

Resonancia magnética nuclear

**Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas
utilizando resonancia magnética nuclear**

Humberto José Martínez Jiménez

Pedro Luis Aguillón Ballesteros

Trabajo de Grado para Optar por el Título de Ingeniero de Petróleos

Directora

Astrid Xiomara Rodríguez Castelblanco M. Sc.

Co-Directores

Daniel Ricardo Molina Velasco Ph.D.

María paula Espinosa Quintero Ing.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2017

Dedicatoria

A Dios, por permitirme la oportunidad de vivir y crecer como persona, de llenarme de fortaleza para superar los obstáculos que se le antojan a la vida.

A mis padres, por jugársela conmigo y confiar en mí, aun sabiendo que Dios no me doto de una gran inteligencia; pero si de una gran persistencia que me ha llevado a cumplir esta meta. Por estar siempre a mi lado y a apoyarme cuando más los necesitaba.

A esa persona especial que llego a mi vida, sin tenerlo planeado. Que a pesar que mis virtudes no son más grandes que mis defectos, siempre permanece a mi lado, con su compañía incondicional me ayudo a salir adelante.

Al grupo de recobro mejorado, quienes siempre están parar sacar lo mejor de cada uno de sus integrantes, incluyéndome a mí por supuesto. Quien tuvo el placer de ser guiado por dos personas excepcionalmente maravillosas: Astrid Xiomara y María Paula.

A mis amigos, que siempre estuvieron acompañándome a lo largo de la carrea, corrigiéndome y soportándome por mi especial capacidad para llevar la contraria a todos.

Por último, a la vida, por permitirme estar rodeado de personas con grandes capacidades e inteligencia y de quienes aprendo todos los días.

Muchas gracias...

Humberto José Martínez Jiménez

Dedicatoria

A Dios,

*A mi Madre y Padre, el soporte de mi vida,
Su amor incondicional es evidente cada minuto, y con seguridad sé que siempre así
será.*

*A mis hermanos, compañeros en esta travesía,
Sus consejos calan en mi ser y han sido necesarios para cumplir este logro.*

*A mis 4 hermosas sobrinas, SUSAN, SARA, MARGIE y LUISA,
Ellas son mi mayor alegría y motivación, mi estabilidad emocional.*

Espero vengan muchas más...

A mi tía Lina, por brindarme un hogar y facilidades económicas.

A mi primo JHAMDARVY.

A mi amigo Humberto, 7 años contando con una compañía inigualable.

A Maria Paula y Xiomara, la mejor guía y ejemplo a seguir.

A mis amigos y compañeros de carrera.

Pedro Luis Aguillón Ballesteros

Agradecimientos

Al profesor Samuel y la profesora Xiomara, por darnos la oportunidad de pertenecer al grupo de recobro mejorado y a todos sus integrantes por acogernos como uno más de su gran familia.

Al profesor Daniel Molina, Mari y Guillermo por guiarnos durante todo el desarrollo de nuestro trabajo de grado y permitirnos un poco de su valioso tiempo.

Al instituto colombiano del petróleo por disponer de sus profesionales y equipos de laboratorio.

A la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Petróleos.

A todas las personas que de algún modo estuvieron involucradas con la realización de este proyecto.

Tabla de contenido

Introducción	21
1. Generalidades de la inyección de polímero	24
1.1 Estructura de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)	26
1.2 Conformación molecular de HPAM en solución acuosa	27
1.3 Peso molecular y distribución de peso molecular de la HPAM	28
1.4 Estabilidad del polímero	30
1.4.1. Degradación química	31
1.4.2. Degradación mecánica	31
1.4.3. Degradación biológica	32
1.5 Retención del polímero en medio poroso	32
2. Antecedentes de la investigación	34
2.1 Porcentaje de Humedad	34
2.1.1 Diferencia de pesos	35
2.1.2 Liofilización	35
2.1.3 Método estándar ASTM D 2974-87.	36
2.2 Grado de hidrólisis	37
2.2.1 Titulación conductimétrica.	37
2.2.2 Contenido de nitrógeno	37
2.2.3 Titulación potenciométrica	38
2.2.4 Espectroscopia infrarroja.	39
2.2.5 Espectroscopia ultravioleta	40
2.2.6 Espectroscopia magnética nuclear por Carbono-13	40
2.2.7 Análisis termo gravimétrico.	42
3. Caracterización convencional de HPAM	43
3.1 Porcentaje de humedad	44

Resonancia magnética nuclear

3.1.1	Experimento	44
3.1.2	Resultados	47
3.2	Grado de hidrólisis	47
3.2.1	Preparación de soluciones madre (5000 ppm).	48
3.2.2	Preparación de soluciones diluidas para medición de porcentaje de hidrólisis	51
3.2.4	Resultados	55
3.3	Caracterización estructural	58
3.3.1	Principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarrojo (IR)	58
3.3.2	Experimento	59
3.3.3	Resultados	61
4.	Principios básicos de medición de la resonancia magnética nuclear	64
4.1	Generalidades	65
4.2	Tiempos de relajación	68
4.2.1	Tiempo de relajación transversal o spin-spin (T_2)	68
4.2.2	Tiempo de relajación longitudinal o spin-red (T_1)	71
4.3	Mecanismos de relajación RMN para fluidos en un medio poroso	73
5.	Determinación del porcentaje de humedad en HPAM utilizando RMN de bajo campo	75
5.1	Condiciones previas	75
5.1.1	Equipo	76
5.2	Calibración del equipo RMN	89
5.2.1	Curvas de calibración para el agua	89
5.3	Metodología para la determinación del contenido de agua en HPAM mediante RMN	96
5.3.1	Equipos	96
5.3.2	Insumos	96
5.3.3	Procedimiento	96
5.4	Resultados	98
5.5	Análisis complementario para la validación de resultados RMN	100
5.5.1	Monitoreo de pérdida de peso y contenido de humedad	100
5.6	Resultados	101
6.	Determinación del grado de hidrólisis utilizando RMN de alto campo	107
6.1	Análisis cuantitativo por carbono 13	107
6.2	Condiciones previas	109
6.2.1	Preparación de muestras	109
6.2.2	Equipo e interfaz	111
6.3	Metodología para la determinación del grado de hidrólisis en HPAM mediante RMN	113

Resonancia magnética nuclear

6.3.1	Equipo	114
6.3.2	Insumos	114
6.3.3	Procedimiento	114
6.4	Resultados	115
6.3.4	Análisis estructural mediante la asignación de picos	116
7	Discusión y Análisis de resultados	125
7.1	Porcentaje de Humedad	125
7.2	Grado de hidrólisis	127
7.3	Identificación Estructural	128
8	Conclusiones	129
9	Recomendaciones	131
	Referencias bibliográficas	132
	Apéndices	136

Lista de figuras

Figura 1. Descripción de la inyección de polímero	25
Figura 2. Esquema de baches de inyección	25
Figura 3. Estructura principal de la cadena de poliacrilamida (PAM) y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)	26
Figura 4. Grado de hidrólisis en función del tiempo para una PAM inicialmente sin hidrolizar. (1000 ppm PAM; 5% solución salina)	27
Figura 5. Esquema del efecto de las fuerzas iónicas en la conformación de poli electrolitos flexibles como HPAM.	28
Figura 6. Distribución de pesos moleculares normalizada de una muestra de HPAM usando LALLS y sedimentación de bandas.	29
Figura 7. Distribución de pesos moleculares normalizada de una muestra de HPAM usando un método de ultra centrifugación	30
Figura 8. Mecanismos de retención del polímero en el medio poroso	33
Figura 9. Grupos amida e imida	¡Error! Marcador no definido.
Figura 10. Ácido carboxílico y Carboxilato de sodio	37
Figura 11. Esquema para caracterización convencional de HPAM	43
Figura 12. Muestras comerciales de poliacrilamida parcialmente hidrolizada	45
Figura 13. Polímero comercial pesado en balanza digital.	45
Figura 14. Horno	46
Figura 15. Polímero comercial en el desecador	46
Figura 16. Agitador mecánico	50
Figura 17. Proceso de hidratación de la solución polimérica con agitadores mecánicos	51
Figura 18. Soluciones madre almacenadas	51
Figura 19. Agitador magnético y solución diluida	53
Figura 20. pHmetro, dosificador de reactivos y solución diluida sobre plancha magnética	54
Figura 21. Equipo utilizado para medición de grado de hidrólisis	54
Figura 22. Esquema de funcionamiento (IR)	58
Figura 23. Muestra de polímero después de secado por una hora en horno a 105°C	60
Figura 24. Mortero de ágata	60
Figura 25. Porta muestra de equipo IR	61
Figura 26. Estructura química de poliacrilamida parcialmente hidrolizada.	62
Figura 27. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3230	63

Resonancia magnética nuclear

Figura 28. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3430	63
Figura 29. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3630	64
Figura 30. Núcleo magnético precesando alrededor del campo magnético	66
Figura 31. Inclinación del núcleo magnético	67
Figura 32. Desfase de protones y medición de ecos	67
Figura 33. Relajación transversal en el plano XY	69
Figura 34. Secuencia de pulsos para producir eco spin	70
Figura 35. Esquema de reacción de la muestra al aplicar la técnica de secuencia de pulsos CPMG	70
Figura 36. Recuperación de polarización y Tiempo de relajación longitudinal	72
Figura 37. Secuencia de pulsos de recuperación de saturación	73
Figura 38. Esquema para la medición de humedad por RMN	75
Figura 39. Equipo RMN de bajo campo	76
Figura 40. Tubos RMN y adaptador	76
Figura 41. Amplitud vs tiempo de adquisición (ms) de FLOPAAM 3430	77
Figura 42. Ajuste a la curva de decaimiento (FID) de FLOPAAM 3430	78
Figura 43. FID a partir de secuencia One pulse.	79
Figura 44. Icono software minispec NF.	79
Figura 45. Ventana de inicio al software de resonancia para bajo campo.	80
Figura 46. Botón minispec applications para selección de aplicación en el programa	80
Figura 47. Ventana Select Minispec Application.	81
Figura 48 Ventana de Biblioteca de aplicaciones precargadas.	81
Figura 49. Barra de herramientas para duplicar aplicaciones	82
Figura 50 Ventana Guardar como nuevo destino de la aplicación duplicada	83
Figura 51. Dirección destino de aplicación duplicada.	83
Figura 52. Interfase software minispec para selección de parámetros de adquisición	84
Figura 53. Barra de herramientas para ingresar a la ventana de parámetros de adquisición.	84
Figura 54. Parámetros de adquisición secuencia de pulsos recuperación saturación	87
Figura 55. Parámetros aplicación pulso recuperación saturación	88
Figura 56. Valor de T_1 para el polímero medido por el equipo RMN de bajo campo	88
Figura 57. Curvas de amplitud vs Gain para diferentes valores de masa de agua	92
Figura 58. Curvas de calibración para el agua	94
Figura 59. Balanza con peso aproximado del polímero.	96
Figura 60. Ubicación del tubo RMN en el equipo.	97
Figura 61. Valor de amplitud inicial medida por el equipo RMN de bajo campo.	98
Figura 62. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3630	102
Figura 63. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 130	103
Figura 64. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3630	105
Figura 65. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3430	105
Figura 66. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3230	106
Figura 67 Formación de grupos imidas por calentamiento	107

Resonancia magnética nuclear

Figura 68. Dimensiones tubo RMN de alto campo	110
Figura 69. Efecto en el espectro del calentamiento previo a la medición	110
Figura 70. Espectrómetro BRUKER WH400	112
Figura 71. Secuencia utilizada en medición carbono 13	113
Figura 72. Espectro FLOPAAM 3330 obtenido mediante análisis carbono 13 en RMN	115
Figura 73. Principales grupos funcionales de la molécula de HPAM	116
Figura 74. Asignación de picos según los diferentes tipos de carbono presentes	117
Figura 75. Sección de espectro con los grupos carbonilo	118
Figura 76. Sección de espectro con los grupos metino	118
Figura 77. Estructura química Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada	119
Figura 78. Ubicación de triadas en espectro NMR	120
Figura 79. Zona de carbonilos con valores para cada pico asignado	121
Figura 80. Zona de metinos con valores para cada pico asignado	121

Lista de tablas

Tabla 1. Resumen de técnicas por C-13 (Taylor 1994)	41
Tabla 2. Fecha de adquisición de muestras comerciales poliacrilamida parcialmente hidrolizada	45
Tabla 3. Porcentaje de Humedad convencional en muestras de HPAM	47
Tabla 4. Valores de polímero y agua para preparación de soluciones madre	56
Tabla 5. Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3630	56
Tabla 6. Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3430	56
Tabla 7. Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3330	57
Tabla 8. Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3230	57
Tabla 9. Grado de Hidrólisis convencional para muestras de HPAM	58
Tabla 10. Frecuencia de vibración de enlaces	59
Tabla 11. Frecuencia de vibración de enlaces de grupos funcionales más comunes en la poliacrilamida parcialmente hidrolizada	62
Tabla 12. Parámetros de medición para agua libre	91
Tabla 13. Ecuaciones exponenciales para valores de masa constantes	93
Tabla 14. Valores de Índice de Amplitud para cada Gain	95
Tabla 15. Parámetros de medición para muestras poliméricas	97
Tabla 16. Valores registrados en la medición RMN de bajo campo	99
Tabla 17. Porcentaje de humedad determinado mediante RMN	99
Tabla 18. Muestras HPAM utilizadas en medición RMN de bajo campo a 60°C	101
Tabla 19. Muestras HPAM utilizadas en medición RMN de bajo campo a 100°C	104
Tabla 20. Propiedades de los núcleos más utilizados en estudios bilógicos	108
Tabla 21. Parámetros de adquisición 13C	112
Tabla 22. Parámetros de adquisición seleccionados a partir de la literatura	113
Tabla 23. Combinaciones de estructuras triadas	120
Tabla 24. Asignación de picos para el espectro de FLOPAAM 3330	123
Tabla 25. Asignación de picos para el espectro de FLOPAAM 3230	124
Tabla 26. Asignación de picos para el espectro de FLOPAAM 3430	124
Tabla 27. Determinación de grado de hidrólisis por carbonilos y metinos	125
Tabla 28. Comparación entre humedad convencional y humedad RMN	125
Tabla 29. Error relativo entre humedad convencional y humedad RMN	126
Tabla 30. Comparación entre titulación potenciométrica y Carbono 13	127

Resonancia magnética nuclear

Tabla 31. Comparación entre método convencional y RMN para la determinación del porcentaje de humedad en HPAM. 128

Tabla 32. Comparación entre método convencional y RMN para la determinación del grado de hidrólisis en HPAM. 128

Apéndice

PARTE A

Figuras

FIGURA A. 1 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3430 (60°C).....	136
FIGURA A. 2 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3330 (60°C).....	137
FIGURA A. 3 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3230 (60°C).....	137
FIGURA A. 4 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 7007 (60°C).....	138
FIGURA A. 5 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 150 (60°C).....	138

