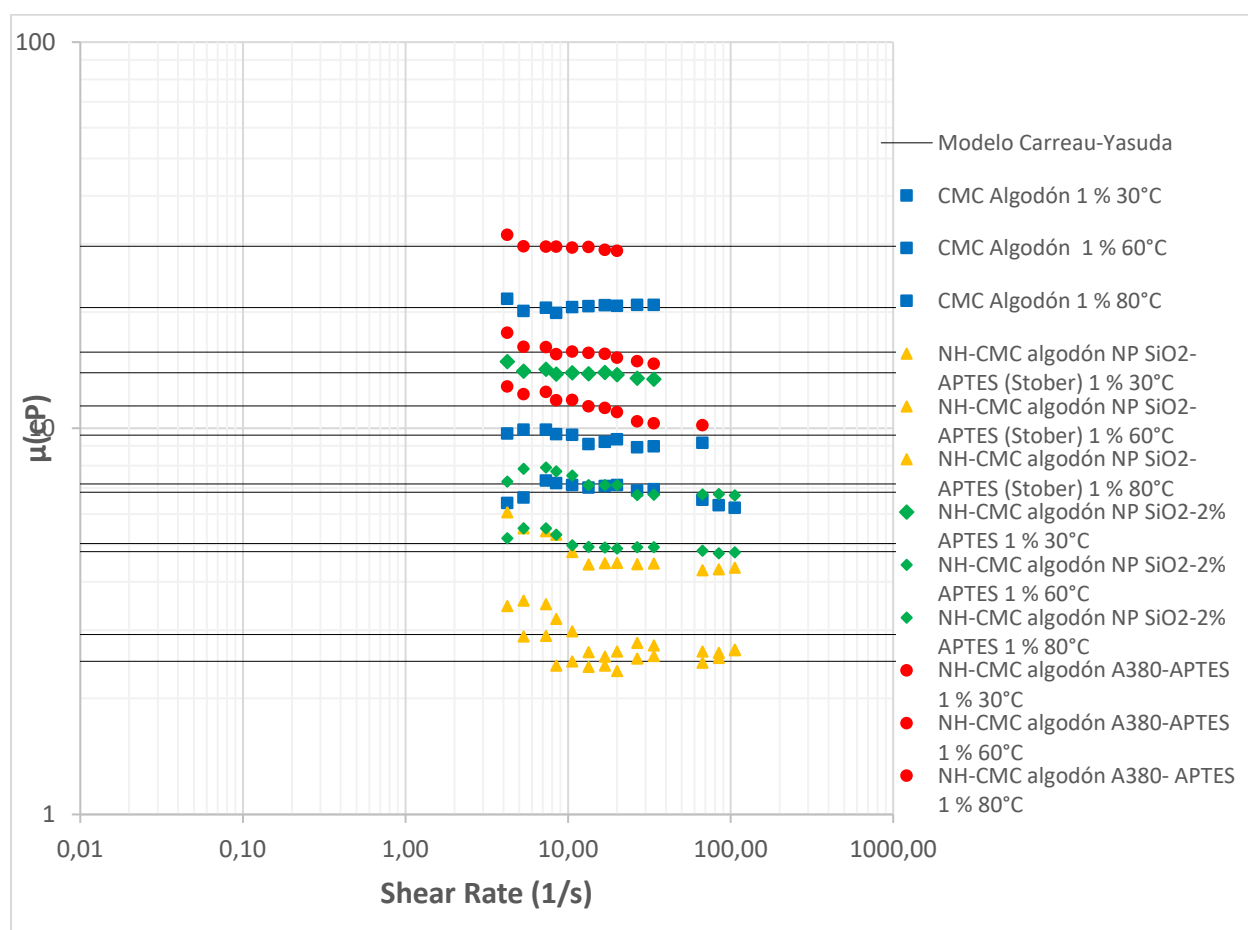


Respecto a las viscosidades determinadas para los nuevos materiales nanohíbridos que fueron sintetizados utilizando como precursor la CMC extraída del líter de algodón y las diferentes nanopartículas de sílice aminofuncionalizadas (Figura 56), se determinó que solo el nanohíbrido de CMC con la nanopartícula comercial areosil-380 aminofuncionalizada NH-CMC A380-APTES presentó un aumento de viscosidad de 9 cP (a un esfuerzo de corte de 7.33 s^{-1}), con respecto a la CMC de referencia. Los nanohíbridos sintetizados a partir de CMC y las nanopartículas aminofuncionalizadas obtenidas por el método de Stöber y posterior aminofuncionalización nSiO_2 -APTES (Stöber) y la nanopartícula aminofuncionalizada comercial

nSiO₂-2% APTES no mostraron incremento de la viscosidad y por el contrario se observó fue una disminución de la viscosidad en comparación de la CMC de referencia. De igual forma, este comportamiento se vio reflejado en las diferentes temperaturas de medición, donde se observó que los nanohíbridos NH-CMC-nSiO₂ con diferentes viscosidades presentaron un comportamiento newtoniano.

Figura 56.