PARTE B

Figuras

FIGURA B. 1 Espectro completo para muestra de FLOPAAM 3430	139
FIGURA B. 2 Sección deconvolucionada de carbonilos en espectro FLOPAAM 3430	139
FIGURA B. 3 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3430	140
FIGURA B. 4 Espectro completo para muestra de FLOPAAM 3230	140
FIGURA B. 5 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3230	141
FIGURA B. 6 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3230	141

Lista de símbolos

U : Porcentaje de humedad de poliacrilamida

G : Peso de muestra de polímero seca

q : Peso de muestra de polímero antes del secado

W_i : Cantidad de solución madre (g)

C_i : Concentración de la solución madre (5000 ppm)

W_f : Cantidad de solución a preparar (g)

C_f : Concentración de la solución diluida (1000ppm)

V : volumen de NaOH gastado de pH 3,3 a 7,0

M : Humedad del polímero

f : Frecuencia de Larmor

B_0 : Campo Magnético externo

γ : Constantes giromagnética

T_1 : Tiempo de relajación longitudinal

Resonancia magnética nuclear

T_2 : Tiempo de relajación transversal

μ : Momento magnético

θ : Ángulo de inclinación (grados)

B_1 : Magnitud del campo oscilatorio

t : Tiempo de duración del pulso de radiofrecuencia

FID : Señal de decaimiento libre

τ : Tiempo entre ecos

t_e : Tiempo de espera entre ecos

μ_o : Magnetización final y máxima del campo magnético externo

P_1 y P_2 : Pulsos aplicados a diferentes tiempos

HI : Índice de Hidrogeno

IA : Índice de amplitud

FB : Fracción carbonos pertenecientes al grupo carboxilato de sodio

FA : Fracción de carbonos pertenecientes al grupo amida

$\%H_{Carbonilos}$: Porcentaje de hidrólisis determinada mediante FB y FA

B' : Fracción de metinos pertenecientes al grupo carboxilato de sodio

B : Fracción de metinos pertenecientes al grupo amida

$\%H_{Metinos}$: Porcentaje de hidrólisis determinada a partir de B' y B

RESUMEN

TÍTULO: METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE POLIACRILAMIDAS PARCIALMENTE HIDROLIZADAS UTILIZANDO RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR*

AUTORES: PEDRO LUIS AGUILLÓN BALLESTEROS & HUMBERTO JOSÉ MARTÍNEZ JÍMENEZ**.

PALABRAS CLAVE: poliacrilamida parcialmente hidrolizada, recobro mejorado, resonancia magnética nuclear, Índice de hidrogeno, ^{13}C cuantitativo, porcentaje de humedad, grado de hidrólisis.

DESCRIPCIÓN:

La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) ha sido el polímero comercial más implementado como agente de control de movilidad en aplicaciones EOR, su capacidad viscosificante y solubilidad son producto de una estructura química robusta y flexible, que le permite funcionar a condiciones de yacimiento. Por ende, una apropiada caracterización básica de sus propiedades debe garantizarse, ya que este será el principal criterio de selección para poder proyectar asignaciones específicas y educir los posibles resultados a los que se puede llegar con su uso.

En este trabajo se aplicaron metodologías de laboratorio convencionales para la caracterización básica de muestras de HPAM, con la determinación de porcentaje de humedad, grado de hidrólisis y grupos funcionales. También, se propone un nuevo enfoque, optando por la Resonancia Magnética Nuclear como una técnica practica y precisa, y procurar su uso oportuno en nuevas aplicaciones para el desarrollo de investigaciones en este tipo de sustancias.

De esta manera, la investigación incluye la descripción paso a paso del estudio realizado a 6 muestras de polímero, en la cual se especifican las metodologías propuestas para generar resultados de medición confiables y representativos, en procesos de relajación de tiempos T_1 y T_2 e Índice de Hidrógeno, con el fin de determinar la cantidad de agua libre presente en la muestra, y, en espectros de ^{13}C cuantitativo con el propósito de determinar la presencia de grupos funcionales, para finalmente por medio de tratamiento matemático conducir a la elucidación de la estructura de la molécula y el grado de hidrólisis respectivo.

En cada procedimiento se muestra en detalle el principio de funcionamiento del equipo utilizado, la sensibilización y selección de los parámetros y variables influyentes en la medición, la información recolectada, el procesamiento o cálculos realizados y la validación de los supuestos planteados.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de petróleos. Director: Astrid Xiomara Rodríguez Castelblanco, Magíster en ingeniería de hidrocarburos.

ABSTRACT**TITLE: METHODOLOGY FOR THE CHARACTERIZATION OF PARTIALLY HYDROLYZED POLYACRYLAMIDES BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE*****AUTORS: PEDRO LUIS AGUILLÓN BALLESTEROS & HUMBERTO JOSÉ MARTÍNEZ JÍMENEZ******KEYWORDS:** Partially Hydrolyzed Polyacrylamides, Enhanced Oil Recovery, Nuclear Magnetic Resonance, Hydrogen Index, ^{13}C NMR spectroscopy, moisture content, degree of hydrolysis.**DESCRIPTION:**

Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) has significant importance in the application as a mobility control fluid in polymer injection practices as an EOR Enhanced Oil Recovery method, therefore, an appropriate basic characterization of its properties must be guaranteed, since this will be the main criterion of selection to be able to project specific assignments and to deduce the possible results that can be reached with their use.

In this work, conventional laboratory methodologies were applied for the measurements of moisture content, degree of hydrolysis and functional groups in commercial samples of HPAM and an innovative approach was proposed, pretending to opt for Nuclear Magnetic Resonance as a reliable technique, and to seek its timely use in new applications for the development of researches in this type of substances.

In this way, the research includes the step-by-step description of the study carried out on 6 polymer samples, in which some methodologies were proposed to generate measurement results in relaxation processes T_1 and T_2 times and Hydrogen Index in order to determine the amount of free water present in the sample, and in ^{13}C NMR spectroscopy spectra for the purpose of determining quantitatively the presence of functional groups, finally, through a mathematical treatment lead to the elucidation of the functional groups present in the Molecule and the respective degree of hydrolysis.

Each methodology shows in detail the operating principle of the equipment used, the sensitization and selection of the influenced parameters and variables in the measurement process, the gathered information, the processing or calculations made and the validation of the assumptions.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de petróleo. Director: Astrid Xiomara Rodríguez Castelblanco, Magíster en ingeniería de hidrocarburos.

Introducción

Actualmente la inyección de agua es uno de los métodos de recuperación más utilizados en la industria. Aproximadamente la mitad de la producción mundial de hidrocarburos resulta de la implementación de este método (Buchgraber, Clemens, Castanier, & Kovsky, 2011); sin embargo, debido a que en la mayoría de los casos la viscosidad del crudo es mucho mayor que la del agua, la relación de movilidades no es favorable, y por consiguiente la cantidad de aceite residual en las zonas contactadas puede ser muy grande debido a la digitación viscosa, generando como resultado una baja eficiencia de barrido volumétrico. Esto se puede corregir con la adición de polímero poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) al agua de inyección.

Las HPAM han sido los polímeros más utilizados en la industria a lo largo de los años por sus numerosas ventajas técnicas y económicas en comparación con otro tipo de polímeros. Su alta capacidad viscosificante y su bajo costo, entre otras características, le han posicionado hoy como la mejor opción en un proceso de recuperación mejorada. La función principal de la solución polimérica es mejorar la relación de movilidad al aumentar la viscosidad de la solución que se inyecta al yacimiento, logrando así una mejora en las eficiencias de barrido areal y vertical, al contactar un mayor volumen poroso que almacene hidrocarburos.

Para garantizar el óptimo funcionamiento del polímero en un proceso de inyección, éste debe cumplir ciertos requerimientos cuando sea inyectado al yacimiento, es decir, debe mantener sus

Resonancia magnética nuclear

propiedades bajo las condiciones de presión, temperatura, y salinidad del agua de formación. De acuerdo a lo anterior, se realiza la caracterización del polímero a usar, la cual se realiza mediante métodos convencionales que pueden tardar varios días para la evaluación de sus propiedades, y tiene como desventaja de que no se puede observar directamente su estructura interna, lo que podría dificultar el entendimiento en la variación de sus características físicas y químicas; en este sentido se plantea el uso de técnicas no intrusivas y más especializadas en donde se pueda contemplar la estructura del polímero.

La Resonancia Magnética Nuclear es una técnica prometedora para la caracterización de los polímeros, está fundamentada en las propiedades magnéticas de los átomos, proporcionando la oportunidad única de poder observar la estructura química del polímero y brindando información detallada acerca de las propiedades e incluso con mayor precisión que las pruebas convencionales.

Con base a la gran ventaja de poder observar la estructura química del polímero, surge la idea de mejorar la precisión de la metodología de caracterización de esta sustancia de una forma más rápida y acertada, aprovechando los equipos de resonancia de alto campo para la elucidación de la estructura química y la resonancia de bajo campo para cuantificar la cantidad de agua intrínseca en las muestras poliméricas.

Este trabajo presenta los siguientes capítulos:

En el capítulo I se abordan las principales consideraciones y variables determinantes en el proceso de inyección de polímero como método de incremento en el factor de recobro para campos de petróleo.

Resonancia magnética nuclear

Previamente a realizar cualquier análisis es necesaria la revisión en literatura o el estado del arte con la información referente al tema de investigación, en el capítulo II se identifican aquellas metodologías ya empleadas en otros estudios como base referente de nuestro análisis.

El capítulo III está compuesto por la fundamentación teórica necesaria para la aplicación de procedimientos experimentales convencionales abarcando proposiciones de investigaciones previas que parten de principios físicos intrusivos. Se tratan aspectos prácticos a la hora de realizar los ensayos como lo son el acondicionamiento de los equipos y la preparación de la muestra.

Para abordar la parte más relevante de la investigación, en el capítulo IV se desglosa el marco teórico necesario para el entendimiento de la técnica no convencional a utilizar, partiendo de sus generalidades hasta especificar matemáticamente su fundamento.

En el capítulo V se presenta el planteamiento para el cálculo del porcentaje de humedad en muestras de HPAM utilizando el equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo, con sus principios físicos y de funcionamiento establecidos empíricamente en el laboratorio. Para el cálculo del grado de hidrólisis, en el capítulo VI se propone la metodología en la cual se hace indispensable el conocimiento del análisis ^{13}C cuantitativo en el equipo de resonancia de alto campo y cada precaución a lo largo del procedimiento.

Finalmente, en el capítulo VII se ofrece la discusión e interpretación de los resultados obtenidos durante la presente investigación.

1. Generalidades de la inyección de polímero

El proceso de inyección de polímeros consiste en añadir polímero al agua utilizada en métodos de inyección a diferentes concentraciones que están en el rango de 250-2000 ppm (Willhite & Green, 1998). Con la adición del polímero se obtiene una solución acuosa mucho más viscosa, que al ser inyectada mantiene un frente estable a medida que los fluidos avanzan en yacimiento.

Debido a las condiciones del agua de formación, el polímero utilizado para inyección puede ser afectado de forma negativa. Por este motivo, la solución polimérica frecuentemente es precedida por una solución de baja salinidad denominada pre flujo con el fin de preparar la zona, ajustando la salinidad y el pH de la formación, y de esta forma previniendo alteraciones en el polímero. Para disminuir el contraste de movilidad entre la solución polimérica y el agua detrás de ésta, la concentración del polímero es gradualmente reducida hasta el último bache, de tal forma que en la interface la diferencia de viscosidades no sea tan grande, consiguiendo adicionalmente una reducción de costos por disminución de químico requerido. El diagrama del proceso se puede observar en la figura 1.

En la figura 2 se esquematiza lo mencionado anteriormente para un caso particular; donde se puede apreciar que la concentración del polímero es reducida a medida que aumenta el volumen

Resonancia magnética nuclear

de solución polimérica inyectada, con el fin de disminuir la diferencia de movilidad entre la solución polimérica y el agua fresca inyectada detrás.

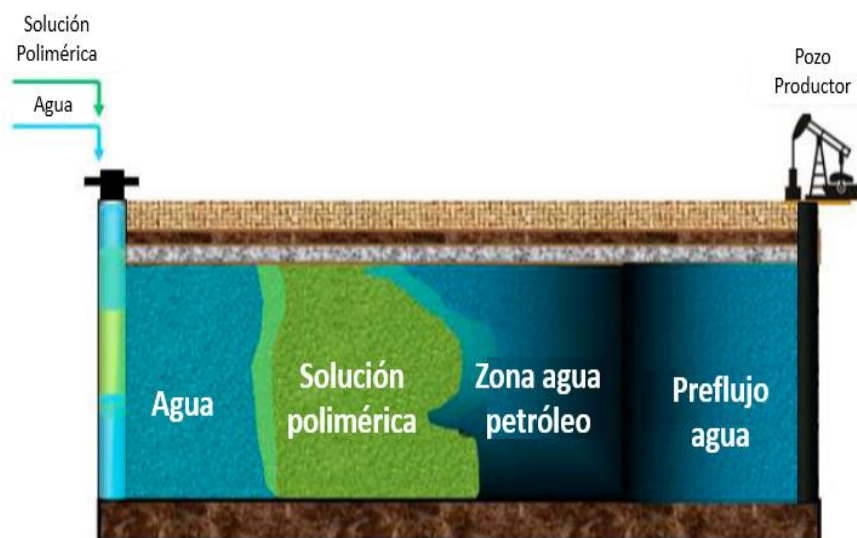


Figura 1. Descripción de la inyección de polímero. Adaptado de Jiménez Molano Ana maría (2014). Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

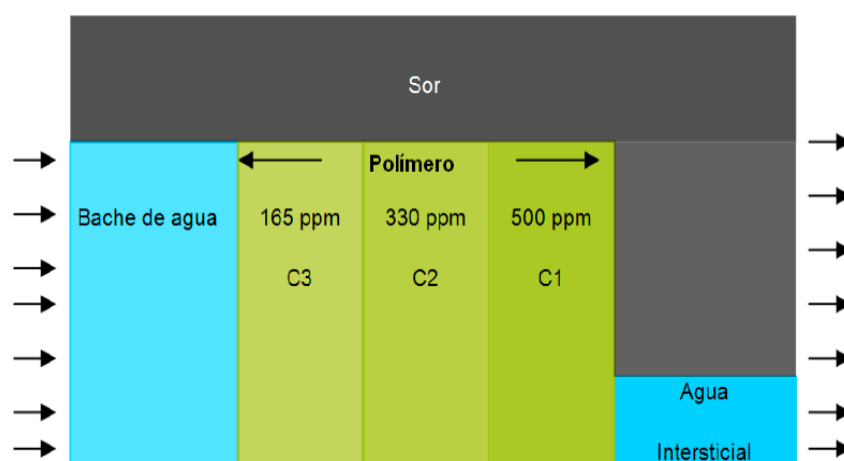


Figura 2. Esquema de baches de inyección. Adaptado de Jiménez Molano Ana maría (2014). Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes,

polímeros y miscelares) mediante analogías (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

1.1 Estructura de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)

HPAM es una cadena polimérica sintética de monómeros de acrilamida y otros monómeros producto de su hidrólisis, como se muestra en la figura 3.

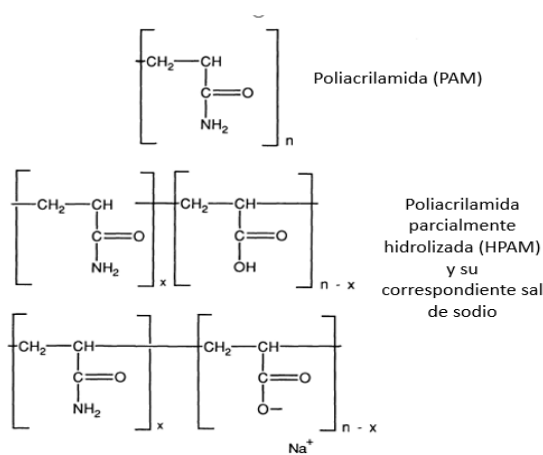


Figura 3. Estructura principal de la cadena de poliacrilamida (PAM) y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). Adaptado de SORBIE, Kenneth S. Polymer-Improved Oil Recovery. Heriot-Watt University.

Una de las propiedades a tener en cuenta, basados en la estructura de la cadena, es el grado de hidrólisis descrito como la fracción de unidades de acrilamida que han sido reemplazadas por grupos funcionales carboxilo. Esta propiedad es realmente importante a considerar durante los procesos de adsorción y la estabilidad del polímero, pues la molécula resulta ionizada.

Después del proceso de manufactura, el polímero de HPAM tiene condiciones establecidas por ciertas propiedades iniciales como el grado de hidrólisis. Según la recopilación de estudios del comportamiento del polímero realizada por Sorbie, donde se emplea HPAM, la mayoría de

Resonancia magnética nuclear

producto en polvo tiene cerca de un 20-30% de hidrólisis inicial. Sin embargo, la condición de grado de hidrólisis es una propiedad altamente variable bajo condiciones específicas de temperatura y pH. Altas temperaturas, funcionan como catalizador de la reacción espontánea de hidrólisis, aumentando su valor como lo observado en la figura 4.

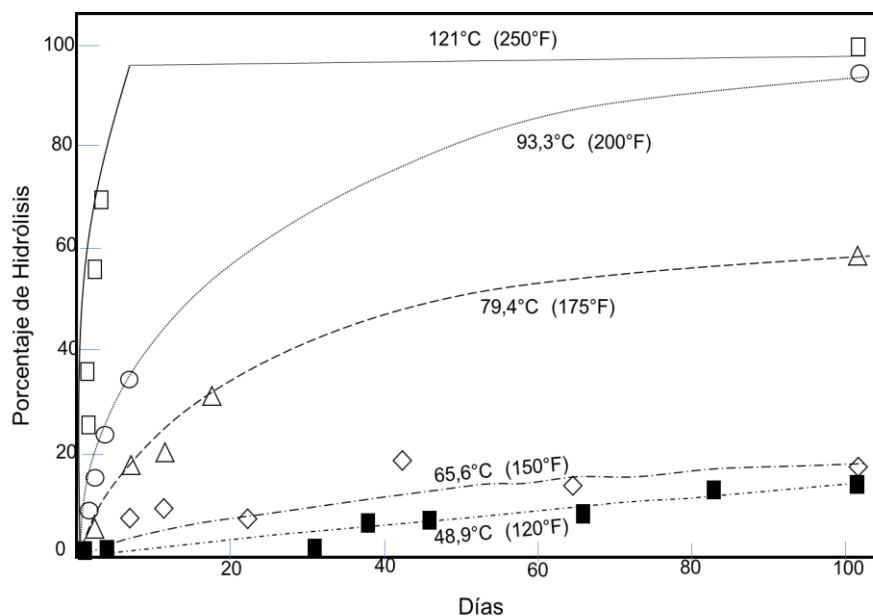


Figura 4. Grado de hidrólisis en función del tiempo para una PAM inicialmente sin hidrolizar. (1000 ppm PAM; 5% solución salina). Adaptado de Sorbie, K. S. (1991). Polymer-improved oil recovery. Springer Science & Business Media.

1.2 Conformación molecular de HPAM en solución acuosa

La molécula de HPAM es una estructura flexible de cadena conocida en la química de polímeros, como espiral al azar. No hay una estructura secundaria permanente en la poliacrilamida que genere cierto grado de rigidez como lo ocurrido en la estructura helicoidal de la goma xántica. La HPAM es un poli electrolito tal como la goma xántica, por ende, posee una interacción fuerte con los iones de una solución salina. Sin embargo, como la cadena de poliacrilamida es flexible, tendrá mayor respuesta a las fuerzas iónicas del solvente acuoso, y sus propiedades son mucho más sensibles a

Resonancia magnética nuclear

la dureza/salinidad que las propiedades de la goma xántica. Esto se ilustra en la figura 5, en la cual se muestra el efecto de fuerzas iónicas sobre el tamaño hidrodinámico de la molécula.



Figura 5. Esquema del efecto de las fuerzas iónicas en la conformación de poli electrolitos flexibles como HPAM. Adaptado de Sorbie, K. S. (1991). Polymer-improved oil recovery. Springer Science & Business Media.

1.3 Peso molecular y distribución de peso molecular de la HPAM

Con el uso de tecnologías de manufactura recientes, la poliacrilamida puede ser producida con muy altos pesos moleculares. La poliacrilamida usada en aplicaciones de recobro mejorado normalmente tiene un peso molecular del rango de 2 a $10 \cdot 10^6$ Dalton. (Sorbie, 1991). Este tipo de producto, se caracteriza porque además tienden a tener una amplia distribución de pesos moleculares, es decir una dispersión polimérica mayor. Se presenta un ejemplo como resultado del análisis realizado por Holzwarth et al. (1988) donde se analiza la distribución de pesos moleculares para HPAM mediante el uso combinado de escaneo por luz láser de bajo ángulo (LALLS) observando valores hasta de $40 \cdot 10^6$ Dalton.

Resonancia magnética nuclear

Langhorts et al. (1986) usó la combinación de cromatografía hidrodinámica (HDC) Y LALLS para medir la distribución de pesos moleculares tanto para poliacrilamida (PAM) como para HPAM indicando valores promedio de 9 hasta $60 \cdot 10^6$ Dalton.

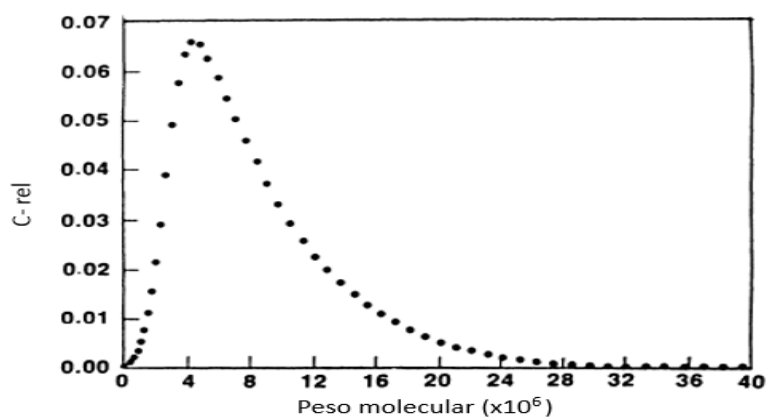


Figura 6. Distribución de pesos moleculares normalizada de una muestra de HPAM usando LALLS y sedimentación de bandas. Adaptado de Sorbie, K. S. (1991). Polymer-improved oil recovery. Springer Science & Business Media.

Argabriht et al (1982) reportó un estudio mediante la técnica de ultra centrifugación para determinar el peso molecular promedio, M , y la distribución de pesos moleculares para HPAM la cual fue preparada en su laboratorio. Se prepararon un número de muestras en un rango de peso molecular de 2.5 a $7 \cdot 10^6$ Dalton y se llegó a concluir que las muestras con mayor peso molecular presentaban menor desviación estadística como se muestra en la figura 7.

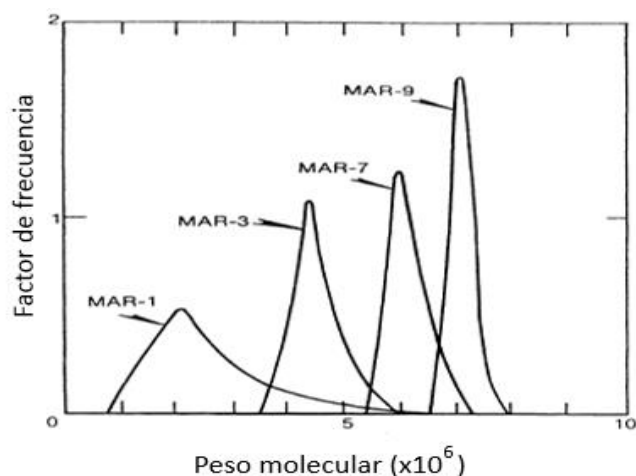


Figura 7. Distribución de pesos moleculares normalizada de una muestra de HPAM usando un método de ultra centrifugación. Adaptado de Sorbie, K. S. (1991). Polymer-improved oil recovery. Springer Science & Business Media.

Desde los años sesenta, muchos autores han usado la microscopía electrónica de alta resolución para estudiar la configuración molecular de PAM. Para la literatura de la industria, la primera distribución de pesos moleculares fue realizada y publicada por Herr y Routson (1974) mediante inspección de micrografías electrónicas, afirmando también, que para HPAM 30% hidrolizada, el peso molecular aproximado es de $4 \cdot 10^6$ Dalton.

1.4 Estabilidad del polímero

Cuando los polímeros son inyectados al yacimiento la degradación de sus propiedades no ocurre de manera inmediata, sino, que la pérdida de sus propiedades va aumentando con el tiempo de residencia en el yacimiento; o incluso la degradación podría ser causada mucho antes de que el polímero sea inyectado a yacimiento, como lo serían las facilidades de superficie.

Resonancia magnética nuclear

La degradación del polímero es referida a cualquier proceso que altere o dañe la estructura molecular o la macro estructura, lo cual es llamado también estabilidad del polímero en yacimiento. (Sheng, 2015)

Las condiciones que más alteran la estabilidad del polímero en lo que concierne a la aplicación de esta técnica en el proceso de recobro mejorado de petróleo son:

1.4.1. Degradación química. Hay muchos factores que causan la degradación química, pero los dos más importantes son la oxidación y los efectos de los iones férricos (Sheng, 2015). La degradación química hace referencia al rompimiento de las moléculas del polímero; puede ser debido a contaminantes como el oxígeno o por medio de ataques a la estructura molecular mediante procesos tales como la hidrólisis. Unas de las consecuencias en el polímero debido a esta degradación es un incremento en la carga aniónica (aumento del grado de hidrólisis), dando como resultado la precipitación del polímero en presencia de cationes multivalentes bajo condiciones determinadas.

1.4.2. Degradación mecánica. Describe la ruptura de una molécula como resultado de las tensiones de cizallamiento sobre la macromolécula en la región de alto flujo cerca del pozo. Se trata de un efecto a corto plazo en lugares alrededor de la perforación, en el yacimiento cerca del pozo, y en algunos de los equipos de manejo de polímero como *chokes*, y otros equipos. Esta degradación puede tener un efecto fatal en la reducción de viscosidad la solución polimérica.

Resonancia magnética nuclear

Generalmente el biopolímero de xantano es más resistente a los esfuerzos de cizalla que la HPAM, debido a la rigidez que presenta su estructura molecular. Esto es especialmente cierto si la salmuera de la solución polimérica es alta en dureza y salinidad. Cuando un polímero soluble en agua se encuentra en un medio con alta velocidad, se produce degradación por cizallamiento y por tensión de alargamiento lo que destruye la viscosidad de la solución polimérica.

1.4.3. Degradación biológica. Aunque la degradación biológica es más frecuente para biopolímeros, también puede ocurrir en polímeros sintéticos. Esta degradación hace referencia al efecto de la presencia de bacterias, durante su permanencia en el yacimiento. Un método universal para hacer frente a la degradación biológica es el uso de biosidas (por ejemplo, formaldehído).

1.5 Retención del polímero en medio poroso

Cuando el polímero es inyectado al yacimiento existen algunas interacciones de este con el medio poroso. Estas interacciones causan que el polímero se quede atrapado y por lo tanto la viscosidad de este banco de polímeros será más baja que la viscosidad del polímero inyectado, lo que evidentemente conduce a una disminución de la eficiencia de la inyección de polímero. Sin embargo, esta retención de polímero en el medio poroso, puede causar la reducción de la permeabilidad relativa al agua, la cual puede ayudar en la recuperación de petróleo. No obstante, los procesos de retención tienden a disminuir la recuperación de petróleo a pesar de disminuir la permeabilidad relativa al agua.

Resonancia magnética nuclear

Existen tres mecanismos (figura 8) de retención que se creen actúan cuando las soluciones poliméricas fluyen a través de medios porosos:

- **Adsorción polimérica:** Se refiere a la interacción de las moléculas del polímero y la superficie sólida. Esta interacción hace que las moléculas del polímero se unan a la superficie del sólido principalmente por adsorción física debido a las fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno.
- **Entrampamiento mecánico:** Es observada cuando moléculas grandes de polímero se alojan en canales de flujo estrechos.
- **Retención hidrodinámica:** Aquí, se cree que algunas de las moléculas de polímero pueden quedarse atrapadas temporalmente en regiones de flujo estancadas por las fuerzas de arrastre hidrodinámico. En tales regiones puede ser posible para la concentración de polímero local exceder la del fluido inyectado. Cuando se detiene el flujo, estas moléculas pueden difundirse hacia fuera en los principales canales de flujo y, cuando el flujo recomienza, se producen como un pico en la concentración de polímero.

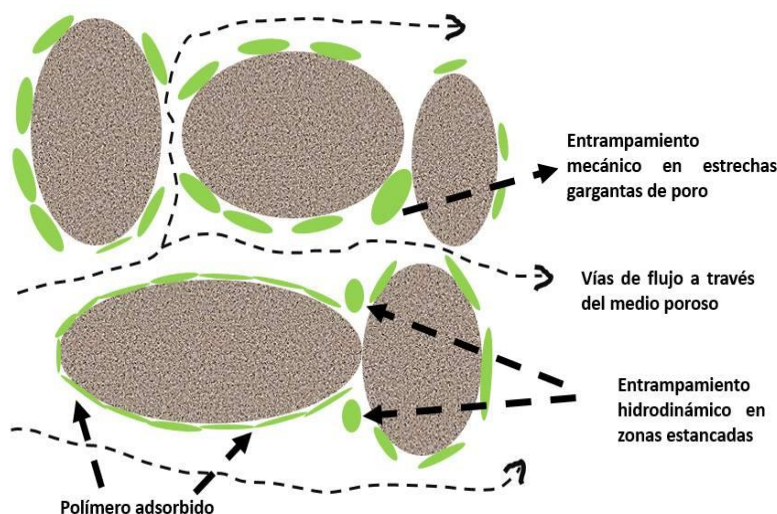


Figura 8. Mecanismos de retención del polímero en el medio poroso Adaptado de SORBIE, Kenneth S. *Polymer-Improved Oil Recovery*. Heriot-Watt University.