Efecto de la tasa de corte en la viscosidad de las soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC-nSiO₂ de algodón a varias temperaturas

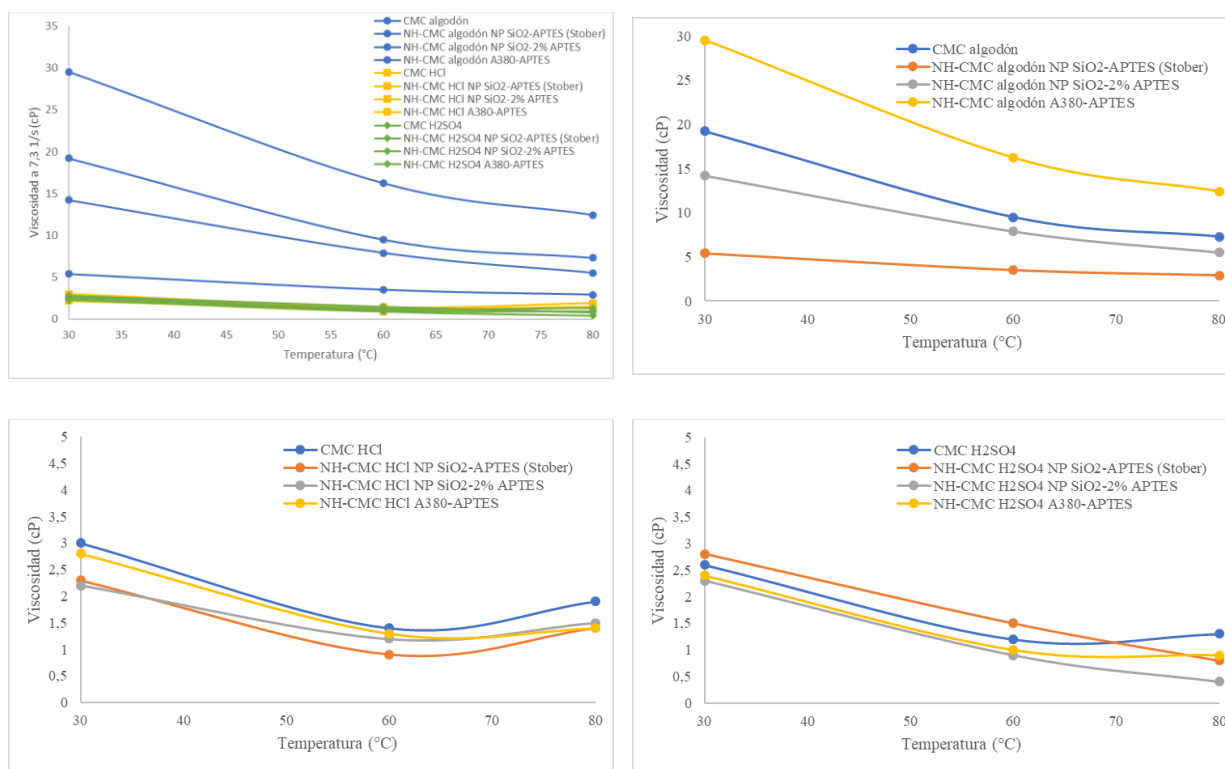


La dependencia de la viscosidad en función de la temperatura de la solución de CMC obtenida a partir de la celulosa hidrolizada con ácido y la celulosa del línter de algodón, se

encuentra descrita en la figura 57. Se observó que la viscosidad de las soluciones de CMC disminuyeron cuando la temperatura aumentó, este es un comportamiento muy común de los polímeros y su estudio es de gran importancia ya que los yacimientos petrolíferos varían su temperatura según su profundidad. Por esta razón, se observa un decrecimiento de la viscosidad casi lineal a medida que se incrementa la temperatura (o comportamiento semilogarítmico). Las soluciones poliméricas de baja viscosidad exhiben a su vez una mínima degradación por acción de la temperatura, por lo que sufren un menor cambio en la viscosidad (Wüstenberg, 2014).

Figura 57.

Efecto de la temperatura en la viscosidad de soluciones poliméricas de CMC y nanohíbridos a partir de la celulosa de algodón y celulosa hidrolizada con HCl y H₂SO₄