2. Antecedentes de la investigación

2.1 Porcentaje de Humedad

Cuando se habla de contenido de agua en polímeros se hace referencia a la cantidad de agua inicial que está libre en el polímero al ser entregado por el proveedor. No han sido muchas las investigaciones realizadas acerca de este tema, no obstante, se podría decir que, al aumentar el contenido de agua inicial del polímero, consecuentemente la viscosidad al prepararse una solución polimérica sería menor, haciéndose necesaria la cuantificación de esta propiedad. Los procedimientos encontrados en literatura se identifican a continuación:

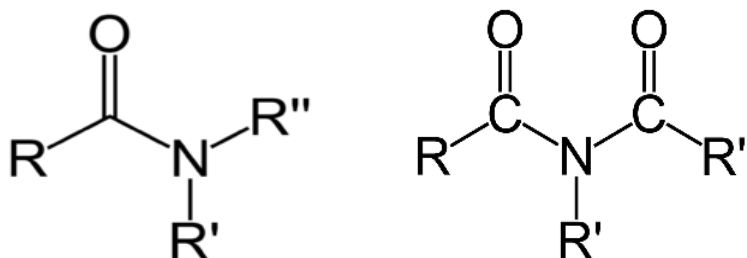


Figura 9. Grupos amida e imida

Resonancia magnética nuclear

2.1.1 Diferencia de pesos. Kenyeres (1980), presenta uno de los métodos utilizados para cuantificar el contenido de agua en el polímero. En la investigación, este autor sugiere, que durante la medición de la humedad cualquier degradación del polímero debe ser evitada. Si el polímero es secado a una temperatura mayor de 60-70°C, los grupos amidas son transformados a grupos imidas (grupo funcional compuesto por dos grupos de carbonilo enlazados por un átomo de nitrógeno) de forma descontrolada, además de una pérdida de peso. (Ver figura anterior)

Según el autor para el cálculo de la humedad se deben tomar 1g de muestra y se tiene:

$$U = 100(1 - G) \quad (1)$$

Donde U es el porcentaje de humedad de la poliacrilamida y G es la parte seca de la muestra en gramos. Si el peso de la muestra es denotado por q, la parte seca la cual se denota con P. Con base a estas consideraciones, se tiene la siguiente correlación:

$$P = (q \times (100 - U)) / 100 \quad (2)$$

Se observa que la idea principal del método consiste en el cálculo de una diferencia de pesos un antes y después de someter la muestra a calentamiento. Sin embargo, recomiendan estar alerta con la temperatura de secado, debido, a las reacciones que se pueden presentar en la estructura del polímero.

2.1.2 Liofilización. El contenido de agua es determinado mediante liofilización, que es un método que deshidrata la muestra sometiéndola a un rápido congelamiento y eliminando el hielo posteriormente mediante calentamiento al vacío que transforma esté en vapor (Melo & Lucas, 2008).

A. Se pesó una masa de 5-10 g de polímero.

Resonancia magnética nuclear

- B. La muestra fue congelada durante 5-10 minutos usando un baño de hielo seco y acetona.
- C. Se calentó la muestra hasta 233,1K y una presión de 10^{-1} mbar. Procediendo con el peso de la muestra.
- D. Se repite el proceso hasta que los respectivos pesos no difieren más del 5%.

La cantidad de agua fue calculada basado en los pesos determinados antes y después del tratamiento.

2.1.3 Método estándar ASTM D 2974-87. Esta norma cubre los métodos utilizados para la medición del contenido de humedad, contenido de cenizas y materia orgánica en sólidos orgánicos.

- A. El método consiste en pesar 50g de la sustancia y colocarla en un recipiente resistente a la temperatura con capacidad mayor a 100mL. El peso del recipiente debe ser conocido y la altura del contenido no debe exceder los 3 cm ni debe presentar grumos.
- B. Luego se somete la muestra a 105°C por al menos 16 horas o hasta que no haya ningún cambio en su masa después de haberlo dejado en el horno por lo menos una hora.
- C. Se procede a retirar la muestra del horno con precaución y se debe cubrir, se dispone en un desecador para posteriormente pesarla.

El contenido de humedad se expresa como porcentaje de la masa seca o de la masa inicial. Para realizar el cálculo del % de humedad se utiliza la siguiente ecuación:

$$\%Humedad = \frac{(A-B)}{B} * 100 \quad (3)$$

Donde:

A: Masa recibida de la muestra o masa inicial

Resonancia magnética nuclear

B: Masa restante de pues del secado

2.2 Grado de hidrólisis

El grado de hidrólisis se describe como la fracción de unidades de acrilamida que han sido reemplazadas por grupos funcionales carboxilo en una molécula de poliacrilamida. Esta propiedad es realmente importante a considerar durante los procesos de adsorción y la estabilidad del polímero pues la molécula resulta ionizada. La literatura describe los siguientes procedimientos para la obtención de este valor:

2.2.1 Titulación conductimétrica. Este método consiste en la titulación con un ácido fuerte mientras se mide la conductividad de la sustancia. Los grupos de carboxilato de sodio en solución tienen una conductividad mayor que los grupos de ácidos carboxílicos.

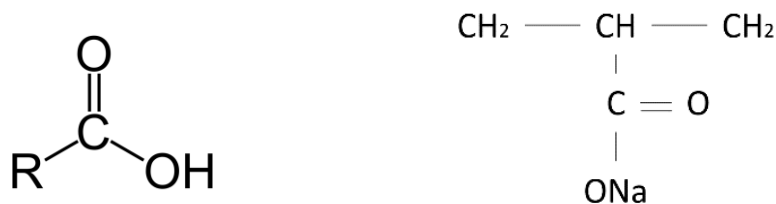


Figura 10. Ácido carboxílico y Carboxilato de sodio

2.2.2 Contenido de nitrógeno. Los métodos que utilizan la cantidad de nitrógeno para determinar el grado de hidrólisis pueden ser agrupados en dentro de tres áreas:

Resonancia magnética nuclear

- Determinación del contenido total de nitrógenos de polímeros secos a partir de análisis elemental (Klein & Heitzmann, 1978; Muller et al., 1979; Zurimendi et al., 1984).
- Determinación del contenido total de nitrógeno en una muestra mediante el análisis de Kjeldahl (Sawant, 1984; Higuchi and Senju, 1972; Sawant & Morawetz, 1984; Thompson & Morrison, 1951; Miller & Miller, 1948; Ryles, 1988).
- Determinación de grupos amidas en solución por la N-bromación de las amidas (Moradi-Araghi & Doe, 1987; Taylor et al., 1994; Lecourtier, 1993).

El análisis elemental arroja bajos valores de nitrógeno debido a la presencia de agua o alguna otra impureza. El método de Kjeldahl ha sido estudiado en detalle y ha demostrado ser útil para el análisis de muestras con un contenido de nitrógeno entre 0.0 y 0.3 mg; este método es el más recomendado para muestras puras de polímero.

Para que la identificación de los grupos amida sea efectiva es necesario conocer la concentración del polímero. Además, para determinar del grado de hidrólisis mediante el contenido de nitrógeno es importante conocer la cantidad de agua e impurezas; no obstante, el uso del método potenciométrico es recomendado para cuantificar la cantidad de grupos carboxilatos presentes de manera independiente.

2.2.3 Titulación potenciométrica. El uso de esta técnica requiere que la concentración del polímero sea conocida debido a que solo la cantidad de grupos carboxilatos es determinada. Normalmente los grupos carboxilatos en su forma ácida son titulados con hidróxido de sodio del 0.01 a 0.1 N. El coluro de sodio o cloruro de potasio es añadido a la solución polimérica antes de

Resonancia magnética nuclear

la titulación para reducir la viscosidad y mejorar los endpoints. Si el polímero está en forma de una sal de carboxilatos puede convertirse a la forma de ácido de carboxilatos por el paso de la solución polimérica a través de una mezcla de resina de intercambio iónico antes de la valoración. Las muestras que contengan sales disueltas deben ser dializadas (diálisis, separación de componentes en disolución o suspensión) antes de este tratamiento, para evitar la sobrecarga de intercambio catiónico de la resina. La titulación potenciométrica también se ha llevado a cabo usando ácidos diluidos para titular el polímero en forma de sal carboxilato de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada. En este método, diluir HCl se utiliza para titular una solución de polímero a pH 2,8. El volumen de ácido utilizado, después de la corrección de un valor en blanco, se utiliza para calcular el grado de hidrólisis. Se debe tener cuidado de garantizar que no hay otras especies alcalinas presentes. La titulación potenciométrica es más adecuado para poliacrilamidas relativamente puras en su forma ácida. Para poliacrilamidas en solución, el método se complica por la necesidad de conocer la concentración del polímero. Además, otras especies disueltas a menudo se deben retirar por diálisis, un procedimiento que consume gran cantidad de tiempo. Las altas temperaturas también pueden disminuir la viscosidad del polímero, pero, conducen a un incremento en el grado de hidrólisis.

2.2.4 Espectroscopia infrarroja. Esta técnica ha sido utilizada por varios investigadores para la determinación del grado de hidrólisis (Muller, 1979; Halverson , 1985; Guerrero, 1985; Dassanayake & Phillips, 1984; Ryles, 1988). Una solución polimérica se dispone a evaporarse en un plato hasta formar una película, y entonces se utiliza un espectro infrarrojo.

Resonancia magnética nuclear

Este proceso se realiza con muestras de polímero con grado de hidrólisis conocido y se genera una curva de calibración con la cual se podrán determinar valores para otras muestras. Los grupos carbonilos de la amida muestran una absorción máxima de aproximadamente 1560 cm^{-1} , mientras que los grupos carboxilatos muestran un máximo de 1660 cm^{-1} . Una serie de polímeros con un grado de hidrólisis conocido son analizados y la relación de intensidades de las dos absorciones máximas son usadas para construir una curva de calibración. Una ventaja de este método es que la concentración de polímeros no debe ser conocida y que se utilizan muestras relativamente pequeñas. La determinación del grado de hidrólisis mediante este método y por espectroscopia de carbono 13 tienen las mismas ventajas, además el análisis de los métodos es bastante parecido.

2.2.5 Espectroscopia ultravioleta. Esta técnica usa rayos de luz en rangos cercanos al límite ultravioleta para analizar el efecto de absorción percibido en los colores de los polímeros, generando datos de absorción máxima para los grupos amina y para los grupos ácidos. Es necesario conocer la concentración del polímero utilizado.

2.2.6 Espectroscopia magnética nuclear por Carbono-13. En la tabla 1 se presenta un resumen de los autores que han utilizado la técnica de carbono trece para la determinación del grado de hidrólisis.

Resonancia magnética nuclear

Tabla 1

Resumen de técnicas por C-13 (Taylor 1994)

Referencia	Maurer Et al. 1988	Zurimendi et al 1984	Moradi-Araghi et al. 1988	Halverson et al. 1985	Inoue et al. 1983	Lancaster and O'Conor 1982	Leung et al. 1985
Concentración del polímero (%p/p)	5	5	5-7	8-10	10	16	NR
Solvente	D ₂ O	10 %p/p NaCl en H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Tamaño del tubo (mm)	10	12	10	NR	8	NR	10
Campo magnético (MHz)	75.41	25.2	50.31	100.6 o 50.3	25.1	100.62	50.3
Numero de scans	>20000	8190	40000	60000	3000	3000	3000-25000
Referencia	Dioxano	Benceno-d ⁶	Dioxano	Dioxano	Dioxano	Dioxano	NR
Lock	NR	Benceno-d ⁶	D ₂ O	D ₂ O	NR	D ₂ O	NR
Tiempo de adquisición (s)	0.5	0.4	1	0.8-1	NR	0.8	NR
Tiempo de ciclo (s)	2.5	0.8-1	1.5	0.8-1	1.5	0.8	3
Angulo del pulso	45°	30°	90°	30°-60°	90°	60°	70°
Temperatura	NR	NR	40°C	30°-70°C	100°C	70°C	NR

El uso de la resonancia magnética nuclear por carbono 13 para mediciones cuantitativas se ha empleado de dos maneras diferente. La primera consiste en asegurar el tiempo de relajación espín-red (T_1) y los valores del efecto nuclear overhauser (NOE) (se describe como la variación de intensidad que experimenta la señal de un núcleo X al irradiar un núcleo Y con el que X se encuentra en acoplamiento dipolar) para que los dos núcleos sean idénticos. La otra manera configurar una secuencia de ciclos entre pulsos mayores a $5 T_1$ y minimizar el efecto NOE.

Resonancia magnética nuclear

Halverson et al. (1985), reportaron valores de T_1 de 1.9-2 segundos y 2.7-2.8 segundos para la poliacrilamida, con desplazamientos para la amida de aproximadamente 180 y grupos carboxilatos de 183 respectivamente. El NOE de los dos carbonilos fue de 2.2, mientras que para los carbonos de metino fue de 2.6. El uso de este tipo de carbonos permitía ciclos más cortos. Leung et al. También en 1985 midió el grado de hidrólisis usando los carbonos de metino de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Estos autores utilizaron pulsos de repetición más grandes que $5T_1$, eliminando el NOE y utilizando la técnica *inverse-gated decoupling* (IG) (técnica en el cual el desacoplamiento del núcleo se aplica solo durante el momento de adquisición de datos y mejorando la adquisición cuantitativa), encontraron bastante coherencia entre los valores obtenidos por esta técnica y técnicas como la conductimetría y la técnica potenciométrica. Hutchinson y McCormick también utilizaron la técnica IG, en 1986 para medir el grado de hidrólisis en carbonos de metino utilizando pulsos de repetición mayores a los $5 T_1$.

Para reducir los tiempos de medición siempre es necesario altas concentraciones de muestra (5-10 %p/p). Altas viscosidades en la solución de poliacrilamida disminuyen la sensibilidad al carbono 13 aumentando el T_1 . Una forma de solucionar este problema es mediante la degradación mecánica del polímero antes del análisis o la adición de cloruro de sodio también puede ser utilizado para disminuir la viscosidad de la solución

2.2.7 Análisis termo gravimétrico. Una muestra de polímero se calienta a diferentes temperaturas, mientras se realiza un análisis con infrarrojo para evidenciar la presencia de grupos ácidos carboxílicos y aminas. Este proceso se realiza hasta alcanzar la temperatura en la cual no se detectan grupos de aminas. La pérdida de peso a esta temperatura se usa para calcular la fracción de grupos de aminas en el polímero. El análisis termo gravimétrico requiere del uso de muestras

Resonancia magnética nuclear

de polímeros secos, sin embargo, si se utilizan muestras de soluciones acuosas, es necesario que esté libre de sales y que la concentración del polímero sea conocida.