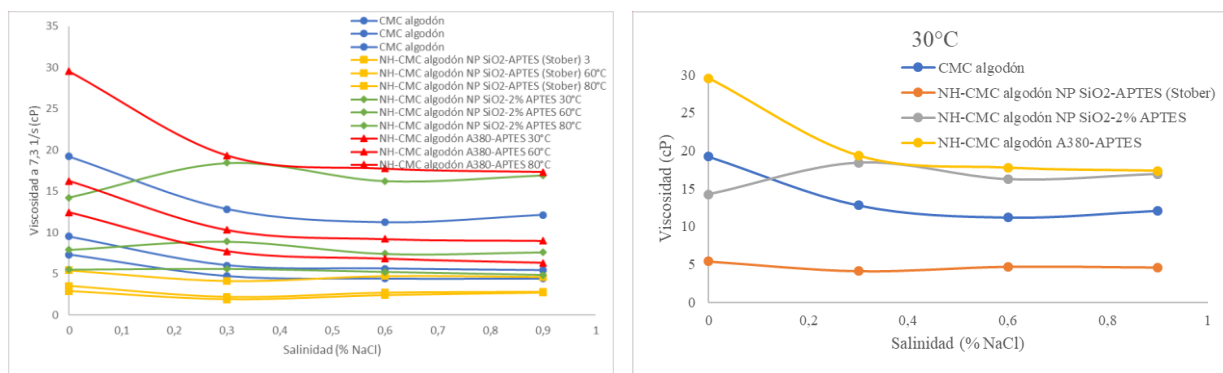


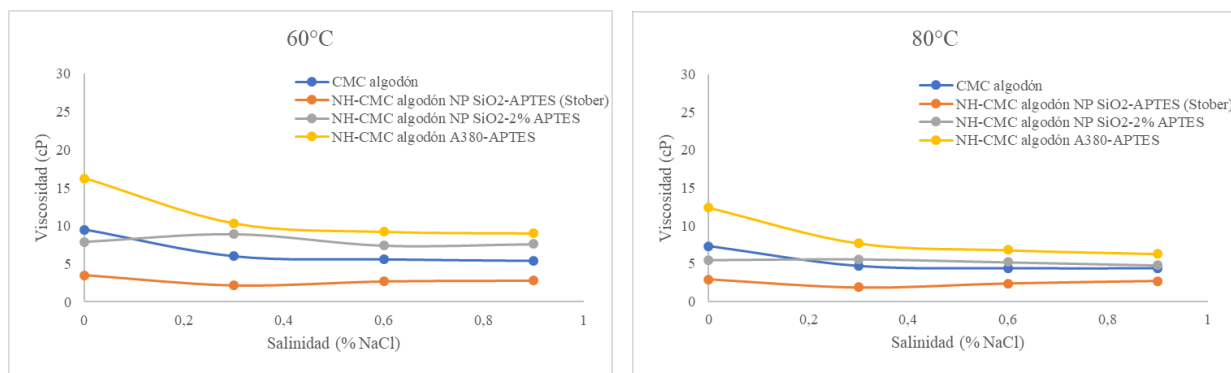
Por otra parte, la solución de CMC en presencia de una solución salina de NaCl, que presenta electrolitos de bajo peso molecular, introducen iones en la solución que afectan las propiedades físicas del polímero. En la figura 58, se ilustra la influencia de la concentración de sal

la viscosidad de las soluciones de CMC. Esto demuestra que el cloruro de sodio afecta la viscosidad de la solución del polímero disminuyéndolo, al aumentar su concentración. El efecto que se presenta en este caso es la protección electrostática de los grupos $-\text{COO}^-$ por parte de los iones de bajo peso molecular, de esta forma, las cadenas de CMC presentan una estructura contraída que reduce la viscosidad de la solución. Sin embargo, el cambio en la viscosidad es muy pequeño comparado a el cambio en la concentración de solución salina a 30, 60 y 80 °C, esto puede significar que la cantidad de sal en solución no fue suficiente como para que el ion evitara la expansión de la CMC y disminuyera la viscosidad significativamente. Además, la adición de cationes monovalentes para la formación de la sal de CMC tiene un pequeño efecto en la viscosidad de la solución, esto es causado por varios factores como: el pH de la solución, el elevado grado de sustitución, su uniformidad y el contacto de la sal con la CMC (Yang, 2007).

Figura 58.

Efecto de la salinidad en la viscosidad de las soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC- $n\text{SiO}_2$ del algodón a varias temperaturas (@ 7.3s^{-1})

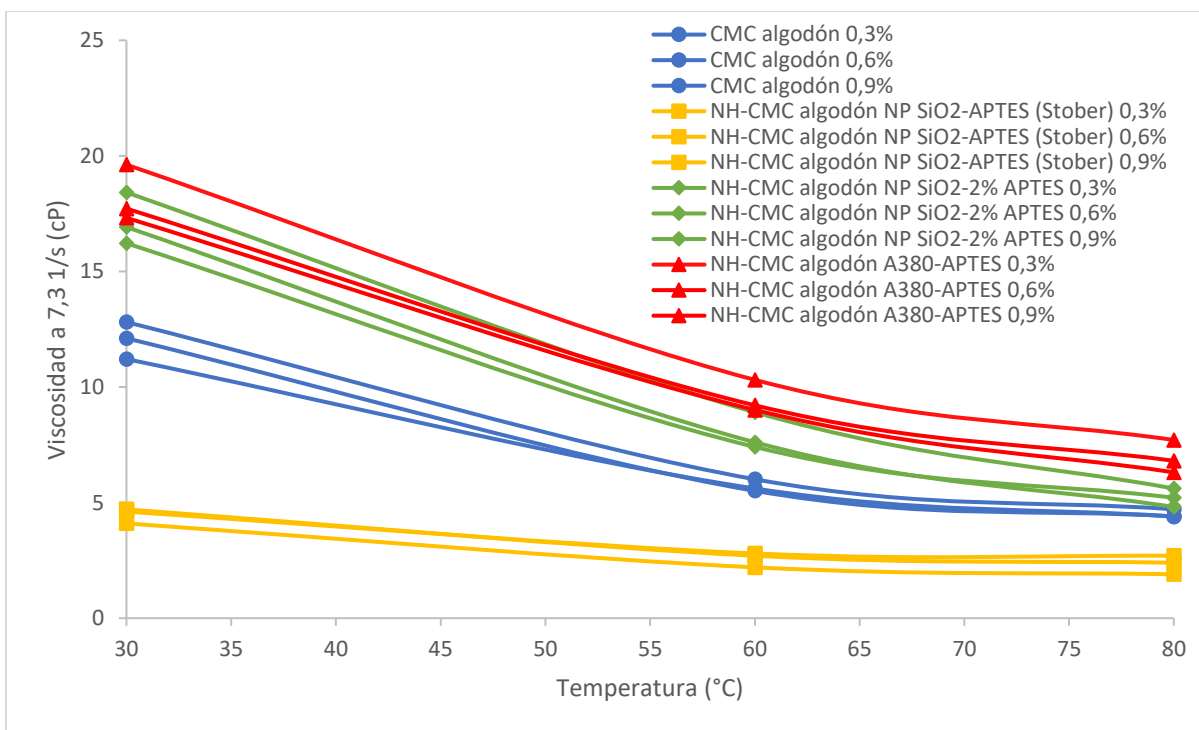




En cuanto a la evaluación de las curvas reológicas de la CMC y los nanohíbridos a partir de la celulosa de algodón bajo el efecto de la salinidad a diferentes temperaturas, se presenta en la figura 59. Este experimento se realizó con el fin de evaluar el impacto que tiene los compuestos sintetizados que contienen la $n\text{SiO}_2$ en el sistema polimérico y su resistencia a la degradación térmica, igualmente el efecto de la concentración salina en los NH-CMC- $n\text{SiO}_2$ sintetizados con las nanopartículas aminofuncionalizadas. Respecto a los nanohíbridos con $n\text{SiO}_2$ -2% APTES y A380-APTES, presentaron una mayor resistencia a la degradación del polímero que la CMC precursora. Este resultado indica una mayor presencia del enlace covalente en la formación de la amida para la A380-APTES, sin embargo, en el caso del NH-CMC- $n\text{SiO}_2$ -2% APTES no se observó la formación de este tipo de enlace mediante la técnica de XPS debido a la baja cantidad de aminas presente en la $n\text{SiO}_2$. Por lo anterior, la resistencia obtenida en las soluciones salinas deben ser producto de la formación de un nanofluido. Este concepto está relacionado a las interacciones electrostáticas presentes en la solución polimérica que son capaces de crear resistencia a los iones de NaCl en la solución.

Figura 59.

Efecto de la temperatura en la viscosidad sobre soluciones poliméricas de CMC y NH-CMC- $n\text{SiO}_2$ del algodón bajo el efecto de la salinidad a varias temperaturas



De acuerdo a los resultados anteriores, se resalta el potencial de las soluciones del NH-CMC A380-APTES debido a que este exhibió los mejores resultados para el aumento de la viscosidad, en comparación de los otros dos nanohíbridos análogos. En cuanto al nivel estructural, se confirmó la presencia del grupo amida introducido en la nanopartícula A380, las cuales se encargaron de proporcionar una mayor estabilidad al NH-CMC A380-APTES a elevadas temperaturas (80 °C) y altas concentraciones de salinidad (0.9 %p/p NaCl). Para esta solución, probablemente las fuerzas de cizallamiento produjeron un mayor contacto entre las cadenas moleculares del polímero con la nSiO₂, formando agregados de mayor tamaño y generando como resultado, una mayor viscosidad que sus análogos sintetizados. Esto se traduce a que la saturación de la CMC por la nSiO₂ A380 posee las condiciones óptimas para mejorar significativamente la reología del NH-CMC A380-APTES, por lo tanto, la A380 eleva su sensibilidad a la temperatura reforzando la estabilidad de la estructura, el movimiento térmico de las moléculas y retrasando el rompimiento de enlaces de hidrógeno. De igual forma, esta nSiO₂ en presencia de soluciones

salinas, tiene un mejor efecto de protección electrostática de los contraiones sobre la repulsión molecular de la CMC, evitando la deformación de la estructura causada por la alta salinidad.

Gracias al buen desempeño viscoso de la solución polimérica del NH-CMC A380-APTES, se probó su tendencia a formar geles poliméricos rígidos mediante la prueba de Syndank, descrito anteriormente.

8.6 Hidrogeles

Las pruebas de Syndank se realizaron con el fin de generar geles empleando un reticulante, como el acetato de cromo, con el objetivo de observar cualitativamente el tiempo en que se forma a temperatura ambiente y a 60 °C. Esta prueba se basa en la formación de un sistema polimérico gelificante que permite el control del perfil de permeabilidad anisotrópico en yacimientos de crudo heterogéneo, ya que, en estos casos la recuperación de crudo tiende a ser baja por la eficiencia de barrido. La formación de estos geles in situ permite taponar los caminos de alta permeabilidad, permitiendo así, que el fluido de inyección pase a través de zonas con baja permeabilidad evitando la canalización y avance repentino de los fluidos inyectados en el pozo de producción. Es por esta razón que se estudiaron diferentes hidrogeles con un sistema polimérico de CMC y NH-CMC A380-APTES debido a que este nanohíbrido presentó mejores resultados en las pruebas de viscosidad.

En la tabla 11, se observa el tiempo de formación del hidrogel de CMC/Cr⁺³, el cual fue determinado a través de la prueba de Syndank. Estos resultados exhiben que el tiempo de gelificación para el hidrogel que contiene la mayor concentración tanto de polímero como de reticulante comenzó a las 120 h, en donde se obtiene un gran cambio en el flujo del fluido, ya que, en este punto, al invertir el tubo, la burbuja difícilmente se aleja de la base del recipiente. Así mismo, se puede observar que el tiempo de gelificación disminuye a medida que se incrementa la

concentración de polímero/reticulante. En este caso, las soluciones con las mayores relaciones de concentración (0.8:0.04 y 1:0.05), mostraron gelificación en los tiempos estudiados a 120 h y 360 h. Esta observación indica que tanto el reticulante como el polímero actúan como retardantes en la formación del hidrogel.