3. Caracterización convencional de HPAM

La caracterización convencional de la HPAM se presenta de manera resumida en el siguiente esquema:

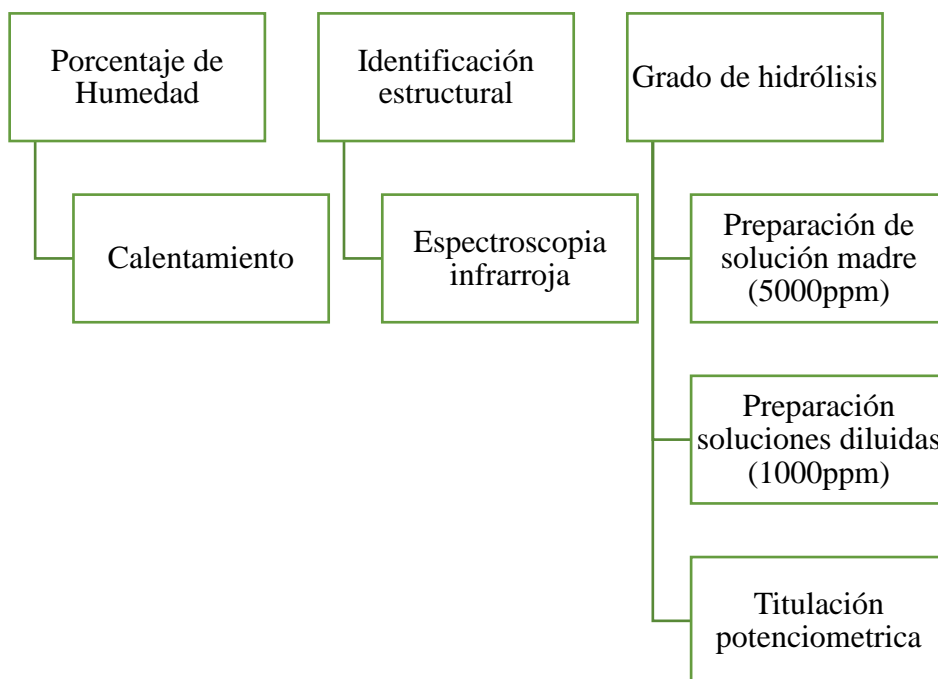


Figura 11. Esquema para caracterización convencional de HPAM

3.1 Porcentaje de humedad

El diseño experimental a realizar consta de la medición del porcentaje de humedad a cuatro muestras comerciales de polímero mediante el método utilizado en el laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano de Petróleo; cada medición se realizó por triplicado con el fin de reducir el error total.

3.1.1 Experimento. La metodología utilizada en el laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano del Petróleo consiste en pesar una cantidad determinada de la muestra de polímero y calentar a temperatura específica a la cual el agua libre asociada al material es eliminada. Finalmente, por diferencia de pesos medidos, antes y después del calentamiento, se obtiene el contenido de agua inicial.

3.1.1.1 Equipos.

- Vidrios de reloj
- Horno
- Desecador
- Balanzas digitales y espátulas

3.1.1.2 Insumos.

- Polímero (Poliacrilamida)



Figura 12. Muestras comerciales de poliacrilamida parcialmente hidrolizada

Tabla 2

Fecha de adquisición de muestras comerciales poliacrilamida parcialmente hidrolizada

Nombre	Fecha De Adquisición
Flopaam 3630 s	01/junio/2015
Flopaam 3430 s	27/marzo/2012
Flopaam 3330 s	29/marzo/2015
Flopaam 3230 s	05/marzo/2016

3.1.1.3 Procedimiento.

A. Pesar 1,5 gramos de polímero. Se debe tener en cuenta el peso del vidrio de reloj.



Figura 13. Polímero comercial pesado en balanza digital.

B. Calentar la muestra en el horno por 60 minutos a una temperatura entre 100-105 grados centígrados.

Resonancia magnética nuclear



Figura 14. Horno

C. Secar las muestras por 30 minutos en el desecador.



Figura 15. Polímero comercial en el desecador

D. Pesar la muestra y registrar el peso final.

E. Calcular el porcentaje de humedad de acuerdo a la siguiente fórmula.

$$\% \text{HUMEDAD} = \left(\frac{\text{peso}_{\text{inicial}} - \text{peso}_{\text{final}}}{\text{peso}_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad (4)$$

El procedimiento anterior se repite hasta que la diferencia entre los pesos obtenidos después de cada ciclo sea menor al 5%.

Resonancia magnética nuclear

3.1.2 Resultados. De acuerdo con el procedimiento experimental descrito en la sección anterior se procedió a realizar la medición del contenido de agua inicial mediante la diferencia de pérdida de pesos, antes y después del calentamiento. El valor final de porcentaje de humedad se toma como el promedio de las tres mediciones registradas.

Los resultados encontrados para las 4 muestras se presentan a continuación:

Tabla 3

Porcentaje de Humedad convencional en muestras de HPAM

Polímero	Prueba	Peso inicial (mg)	Peso final (mg)	Humedad (%)	Humedad promedio (%)
3630	1	1523,5	1384,7	9,114	
	2	1509,2	1370,3	9,201	9,226
	3	1518,3	1376,1	9,363	
3430	1	1504,7	1313,7	12,695	
	2	1521,7	1325,7	12,878	12,810
	3	1532,6	1335,5	12,859	
3330	1	1510	1308,3	13,357	
	2	1530,6	1307	14,608	14,083
	3	1517,2	1300,5	14,282	
3230	1	1507,3	1383,8	8,193	
	2	1520,1	1390,4	8,532	8,406
	3	1508,3	1380,2	8,493	

3.2 Grado de hidrólisis

El diseño experimental a realizar consta de la medición del grado de hidrólisis a cuatro muestras comerciales de polímero mediante el método utilizado en el laboratorio de química de producción del ICP; cada medición se realizó por triplicado con el fin de reducir el error total.

Resonancia magnética nuclear

El método para determinar el grado de hidrólisis consiste en la titulación con un ácido, HCl y una base, NaOH y conociendo previamente el porcentaje de humedad del polímero analizado.

La preparación de soluciones madres y respectivas diluciones es necesaria para llevar a cabo el procedimiento de determinación del grado de hidrólisis. En este sentido, se presenta a continuación la metodología para la obtención de estas.

3.2.1 Preparación de soluciones madre (5000 ppm).

3.2.1.1 Equipos.

- Agitador tipo hélice
- Placa de agitación
- Beakers de diferentes volúmenes
- Recipientes de aluminio
- Balanzas digitales y espátulas
- Barra magnética
- Jeringas

3.2.1.2 Insumos.

- Polímero (Poliacrilamida parcialmente hidrolizada) Flopaam.

3.2.1.3 Procedimiento. Se debe conocer previamente el valor del porcentaje de humedad de cada polímero en su estado en polvo sólido. Los valores son obtenidos mediante ensayos experimentales previos. El procedimiento se describe a continuación:

Resonancia magnética nuclear

A. Pesar cantidad de polímero necesario para preparar volumen de solución polimérica a una concentración determinada. En este caso, se presentan cálculos para solución madre de 500 ml a 5000 ppm.

$$[\] = \frac{\text{mg de soluto}}{\text{L de solución}} = 5000 \text{ ppm} = \frac{\text{mg de soluto}}{0,5 \text{ L}} \quad (5)$$

$$\text{mg de soluto} = 5000 * 0.5 = 2500$$

$$\text{g de soluto} = 5000 * 0.5 = 2,5$$

Debido al grado de humedad, es necesario un ajuste en la cantidad de soluto a adicionar a la solución; como se presenta a continuación:

$$\text{g de soluto} = \frac{\text{peso calculado (g)} * 100}{(100 - \% \text{ humedad})} \quad (6)$$

$$\text{g de soluto} = \frac{2,5 * 100}{(100 - \% \text{ humedad})}$$

B. Se determina por balance de masa el peso requerido de agua o salmuera de preparación. Este valor, resulta restando al peso total que se desea preparar el peso del polímero hallado en el paso anterior, asumiendo que la densidad de la solución es igual a uno y no varía en presencia de sal. En este caso se preparan tres soluciones madre en agua destilada.

$$\text{peso solvente (g)} = \text{peso total} - \text{peso polimero} \quad (7)$$

Resonancia magnética nuclear

- C.** Pesar las cantidades tanto de polímero como de agua en sus respectivos recipientes. Se recomiendan materiales de aluminio para el polímero y de vidrio para el agua de preparación.
- D.** Antes de iniciar la agitación, el aspa del agitador se debe ubicar a una altura de $1/3$ del volumen a hidratar o preparar. Posteriormente, se ajustan las revoluciones del equipo hasta que el vórtice generado comience ligeramente debajo del aspa.
- E.** Agregar el polímero sobre el hombro del vórtice de manera continua, formando un hilo y asegurando agregar la cantidad de polímero total antes que el vórtice se cierre.



Figura 16. Agitador mecánico

- F.** Dejar en hidratación la solución polimérica protegida con una película plástica. El tiempo de duración de este proceso se estima de 12 horas, sin embargo, este aumenta con el peso molecular y la alta capacidad viscosificante. Terminado este tiempo, se hace una revisión o chequeo visual de la apariencia de la solución, con el propósito de advertir la presencia de acumulaciones de polímero sin diluir, si éstas se después del periodo de hidratación persisten, se determina la posibilidad de continuar en hidratación o reiniciar el proceso.



Figura 17. Proceso de hidratación de la solución polimérica con agitadores mecánicos

G. Al terminar el tiempo de agitación, y según posterior uso de la solución, se debe mantener a condiciones de temperatura ambiente o proceder a la realización de las pruebas. El tiempo de vida útil de una solución madre bajo condiciones de temperatura ambiente es de aproximadamente 20 días.



Figura 18. Soluciones madre almacenadas

3.2.2 Preparación de soluciones diluidas para medición de porcentaje de hidrólisis (1000 ppm). Una correcta preparación de soluciones diluidas requiere tener en cuenta siguientes instrucciones.

3.2.2.1 Procedimiento.

Resonancia magnética nuclear

A. Pesar en un beaker, la cantidad de solución madre necesaria para preparar la solución diluida a la concentración requerida, 1000 ppm, seleccionada a partir de las prácticas recomendadas API RP 63. Preferiblemente la solución madre debe ser tomada del recipiente que la contiene con una jeringa sin punta para así evitar someterla a esfuerzos de corte.

La cantidad de solución madre necesaria para cada condición de concentración de solución diluida se calcula usando la siguiente expresión:

$$W_i = \frac{W_f * C_f}{C_i} \quad (8)$$

Donde,

W_i : Cantidad de solución madre (g)

C_i : Concentración de la solución madre (5000 ppm)

W_f : Cantidad de solución a preparar (g)

C_f : Concentración de la solución diluida (1000ppm)

Cálculos para este caso:

$$W_i = \frac{200 * 1000}{5000} = 40 \text{ g de solución madre}$$

B. Aforar. Mediante balance de masa se encuentra que se necesitan 160 g de agua destilada para completar el volumen de 200 ml de dilución.

Resonancia magnética nuclear

C. Agitar la mezcla utilizando una barra magnética. Verificar que se genere un vórtice. Los tiempos de agitación son independientes de la concentración de la solución diluida, pero sí dependen del peso molecular del polímero.



Figura 19. Agitador magnético y solución diluida

D. Una vez terminado el tiempo de agitación, tapar las soluciones con película plástica, evitando así cualquier posible contaminación que pueda afectar la medición. Esto se realiza debido al posible contacto con partículas en el aire al que esta estaría expuesta la solución en el ambiente del laboratorio.

3.2.3 Titulación.

3.2.3.1 Equipos

- Balanzas digitales
- pHmetro
- Solución de HCl 1N
- Solución de NaOH 0,1 N
- Dosificadores

3.2.3.2 Insumos.

Resonancia magnética nuclear

- Solución polimérica de concentración 1000 ppm

3.2.3.3 Procedimiento.

- A.** Pesar 200 gramos de solución polimérica 1000 ppm y medir su pH inicial.



Figura 20. pHmetro, dosificador de reactivos y solución diluida sobre plancha magnética

- B.** Ajustar a pH 3,0 usando una solución de HCl 1N y dejar estabilizar por 30 minutos. Se debe registrar el volumen de HCl utilizado.

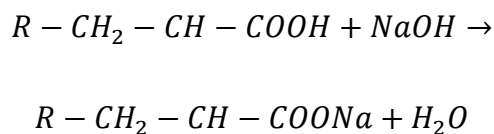


Figura 21. Equipo utilizado para medición de grado de hidrólisis

- C.** Llevar la solución a pH 3,3 con solución de NaOH 0,1 N (registrar el volumen adicionado).
- D.** Continuar con la adición de NaOH 0,1 N hasta alcanzar pH 7,0. Se debe registrar el volumen utilizado.

Resonancia magnética nuclear

El número de equivalentes de base requeridos para llevar la solución de pH =3,3 a pH =7,0 es igual al número de equivalentes de grupos carboxilato de sodio. La reacción de neutralización de los grupos ácidos carboxilo mediante hidróxido de sodio es la siguiente:



E. Calcular el porcentaje de hidrólisis de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de hidrólisis} = \frac{V * N * 0,072}{0,2 * (1 - M)} * 100 \quad (9)$$

Donde:

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

M= humedad del polímero

N= normalidad del NaOH= 0,1

0.072= miliequivalentes del ácido acrílico en la muestra

0.2= peso del polímero en la alícuota de 200 ml

3.2.4 Resultados. En la sección 3.2.1 se describió el procedimiento para la preparación de soluciones poliméricas madre, a partir de este, y teniendo en cuenta el valor de porcentaje de humedad calculado previamente, se calcularon las cantidades de soluto y solvente necesarias y estas se encuentran registradas en la tabla 4.

Para realizar la medición apropiada del grado de hidrólisis se prepararon tres diluciones, cada una de ellas de concentración 1000 ppm, obtenida con 40 gramos de solución madre y 160 gramos de agua destilada. Es así, como a partir del procedimiento descrito en la sección 3.2.3 se obtienen

Resonancia magnética nuclear

las tablas 5, 6, 7 y 8 que contienen las cantidades medidas de cada reactivo para la realización de la prueba.