Tabla 11.

Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de CMC de algodón a temperatura ambiente

[Polímero] (%)	[Cr ⁺³] (%)	Resistencia del gel (h)																
		0.5	1	1.5	2	2.5	4	6	12	18	24	48	72	120	240	360	480	720
0.2	0.01	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.4	0.02	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.6	0.03	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	4 ^s
0.8	0.04	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	9 ^g	10 ^e	10 ^e
1	0.05	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	8 ^g	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e

De la misma manera, el cambio en la temperatura afecta notablemente la velocidad en que se genera el hidrogel con un alto grado de gelificación. En la tabla 12, se muestran los resultados para la CMC algodón manteniendo las mismas concentraciones y la relación de CMC/Cr⁺³ a una temperatura de 60°C (simulando la temperatura promedio de un yacimiento), en este caso, se puede notar que la solución de mayor concentración comenzó a gelificarse después de 3h iniciada la prueba y tan solo a 2 horas después se obtuvo un hidrogel difícilmente deformable, indicando la dependencia del tiempo de gelificación de las concentraciones del hidrogel expuesta a esta temperatura. Adicionalmente, el hidrogel de mayor concentración mostró el fenómeno de sinéresis después de 10 días (240 h), gracias al exceso de reticulante en el polímero; esto se demostró

mediante el colapso de la red del gel, en el cual, el sistema perdió adhesión acompañado con la expulsión de agua de su estructura de gel.

Tabla 12.

Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de CMC algodón a 60°C

[Polímero] (%)	[Cr ⁺³] (%)	Resistencia del gel (h)																
		0.5	1	1.5	2	2.5	4	6	12	18	24	48	72	120	240	360	480	720
0.2	0.01	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.4	0.02	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.6	0.03	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.8	0.04	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
1	0.05	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	3 ^s	9 ^e	9 ^e	9 ^e	9 ^e	9 ^e	10 ^e	10 ^e		Sinéresis		

Al igual que los hidrogeles formados con acetato de cromo (III) y CMC, el nanohíbrido presentó un menor tiempo de gelificación a medida que se fue incrementando la concentración de nanohíbrido/acetato de cromo en las soluciones, como se observa en la tabla 13. Esta variación se notó mayormente a las 120 horas con la solución de mayor concentración (1:0.05 %p/p), donde el gel presentó una mayor resistencia a la deformación de su superficie. Adicionalmente, este mismo comportamiento se presentó en la solución de 0.6:0.03 % de nanohíbrido/Cr⁺³ luego de 360 horas, caso que no ocurrió con esta misma relación con la CMC/Cr⁺³. De manera similar a los resultados previamente discutidos (Tabla 11), se evidencia que las soluciones de nanohíbrido son igualmente capaces de gelificar, pero en menor tiempo que los geles de CMC, esto es más significativo a concentraciones de 0.6, 0.8 y 1 %p/p de nanohíbrido.

Tabla 13.

Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de NH-CMC A380-APTES a temperatura ambiente.

[Polímero] (%)	[Cr ⁺³] (%)	Resistencia del gel (h)																
		0.5	1	1.5	2	2.5	4	6	12	18	24	48	72	120	240	360	480	720
0.2	0.01	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.4	0.02	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.6	0.03	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	9 ^g	10 ^e	10 ⁿ
0.8	0.04	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	3 ⁿ	9 ⁿ	10 ^e	10 ^e	10 ⁿ
1	0.05	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	3 ^e	3 ^e	3 ^e	9 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ⁿ

La dependencia del tiempo de gelificación de los hidrogeles con respecto a la temperatura se observa en la tabla 14, en donde se evaluó la capacidad gelificante del nanohíbrido (NH-CMC A380-APTES) a 60 °C. En este caso, la formación de gel para la solución de mayor concentración (nanohíbrido/Cr⁺³) ocurrió a tan solo 4 horas después de su preparación, donde se presentó una solución en la cual la burbuja difícilmente se alejaba del fondo. Estos datos, comparados a la prueba anterior a temperatura ambiente (Tabla 13), muestran una gran disminución en el tiempo de gelificación (116 horas de diferencia). Este aumento en la velocidad de la formación del hidrogel indica una mayor reticulación por parte de los cationes Cr⁺³ a los sitios aniónicos del nanohíbrido NH-CMC A380-APTES. Cabe resaltar que existe una concentración mínima de nanohíbrido (0.8 %p/p) para generar el sistema de gelificación, el cual, mantiene la relación de 20:1 de nanohíbrido/reticulante sin presentar el fenómeno de sinéresis (Singh, 2015).

Tabla 14.

Matrix de diseño experimental y resultados de los hidrogeles de NH-CMC A380-APTES a 60 °C

[Polímero] (%)	[Cr ⁺³] (%)	Resistencia del gel (h)																
		0.5	1	1.5	2	2.5	4	6	12	18	24	48	72	120	240	360	480	720
0.2	0.01	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.4	0.02	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.6	0.03	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ
0.8	0.04	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	3 ^s	3 ^s	9 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ⁿ
1	0.05	1 ⁿ	1 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	2 ⁿ	8 ^g	9 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ^e	10 ⁿ

A partir de los resultados discutidos anteriormente, es posible proponer al nanohíbrido NH-CMC A380-APTES como un biopolímero modificado con nanopartículas para la formación de “*bulk gel*” cuando interaccione con sales de Cr⁺³, los cuales, podrían ser implementados en pozos piloto cuya temperatura estén cercana a 60 °C (140 °F). Las concentraciones que presentaron un desempeño óptimo de gelificación fue cuando se emplearon soluciones de nanohíbrido 0.8 y 1 %p/p y una relación 20:1 con respecto a la sal de Cr⁺³. Dichas soluciones presentaron un tiempo adecuado de gelificación. Lo anterior, podría significar en la práctica una mejor canalización del fluido de inyección, lo que finalmente, en proceso de inyección, puede significar que el agua contacte con zonas no barridas propiciando una mejor extracción del yacimiento, obteniendo menor producción de agua y mayor producción de petróleo en superficie (García, 2022).

9 CONCLUSIONES

En conclusión, en este proyecto de investigación, se llevó a cabo la síntesis de CMC utilizando como precursor la celulosa extraída de linteres de algodón, mediante una doble reacción de eterificación. A partir de esto, se estableció como variable la concentración de NaOH, lográndose alcanzar un grado de sustitución óptimo de 0.95 para una concentración del 40 %p/p (NaOH), cuyo resultado fue favorable para la posterior síntesis de nanohíbridos y sus respectivas pruebas reológicas.

Adicionalmente, se realizó exitosamente la síntesis de nanohíbridos basados en nanopartículas de sílice, a partir de CMC previamente obtenida y nSiO₂-APTES de diferentes orígenes, materiales que fueron debidamente caracterizado mediante técnicas espectroscópicas convencionales (IR, XPS, EDS, SEM, DLS, PZ y DRX) y pruebas termoquímicas (TGA y DSC).

Mediante el uso de las técnicas de IR (1730 cm⁻¹ N-C=O), XPS (399.22 eV) y EDS (7.64 % Si), se demostró la presencia de la unión covalente de tipo amida entre las nanopartículas aminofuncionalizadas (nSiO₂-APTES) con el material polimérico. Así mismo, a partir del análisis de la superficie de los materiales por SEM, se observó un cambio morfológico significativo con una mayor fragmentación, acompañado por una mayor rugosidad.

Adicionalmente, se evidenció la presencia de partículas semiesféricas encapsuladas de forma aleatoria y dispersa a lo largo de la superficie fibrilar del polímero. Por otro lado, mediante las técnicas de DLS, PZ y DRX se determinó que el material presenta un porcentaje de cristalinidad de 26.6 %, con un tamaño de partícula de 5560 nm, junto con una estabilidad en suspensión de -59.2 mV.

Se determinó mediante TGA y DSC que el nanohíbrido sintetizado exhibe una mayor estabilidad térmica (283 °C), comparado con el polimérico precursor (280 °C) lo cual lo convierte

en un material promisorio para aplicaciones donde el biopolímero deba estar expuesto a altas temperaturas de trabajo.

El nanohíbrido NH-CMC A380-APTES demostró propiedades sobresalientes con respecto a las pruebas de viscosidad y resistencia a soluciones salinas, en comparación a los demás materiales análogos sintetizados. De igual manera, para los ensayos de formación de geles, se obtuvieron resultados positivos, ya que la concentración mínima para formar hidrogeles fue de 0.8 %, manteniendo la relación ideal 20:1 entre nanohíbrido/ Cr^{+3} .

Por último, teniendo en cuenta los resultados anteriores, el nanohíbrido NH-CMC A380-APTES es un material promisorio para su uso en EOR, debido a que las pruebas de viscosidad y de hidrogel demuestran resultados prometedores gracias a su buen comportamiento reológico en condiciones de alta temperatura y salinidad, en comparación a la CMC precursora. Además, por ser un material de origen biopolimérico podría ser un nanohíbrido con mayor biodegradabilidad que los HPAM, el cual, es actualmente el polímero de mayor aplicabilidad en EOR.

10 BIBLIOGRAFÍA

- Agi, A. J. (2018). Natural polymer flow behaviour in porous media for enhanced oil recovery applications: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8(4), 1349-1362.
- Alagorni, A. H. (2015). An overview of oil production stages: enhanced oil recovery techniques and nitrogen injection. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(9), 693-701.
- ASTM, A. s. (2015). *D1439-15 Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose*. West Conshohocken, PA.
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not? *Journal of controlled release*, 351, 235-337.
- Bila, A. L. (2020). Experimental investigation of surface-functionalised silica nanoparticles for enhanced oil recovery.
- Bochek, A. M. (2003). Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents. *Russian journal of applied chemistry*, 76(11), 1711-1719.
- Campaña Perilla, A. L. (2019). Functionalization and evaluation of organic and inorganic adsorbents for the removal of cadmium in wastewaters. (*Master's thesis, Uniandes*).
- Castro-García, R. H.-G.-A.-P. (2020). Heavy Oil and high-temperature polymer EOR applications. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 10(2), 73-83.
- Castro-Garcia, R. H.-T.-D.-P.-G.-V.-R. (2016). Polymer flooding to improve volumetric sweep efficiency in waterflooding processes. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(3), 71-90.