Tabla 4

Valores de polímero y agua para preparación de soluciones madre

Soluciones madre		
Polímero	Cantidad de polímero (g)	Cantidad de agua (g)
3630	2,727	497,273
3430	2,738	497,262
3330	2,889	497,111
3230	2,875	497,125

Tabla 5

Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3630

FLOPPAM 3630					
		Cantidad de HCl (ml)		Cantidad de NaOH (ml)	
Prueba	pH inicial	pH 3,0	pH 3,3	pH 7,0	
1	7,84	0,85	0,99	6,96	
2	7,88	0,83	0,7	7,17	
3	7,97	0,83	0,92	7,07	

Tabla 6

Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3430

FLOPPAM 3430					
		Cantidad de HCl (ml)		Cantidad de NaOH (ml)	
Prueba	pH inicial	pH 3,0	pH 3,3	pH 7,0	
1	7,38	0,81	0,91	7,27	
2	7,53	0,85	1,06	7,34	
3	7,32	0,83	1,19	7,21	

Tabla 7

Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3330

FLOPPAM 3330					
Prueba	pH inicial	Cantidad de HCl (ml)		Cantidad de NaOH (ml)	
		pH 3,0	pH 3,3	pH 3,3	pH 7,0
1	7,29	0,94	0,82	0,82	8,59
2	7,61	0,92	1,15	1,15	8,20
3	7,44	0,89	0,81	0,81	8,10

Tabla 8

Registro volúmenes utilizados de reactivos en prueba de hidrólisis Flopaam 3230

FLOPPAM 3230					
Prueba	pH inicial	Cantidad de HCl (ml)		Cantidad de NaOH (ml)	
		pH 3,0	pH 3,3	pH 3,3	pH 7,0
1	7,65	0,93	1,02	1,02	8,01
2	8,11	0,94	0,96	0,96	7,46
3	7,91	0,93	0,96	0,96	7,63

Se hicieron cinco pruebas, de las cuales se seleccionaron tres para este promedio debido a problemas presentados en la estandarización de las soluciones utilizadas en la titulación y los resultados se presentan a continuación:

Tabla 9

Grado de Hidrólisis convencional para muestras de HPAM

Grado de hidrólisis				
Polímero	#1	#2	#3	Promedio
3630	27,33	28,15	28,15	27,88
3430	28,67	28,94	28,43	28,68
3330	35,74	34,12	33,7	34,52
3230	33,17	30,89	31,59	31,88

3.3 Caracterización estructural

3.3.1 Principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarrojo (IR). Esta técnica consiste en la generación de un estímulo físico mediante irradiación con luz infrarroja, provocando una serie de vibraciones en la molécula, que la mayoría de las veces, son detectadas por el equipo y de esta forma proveer información acerca la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales mediante la representación visual comúnmente llamada espectro. (Ver figura 22)

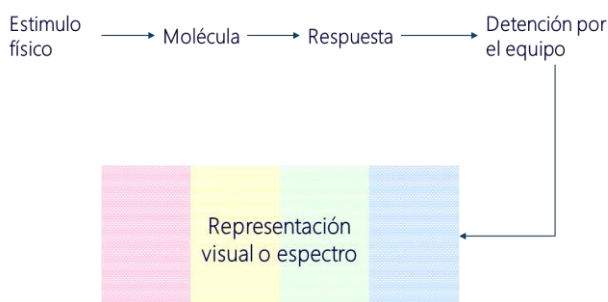


Figura 22. Esquema de funcionamiento (IR)

La frecuencia con la que una molécula vibra dependerá de la masa de sus átomos y la rigidez de sus enlaces. Átomos de mayor masa, vibrarán más lento que átomos más ligeros, de esta manera

Resonancia magnética nuclear

es posible concluir que, para un grupo de átomos con energías de enlace aparentemente similares, la frecuencia disminuirá con el incremento de la masa molecular de los átomos (Tabla 10).

Enlaces fuertes, por lo general son más rígidos, requiriendo más fuerza para lograr que vibren. Entonces, átomos con enlaces más fuertes normalmente vibrarán más rápido que átomos con enlaces débiles. De esta manera, un grupo de átomos con masas moleculares similares, la frecuencia incrementará, a medida que lo haga su energía de enlace (Tabla 10).

Tabla 10

Frecuencia de vibración de enlaces

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

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

3.3.2 Experimento.

3.3.2.1 Equipo.

- Espectrómetro infrarrojo IR Prestige-21 Shimadzu
- Mortero

Resonancia magnética nuclear

3.3.2.2 *Insumos.*

- Polímero seco
- Diclorometano o acetona

3.3.2.3 *Procedimiento.*

A. Para esta prueba es necesario que la muestra se encuentre totalmente seca (libre de agua), para evitar que la señal de la amida (NH_2) no sea afectada por los enlaces OH del agua presente en el polímero.



Figura 23. Muestra de polímero después de secado por una hora en horno a 105°C

B. Una pequeña porción de la muestra (aproximadamente 500mg) se disponen en el mortero figura 22, con la finalidad de disminuir el tamaño de partícula del polímero y de esta forma evitar el exceso de dispersión de la radiación.



Figura 24. Mortero de ágata

C. Se dispone una cantidad pequeña de muestra, previamente macerada, sobre el lente del equipo figura 23. El equipo se debe limpiar con diclorometano o acetona, para evitar resultados erróneos por presencia de contaminantes.



Figura 25. Porta muestra de equipo IR

D. Se asegura la muestra, de manera que el polímero se encuentre entre el generador de luz infrarroja y la aseguradora, evitando que queden espacios entre las partículas de polímero.

E. Se realiza la toma del espectro usando el programa *IR solution*. Luego, se realiza el suavizado del espectro y la selección de picos para posterior análisis.

Antes de someter cualquier muestra para la toma de espectro, es necesario hacer la calibración del equipo para asegurar el correcto funcionamiento y el ajuste correcto de las condiciones de operación.

3.3.3 Resultados. Una correcta interpretación de cualquier espectro de infrarrojo, comienza por tener conocimiento previo de la molécula a ser analizada. (Ver figura 26).

Según la literatura (Sadtler 1978, Zeynali 2002, Magalhães 2012, Kenyeres 1980, Taylor 1994, Wade 2013, Dassanayake 1984 y Muller 1979) el grupo amida, el carbono ligado al grupo amida y el carbono ligado al carboxilato, se encontrarán aproximadamente entre las siguientes frecuencias:

Tabla 11

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

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

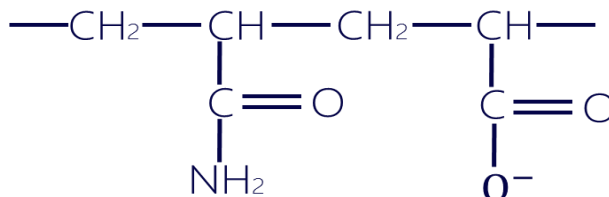


Figura 26. Estructura química de poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

Con base a lo anterior, se espera que el carboxilato correspondiente a los polímeros a evaluar se encuentre en su forma de sal de carboxilato que es la más común (Muller, 1979) y que el grupo amida presente dos picos en el espectro (Silverstein, 1998).

A continuación, se presentan los resultados de los diferentes tipos de polímeros a los cuales se les realizó espectroscopia infrarroja, graficando transmitancia versus número de onda Figura 27, 28 y 29.

Resonancia magnética nuclear

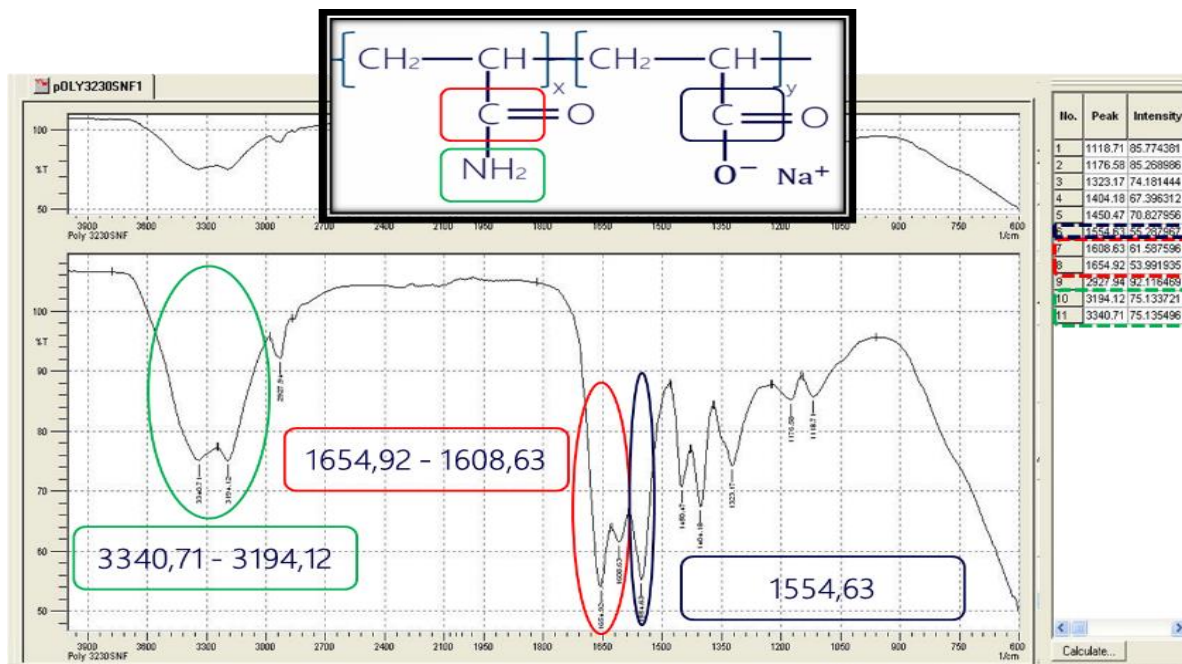


Figura 27. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3230

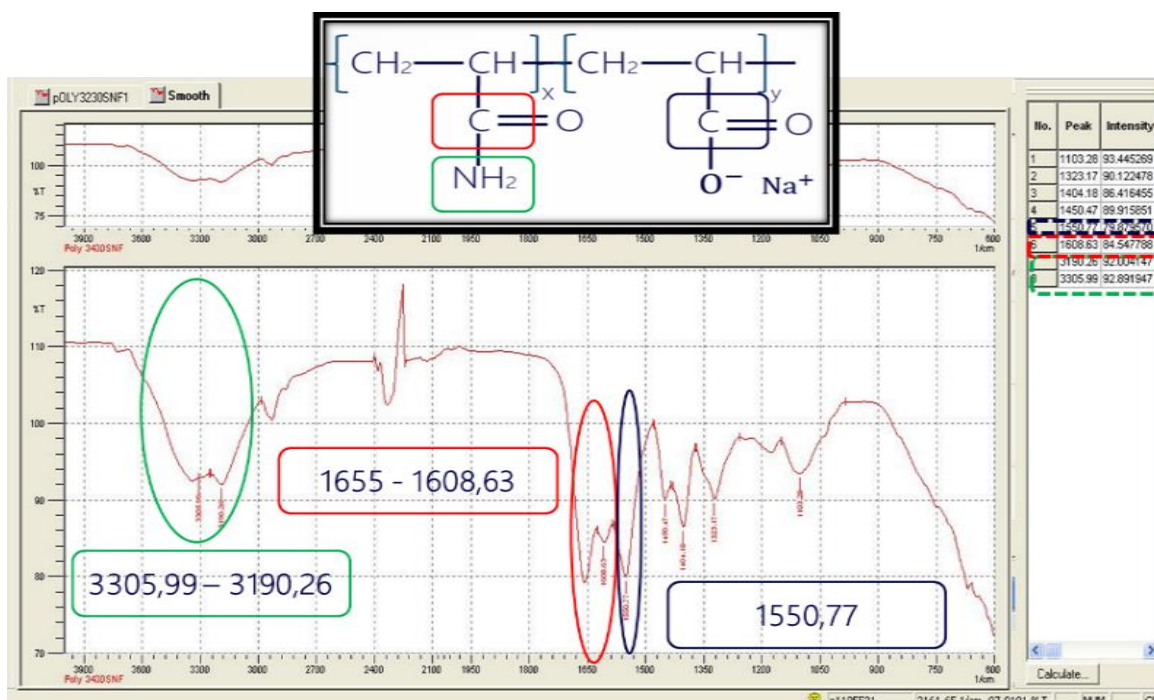


Figura 28. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3430

Resonancia magnética nuclear

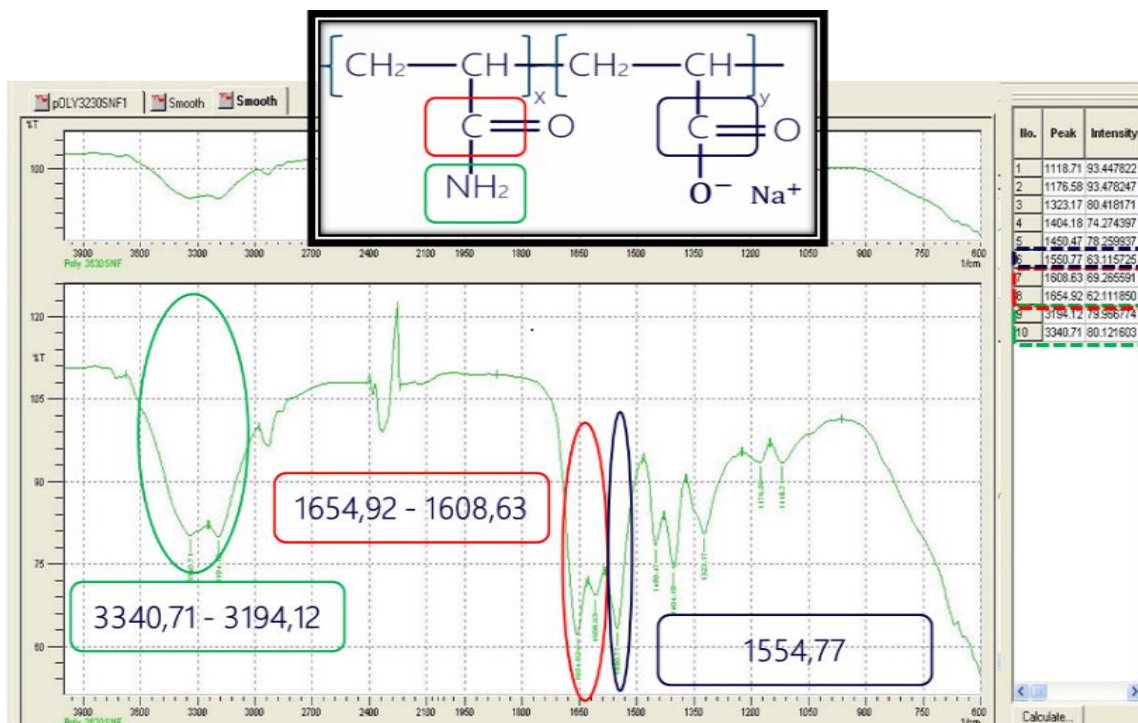


Figura 29. Gráfico de transmitancia vs longitud de onda de FLOPAAM 3630

4. Principios básicos de medición de la resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno en el cual un núcleo absorbe y emite radiación electromagnética. Esto ocurre a una frecuencia específica, la cual dependerá de la intensidad del campo magnético y de las propiedades magnéticas del átomo a estudiar.