- Chen, Q. W. (2016). Preparation and application of modified carboxymethyl cellulose Si/polyacrylate protective coating material for paper relics. *Chemical Papers*, 70(7), 946-959.
- Chen, S. H. (2009). Sol–Gel Synthesis and Microstructure Analysis of Amino-Modified Hybrid Silica Nanoparticles from Aminopropyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 2074-2082.
- Clinckspoor, K. J.-F.-Z.-L.-M. (2021). BULK RHEOLOGY CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMER SOLUTIONS AND DISCUSSIONS OF THEIR POTENTIAL FOR ENHANCE. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 11(1), 123-135.
- Donaldson, E. C. (2013). *Wettability*. Elsevier.
- Dong, Y. Y. (2014). Wood/polymer nanocomposites prepared by impregnation with furfuryl alcohol and nano-SiO₂. *BioResources*, 9(4), 6028-6040.
- Druetta, P. &. (2019). Polymer and nanoparticles flooding as a new method for Enhanced Oil Recovery. *Journal of petroleum science and engineering*, 177, 479-495.
- El-Sayed, S. M. (2011). DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. *Physica B: Condensed Matter*, 406(21), 4068-4076.
- Emregül, E. S. (1996). Effect of chromium salts on invertase immobilization onto carboxymethyl-cellulose-gelatine carrier system. *Biomaterials*, 17(14), 1423-1427.
- Engineering, S. (2021, Enero 10). *Primary recovery*. Retrieved from <https://sonnek.com/en/systems/modular-plants-for-eor-enhanced-oil-recovery/phases-of-oil-production/primary-recovery/>
- Fairley, N. F.-P.-D. (2021). Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science Advances*, 5, 100-112.

- Fombuena Borrás, V. F. (2016). *Caracterización de materiales poliméricos*. Editorial Universitat Politècnica de València.
- Franco, C. A. (2017). Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, 39-55.
- Gao, C. (2013). Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide under shearing and heat. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 203-206.
- García, R. H. (2022). TECNOLOGÍAS DE INYECCIÓN DE POLÍMERO HPAM: REVIEW COLOMBIA.
- Garcia-Ochoa, F. S. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 18(7), 549-579.
- Gautam, S. P. (2010). A review on systematic study of cellulose. *Journal of Applied and Natural Science*, 2(2), 330-343.
- Gbadamosi, A. J. (2019). *Nanotechnology Application in Chemical Enhanced Oil Recovery: Current Opinion and Recent Advances*. In *Enhanced Oil Recovery Processes-New Technologies*. IntechOpen.
- Haider, S. K. (2016). Natural polymers supported copper nanoparticles for pollutants degradation. *Applied Surface Science*, 387, 1154-1161.
- Haleem, N. A. (2014). Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry. *Carbohydrate polymers*, 113, 249-255.
- Hamidi, M. A. (2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 60(15), 1638-1649.

- Hirata, T. &. (1991). DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants. *Thermochimica acta*, 193, 99-106.
- Jeddi, M. K. (2019). Magnetic nano carboxymethyl cellulose-alginate/chitosan hydrogel beads as biodegradable devices for controlled drug delivery. *International journal of biological macromolecules*, 135, 829-838.
- Jensen, T. K. (2018). Chemical EOR under harsh conditions: Scleroglucan as a viable commercial solution. *In SPE Improved Oil Recovery Conference. OnePetro*.
- Kennedy, J. R. (2015). Rheology of dispersions of xanthan gum, locust bean gum and mixed biopolymer gel with silicon dioxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 347-353.
- Khaled, B. &. (2012). Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. *International Journal of Physical Sciences*, 7(11), 1790-1798.
- Klemm, D. K. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 5438-5466.
- Krishnamachari, P. H. (2011). Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. *Micron*, 42(8), 751-761.
- Liu, R. P. (2017). Synthesis and characterization of core-shell associative polymer that prepared by oilfield formation water for chemical flooding. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 46, 80-90.
- Llinàs, M. C.-G. (2014). Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *Afinidad*, 71(565).

- Lopez, C. G. (2018). Electrostatic and hydrophobic interactions in NaCMC aqueous solutions: Effect of degree of substitution. *Macromolecules*, 51(8), 3165-3175.
- Makhlouf, A. S. (2018). *Fundamentals of nanoparticles: classifications, synthesis methods, properties and characterization*. William Andrew.
- Maya Toro, M. N. (2014). *ANALISIS DE LOS MECANISMOS DE FUNCIONAMIENTO DE LOS GELES POLIMERICOS EN PROCESOS DE INYECCION DE AGUA*. UIS.
- McMullen, R. L. (2022). Physicochemical Properties of Cellulose Ethers. *Cosmetics*, 9(3), 52.
- Metgroup. (2021, January 18). *When will fossil fuels run out?* Retrieved from <https://group.met.com/en/mind-the-fyouture/mindthefyouture/when-will-fossil-fuels-run-out#:~:text=Conclusion%3A%20how%20long%20will%20fossil,coal%20up%20to%20114%20years.>
- Mishra, M. (2018). *Encyclopedia of Polymer Applications* (Vol. III). CRC press.
- N. W.S.M. Werner, W. S. (2022). Database for the Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis, Version 1.2. *National Institute of Standards and Technology*.
doi:10.18434/T4T88K
- NOOR, S. L. (2011). Two-Step Synthesis and Characterization of Carboxymethylcellulose from Rayon Grade Wood Pulp and Cotton Linter. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 29(6), 143.
- Noreen, A. Z. (2020). A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 289-303.
- Obuebite, A. A. (2018). Effect of salinity and divalent ions on local bio polymers. *In SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.

- Olaru, N. O. (1998). Carboxymethylcellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(3), 481-486.
- OPEP. (2020). *OPEC Annual Statistical Bulletin*. Head, Public Relations and Information Department.
- Patel, K. R. (2011). The power series solution of fingering phenomenon arising in fluid flow through homogeneous porous media. *International Journal on Applications and Applied Mathematics*, 6(2), 497-509.
- Phanthong, P. R. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43.
- Pu, W. S. (2018). A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 1-11.
- Quadri, S. M. (2015). Screening of polymers for EOR in high temperature, high salinity and carbonate reservoir conditions. *In International petroleum technology conference. OnePetro*.
- Rahman, I. A. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*.
- Rellegadla, S. P. (2017). Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. *Applied microbiology and biotechnology*, 101(11), 4387-4402.
- Riswati, S. S. (2021). Current development of cellulose-based biopolymer as an agent for enhancing oil recovery. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 802(1), 012023.

- Rozenberga, L. V. (2016). Preparation of nanocellulose using ammonium persulfate and method's comparison with other techniques. *In Key Engineering Materials*, 674, 21-25.
- Ruiz Villamizar, L. F. (2021, Junio 2). Colombia tiene reservas de crudo por 6,3 años; Santander aporta el 8,6%. *Vanguardia*.
- Ruiz-Cañas, M. C. (2020). Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified Stöber method. *Molecules*, 25(12), 2868.
- Ruiz-Cañas, M. C. (2020). New Nanohybrid Based on Hydrolyzed Polyacrylamide and Silica Nanoparticles: Morphological, Structural and Thermal Properties. *Polymers*, 12(5), 1152.
- Ruiz-Cañas, M. C.-P.-G.-B. (2020). Use of nanoparticles to improve thermochemical resistance of synthetic polymer to enhanced oil recovery applications: A review. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 10(2), 85-97.
- Salas Barzola, X. Z. (2019). *Carboximetilcelulosa (CMC) Alta y Baja Viscosidad: Análisis de curvas de flujo e implementación del Modelo Reológico de Potencia*. Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable.
- Salehi, A. (2013, Diciembre 11). *CO2 Injection for Enhanced Oil Recovery*. Retrieved from <http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/salehi2/>
- Scott, A. J.-Z. (2020). Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery. *Processes*, 8(3), 361.
- Selley, R. C. (2014). *Elements of petroleum geology*. Academic Press.
- Shagiakhmetov, A. &. (2017). The development of a water proofing polymeric composition based on carboxymethylcellulose for carbonate reservoirs. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(2), 273-276.

- Shah, D. O. (1977). *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*. Elsevier.
- Shao, D. G. (2022). Construction of a dual-responsive dual-drug delivery platform based on the hybrids of mesoporous silica, sodium hyaluronate, chitosan and oxidized sodium carboxymethyl cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 202, 37-45.
- Sharma, M. &. (2007). Breakdown of Stokes-Einstein relationship: Role of interactions in the size dependence of self-diffusivity. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(27), 7928-7928.
- Silva, C. V. (2015). Síntesis de nanopartículas de SiO₂ como potenciales vehículos para administración de fármacos. *Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*.
- Singh, R. K. (2015). Study of the gelation and rheological behavior of carboxymethyl cellulose-polyacrylamide graft copolymer hydrogel. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(6), 877-884.
- Sorbie, K. S. (1991). *Polymer-improved oil recovery*. 115 Glasgow. Scotland: Blackie & Son.
- Speight, J. G. (2016). Introduction to enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. *Gulf Professional Publishing*.
- Sungur, S. E. (1992). Immobilization of urease into carboxymethylcellulose-gelatine system. *Macromolecular Reports*, 29(S3), 251-265.
- Sveistrup, M. v. (2016). Viability of biopolymers for enhanced oil recovery. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(8), 1160-1169.
- Sydansk, R. D. (2000). More than 12 years' experience with a successful conformance-control polymer-gel technology. *SPE production & facilities*, 15(4), 270-278.

- Talavera-Pech, W. A.-R.-O.-N.-F.-O. (2016). Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3), 697-708.
- Valeur, E. &. (2009). Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. *Chemical Society Reviews*, 38(2), 606-631.
- Van Blaaderen, A. V. (1992). Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism. *Journal of colloid and interface science*, 154(2), 481-501.
- Wüstenberg, T. (2014). *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Xiong, B. L. (2018). Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. *NPJ Clean Water*, 1(1), 1-9.
- Yang, X. H. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14(5), 409-417.
- Yulina, R. G. (2020). Preparation of Microcrystalline Cellulose from Cotton Yarn Spinning Mills Wastes: Effect of Pretreatment and Hydrolysis Reaction Condition on the Product Characteristics. In *E3S Web of Conferences*, 148, 02004.
- Zerkalov, G. (2015, Noviembre 27). *Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery*. Retrieved from <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph240/zerkalov1/>
- Zitha, P. F. (2011). Increasing hydrocarbon recovery factors. *Society of Petroleum Engineers*, 1-9.