La RMN también es una consecuencia de la magnitud intrínseca de los momentos magnéticos de los protones y neutrones. Para la mayoría de los átomos, como el Carbono y Oxígeno, el

Resonancia magnética nuclear

momento magnético de los protones y neutrones se anula entre sí, debido a que presentan un número par de neutrones y protones; y los únicos átomos capaces de hacer resonancia, son los núcleos atómicos que tienen un número impar de protones, neutrones o ambos, por tanto, estos átomos son invisibles para la RMN.

Otros núcleos poseen ya sea un número impar de protones (H_1), o neutrones (C_{13}), o ambos; protones y neutrones ($2H$), si estos átomos o isotopos tienen una abundancia natural lo bastante alta, pueden ser utilizados en los experimentos de RMN (Coates,1999).

El principio de la resonancia magnética se basa principalmente en dos pasos secuenciales:

- A. La alineación o polarización de los núcleos magnéticos en presencia de un campo magnético aplicado constante.
- B. La emisión de pulsos de radiofrecuencia con el fin de perturbar el estado de equilibrio alcanzado en el paso 1. La frecuencia utilizada dependerá del campo magnético y el núcleo en observación.

4.1 Generalidades

El primer paso para realizar la resonancia magnética, es magnetizar los fluidos de la muestra aplicando un campo magnético estático (B_0). El momento magnético de los núcleos atómicos (μ) se alinea en dirección del campo magnético y además los núcleos comienzan a realizar un movimiento alrededor de B_0 el cual se le denomina precesión de Larmor (ver figura 30). La cual se denota por la siguiente ecuación:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} |B_0| \quad (10)$$

Resonancia magnética nuclear

Donde f es la frecuencia, B_0 el campo magnético externo aplicado y γ es la constante giromagnética, la cual es una propiedad intrínseca de cada núcleo atómico. El momento magnético de todos los átomos alineados en dirección del campo magnético crean una magnetización o polarización en la muestra. El tiempo requerido para que ocurra la alineación o polarización se denota como tiempo de relajación longitudinal (T_1). Antes de la aplicación del campo magnético, los núcleos se encuentran orientados al azar de tal forma que la suma total de sus momentos magnéticos sea cero.

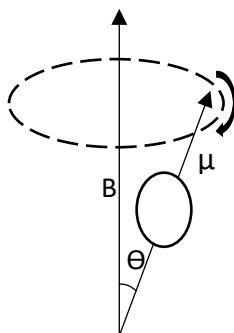


Figura 30. Núcleo magnético precesando alrededor del campo magnético

El segundo paso en el ciclo de mediciones es el de inclinar la magnetización desde la dirección longitudinal hasta un plano transversal. Esta inclinación se logra un pulso de radio frecuencia perpendicular al campo magnético estático (B_0). Para una inclinación eficaz, la frecuencia del pulso oscilatorio debe igualar la frecuencia de Larmor de los protones para que ocurra el fenómeno de resonancia Figura 31.

A un nivel macroscópico, la resonancia causa la inclinación de la magnetización, la cual hace precesión alrededor de (B_0) a la frecuencia de Larmor. El ángulo al cual se inclina la magnetización está dado por:

Resonancia magnética nuclear

$$\theta = \gamma B_1 t \quad (11)$$

Donde:

θ = ángulo de inclinación (grados)

B_1 = Magnitud del campo oscilatorio

t = tiempo de aplicación del pulso de radiofrecuencia

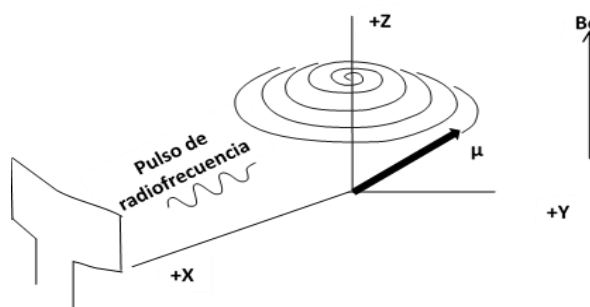


Figura 31. Inclinación del núcleo magnético

Una vez terminado el pulso de radiofrecuencia, la población de protones comienza a desfasarse, o a perder coherencia de fase, es decir, las precesiones de los protones ya no estarán en fase entre sí. Por lo tanto, a medida que el desfase progresa, la magnetización neta disminuye. En esta situación, una bobina receptora que mide la magnetización en la dirección transversal detectará una señal en decaimiento la cual es conocida como FID (señal de decaimiento libre) Figura 32

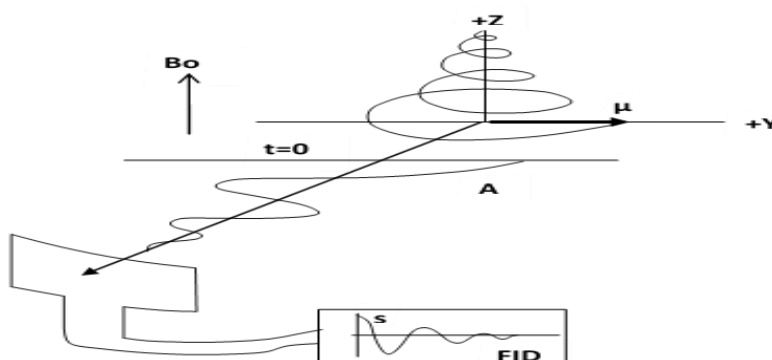


Figura 32. Desfase de protones y medición de ecos

4.2 Tiempos de relajación

Los tiempos de relajación T_1 y T_2 ocurren de manera simultánea durante todo el proceso.

4.2.1 Tiempo de relajación transversal o spin-spin (T_2). El denominado tiempo de T_2 hace referencia al proceso de relajación transversal de la magnitud neta, mediante la cual los espines pierden su fase y empiezan a precesar a diferente frecuencia. Este desfase es producido por tres fenómenos:

- **Interacciones entre espines:** es la causa fundamental, debida a la interacción directa entre pares de espines por lo cual se denomina relajación espín-espín.
- **Desplazamiento químico:** núcleos con diferente desplazamiento químico precesan a diferentes frecuencias.
- **Inhomogeneidades en el campo magnético externo:** núcleos bajo diferentes valores del campo magnético externo precesan a diferentes frecuencias.

Matemáticamente la relajación spin-spin se desarrolla a través de un comportamiento exponencial de primer orden (ver figura 33). La constante de tiempo del proceso T_2 se denomina tiempo de relajación spin-spin y se denota de la siguiente manera:

$$\mu_{xy}(t) = \mu_0 \left(e^{\frac{-t}{T_2}} \right) \quad (12)$$

Donde:

t = el tiempo durante el que los protones están expuestos al campo B_0 .

Resonancia magnética nuclear

$\mu_{xy}(t)$ = la magnitud de la magnetización al tiempo t , cuando se toma la dirección de B_0 a lo largo del eje z .

μ_0 = La magnetización final y máxima en un campo magnético dado.

T_2 también conocido como el tiempo donde la magnetización se ha recuperado un 37% de su valor final, Al cabo de $5xT_2$ el sistema ha perdido más del 99% de su magnetización transversal (xy).

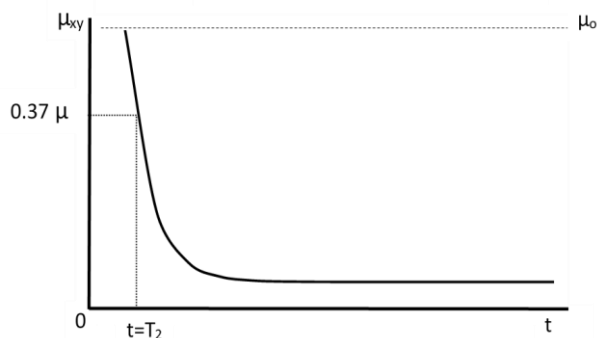


Figura 33. Relajación transversal en el plano XY

4.2.1.1 Obtención de T_2 . En esta técnica, se da una secuencia de pulsos, la cual inicia con un pulso de 90° seguido por una serie de pulsos de 180° , que se utiliza actualmente en las herramientas de perfilaje y en los equipos de laboratorio, conocida como Secuencia CPMG debido a sus inventores, Carr, Purcell, Meiboom y Gill. El espaciamiento entre ecos que por lo general se utiliza es entre $320 \mu\text{seg}$ y $1200 \mu\text{seg}$. La secuencia de pulsos CPMG compensa el desfase causado por las variaciones del campo B_0 , sin embargo, las interacciones moleculares que también causan desfase en los protones es un proceso irreversible.

En la Figura 34 se muestra como la medición comienza con la aplicación de un pulso de 90° ; seguido de un tren de N pulsos de reorientación P_2 , separados por un tiempo entre ecos $t_e=2\tau$ cada

Resonancia magnética nuclear

uno con $\tau_{p2}=2\tau_{p1}$, son aplicados a un tiempo τ después de P_1 con ecos que aparecen a medio camino entre cada pulso reorientación. El decaimiento exponencial T_2 es construido con los picos de cada eco.

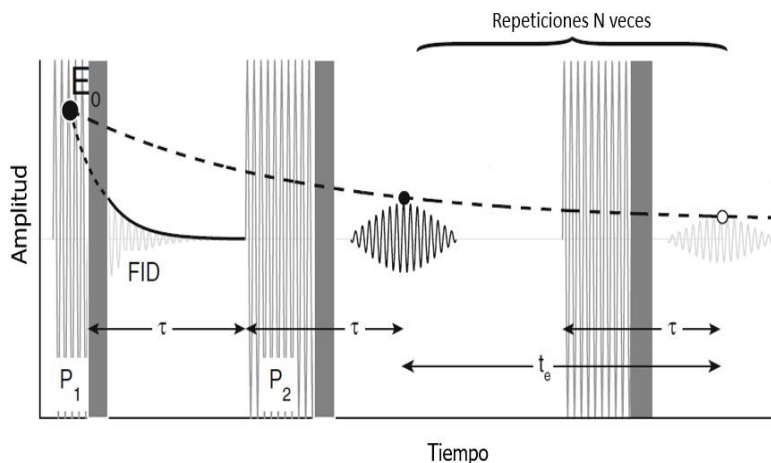


Figura 34. Secuencia de pulsos para producir eco spin. Adaptado de Behroozmand, A. A., Keating, K., & Auken, E. (2015). A review of the principles and applications of the NMR technique for near-surface characterization. *Surveys in Geophysics*, 36(1), 27-85.

La señal de decaimiento libre (FID) es causada por las heterogeneidades del campo magnético que se deben al gradiente del campo magnético y a ciertos procesos moleculares que ocurren en la muestra que se está midiendo. Debido a las heterogeneidades en el campo magnético, protones en ubicaciones diferentes, harán precesión con frecuencias de Larmor diferentes, produciendo así el decaimiento de la señal.

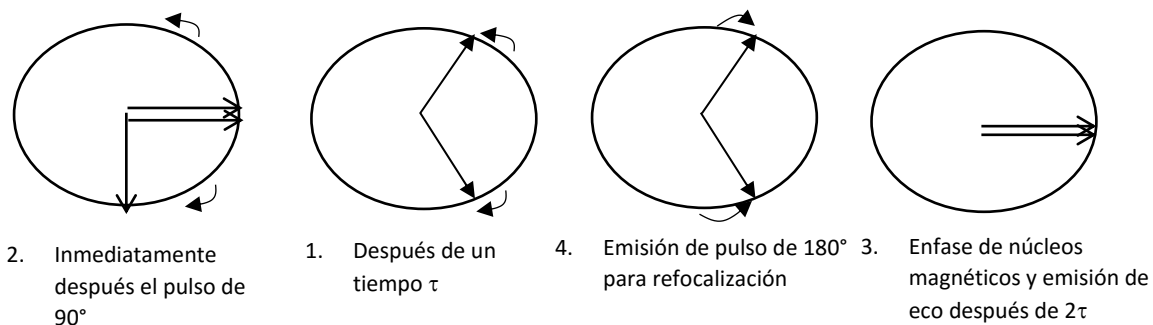


Figura 35. Esquema de reacción de la muestra al aplicar la técnica de secuencia de pulsos CPMG

Resonancia magnética nuclear

La figura anterior explica brevemente la relajación transversal en el plano XY, la cual después del primer pulso de 90° en X, la magnetización transversal alcanza su valor máximo y comienza el proceso de relajación, en el que los espines nucleares comienzan a desfasarse. El pulso de 180° en el eje Y (o su alternativo en el eje X) invierte estas componentes con respecto al eje X (en el otro caso respecto al eje Y) produciendo tras un tiempo τ su refocalización.

4.2.2 Tiempo de relajación longitudinal o spin-red (T_1). Una vez que los protones están alineados con el campo magnético estático, se dice que están polarizados. La polarización no ocurre inmediatamente, sino que más bien crece en una constante de tiempo, que es el tiempo de relajamiento longitudinal T_1 Figura 36:

$$\mu_z(t) = \mu_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (13)$$

Donde:

t = el tiempo durante el que los protones están expuestos al campo B_0 .

$\mu_z(t)$ = la magnitud de la magnetización al tiempo t , cuando se toma la dirección de B_0 a lo largo del eje z .

μ_0 = La magnetización final y máxima en un campo magnético dado.

T_1 = es el tiempo en el que la magnetización alcanza 63% de su valor final, y tres veces T_1 es el tiempo en el que se logra el 95% de la polarización.

Este tiempo está asociado a la relajación longitudinal; por la que la colectividad de espines nucleares recupera el equilibrio térmico mediante transiciones entre los estados de espín - 1/2 (mayor energía) y + 1/2 (menor energía), recuperando la magnetización longitudinal (en el eje z).

Resonancia magnética nuclear

El equilibrio térmico se alcanza tras intercambios de energía asociados a dichas transiciones. Este fenómeno es debido al acoplo entre los espines nucleares y sus entornos moleculares y se denomina relajación espín-red.

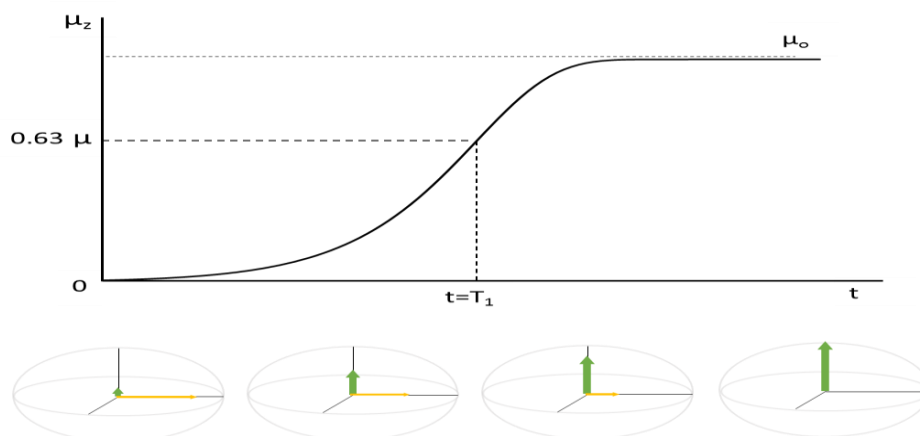


Figura 36. Recuperación de polarización y Tiempo de relajación longitudinal

4.2.2.1 Obtención de T_1 . Dado que la magnetización no puede ser medida en la dirección longitudinal, debe ser medida en la dirección transversal. Existen dos secuencias de pulsos que se usan típicamente para determinar T_1 , La primera de estas se conoce como secuencia de pulsos inversión-recuperación seguida de la secuencia de pulso recuperación-saturación. Ambas secuencias consisten en un pulso inicial que invierte la magnetización inicial y luego un segundo pulso que hace girar el componente de magnetización que se ha recuperado en el plano z dentro del plano XY para ser medido.

La secuencia de pulso de recuperación saturación Figura 37. Consiste en la aplicación de dos pulsos de 90° separados por un tiempo de retardo de τ_D , una vez que el sistema ha vuelto a equilibrio térmico, es decir, un tiempo de recuperación mayor que o igual a $3T_1$ ha transcurrido, la secuencia se repite con un nuevo τ_D (tiempo entre pulsos). Al registrar la magnitud inicial de la FID tras el segundo pulso de 90° , la recuperación exponencial, caracterizada por T_1 , se determina.

Resonancia magnética nuclear

Debido a que el sistema necesita volver al equilibrio entre cada conjunto de pulsos, la determinación de T_1 requiere mucho más tiempo de medición que la determinación de T_2 usando la secuencia de pulsos CPMG. Sin embargo, la ventaja de las mediciones T_1 es que no se ven afectadas por la falta de homogeneidad en el campo magnético.

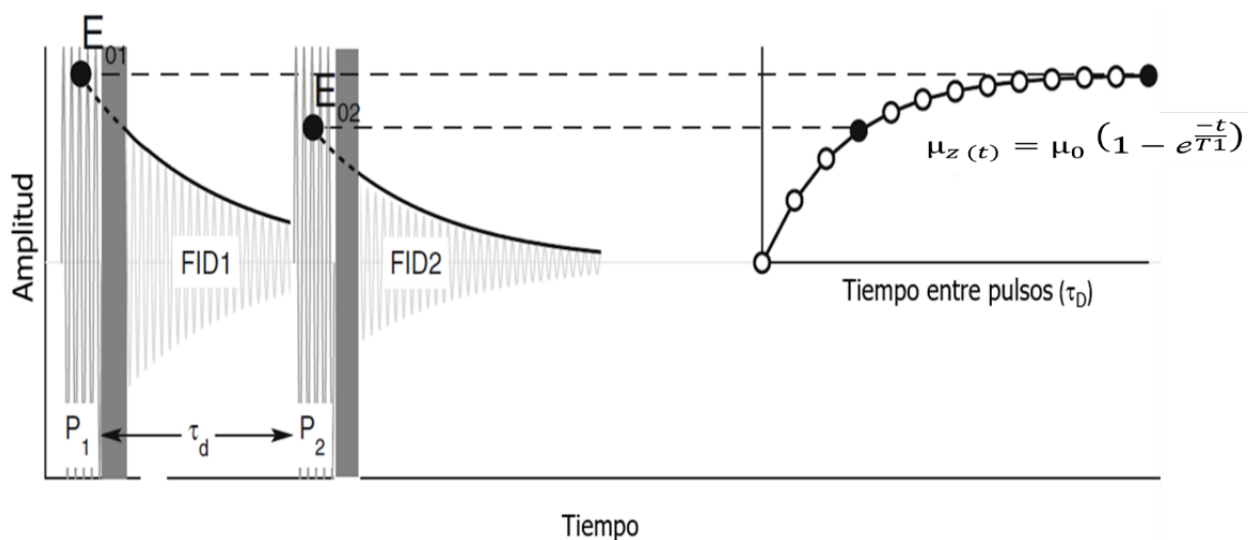


Figura 37. Secuencia de pulsos de recuperación de saturación. Adaptado de Behroozmand, A. A., Keating, K., & Auken, E. (2015). A review of the principles and applications of the NMR technique for near-surface characterization. *Surveys in Geophysics*, 36(1), 27-85.

La técnica de recuperación inversión tiene el mismo fundamento que el método anterior, solo que en este caso el primer pulso de la secuencia es de 180° (invierte el sentido de la magnetización) y por tanto la curva resultante es:

$$\mu_z(t) = \mu_0 (1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (14)$$

4.3 Mecanismos de relajación RMN para fluidos en un medio poroso

Resonancia magnética nuclear

Los relajamientos longitudinales T_1 y transversal T_2 están causados por interacciones magnéticas entre protones. Desde un punto de vista atómico, el relajamiento T_1 ocurre cuando un sistema de protones haciendo precesión transfiere energía a sus alrededores. El protón donante se relaja a su estado de baja energía, en el cual el protón hace precesión a lo largo de la dirección de B_0 . La misma transferencia también contribuye al relajamiento de T_2 . Además, el desfase contribuye al relajamiento de T_2 sin involucrar una transferencia de energía a los alrededores. Por lo tanto, el relajamiento transversal es siempre más rápido que el relajamiento longitudinal; en consecuencia, T_2 es siempre menor o igual a T_1 .

Para fluidos en los poros de un material, hay tres mecanismos de relajamiento independientes, todos estos tres procesos trabajan en paralelo; por lo tanto, los tiempos T_1 y T_2 de fluidos encontrados en un medio poroso están dados por:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2Superficie}} + \frac{1}{T_{2difusion}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1bulk}} + \frac{1}{T_{1Superficie}} \quad (16)$$

El proceso de difusión en presencia de gradientes de campo magnético, sólo afecta el relajamiento T_2 . La importancia relativa de los tres mecanismos de relajamiento depende del tipo de fluido presente, los tamaños de poro, la potencia del relajamiento por superficie, y la mojabilidad de la roca.

5. Determinación del porcentaje de humedad en HPAM utilizando RMN de bajo campo

El desarrollo de la metodología para la determinación del contenido de agua de muestras poliméricas mediante el equipo de bajo campo se encuentra resumido en la figura 38.

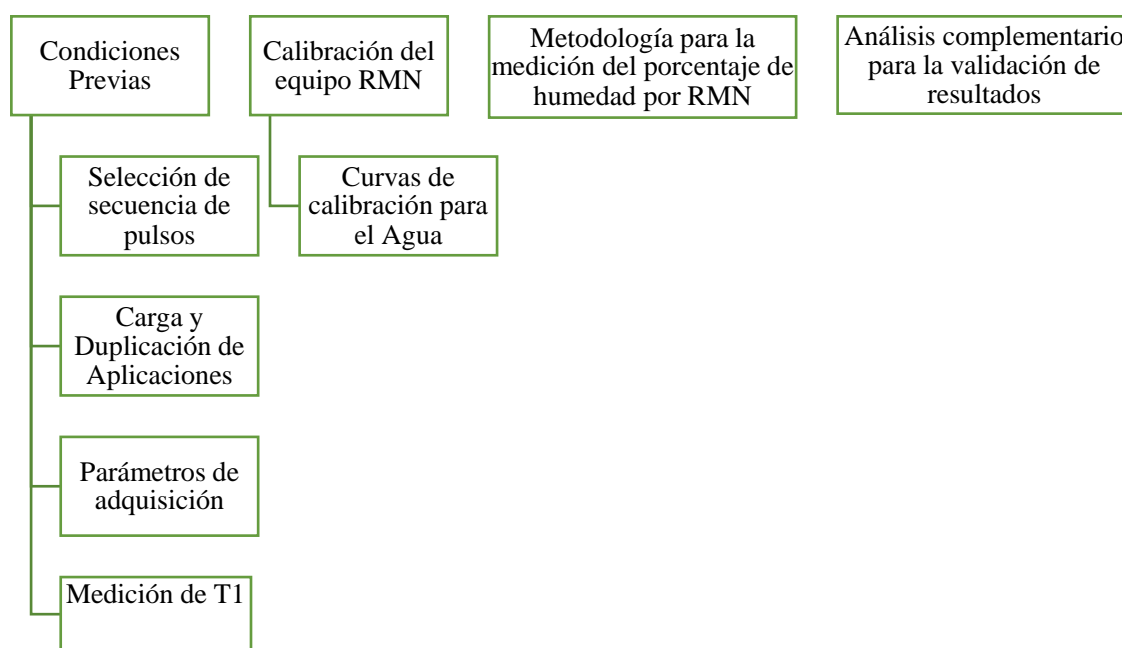


Figura 38. Esquema para la medición de humedad por RMN

5.1 Condiciones previas

Inicialmente se especifica el equipo a utilizar con el cual se llevará a cabo el desarrollo de esta parte de la investigación y, a partir de este, cada una de las condiciones necesarias a la hora de tomar la respuesta entregada en pantalla.

5.1.1 Equipo.

- Minispec Bruker BioSpin serie mq7,5 que cuenta con un campo magnético de 0,17 Tesla y con frecuencia de resonancia de 7,5 MHz.

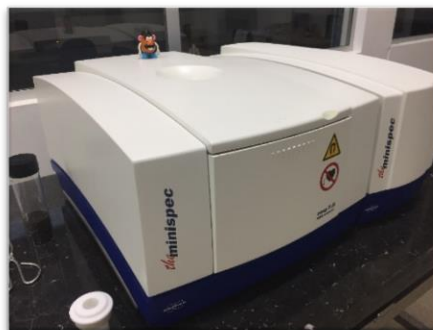


Figura 39. Equipo RMN de bajo campo

En este equipo pueden utilizarse tubos RMN de 10 y 50 mm de diámetro y, por ende, se cuenta con la disponibilidad de un adaptador. Ver figura 40

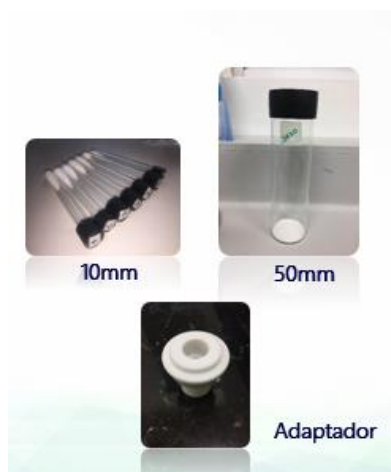


Figura 40. Tubos RMN y adaptador

5.1.1.1 Selección de secuencia de pulsos. Para la realización del protocolo se probaron diferentes secuencias de pulsos para cuantificar la cantidad de agua inicial asociada al polímero. Entre estas, se encontraba la secuencia CPMG, la cual fue descartada debido a que el tiempo mínimo entre pulsos (τ) permitido por el equipo era de 0.0576 milisegundos, lo cual, a pesar de ser un valor mínimo, causaba un desajuste pronunciado en la curva de decaimiento (FID) y en su amplitud inicial. En la figura 41 y 42 se puede apreciar el desajuste en el comportamiento de decaimiento de la señal, el cual fue característico y común para todos los polímeros estudiados.

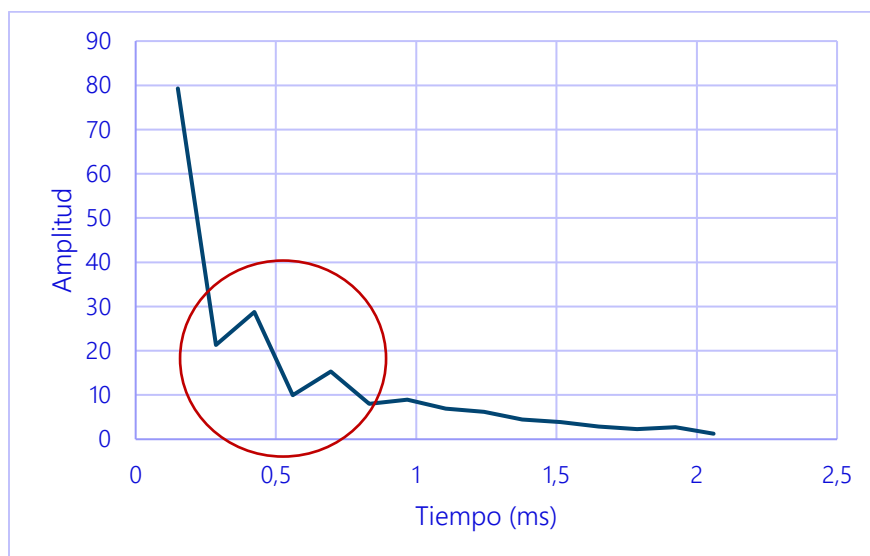


Figura 41. Amplitud vs tiempo de adquisición (ms) de FLOPAAM 3430

Resonancia magnética nuclear

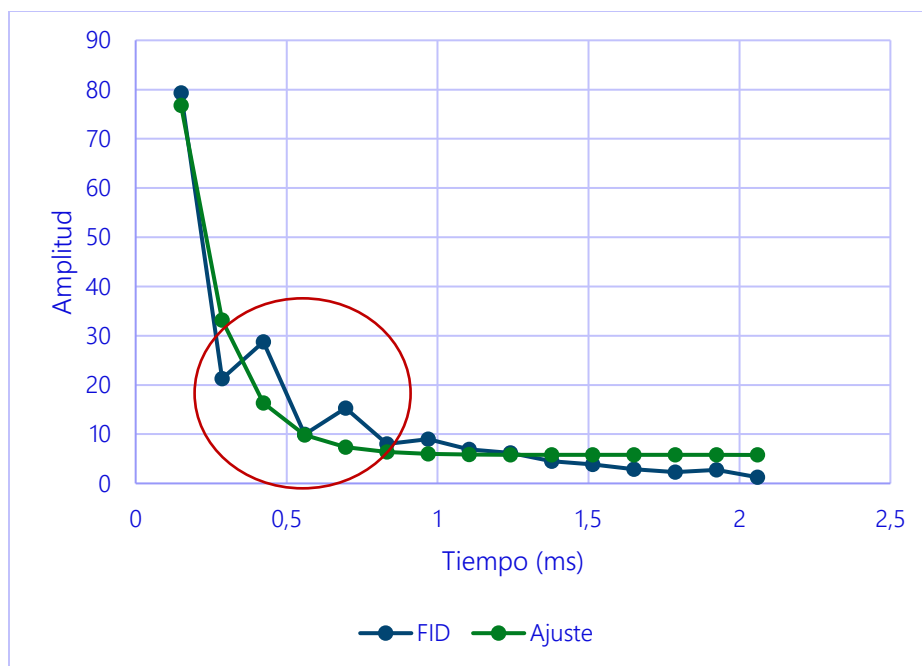


Figura 42. Ajuste a la curva de decaimiento (FID) de FLOPAAM 3430

En función de lo anterior, la secuencia de pulsos empleada para el desarrollo de la metodología fue la secuencia *One pulse*, que además de no presentar ningún salto inesperado en la FID (Figura 43), evita el tratamiento adicional de datos, necesario con las demás secuencias de la biblioteca de aplicaciones. De esta manera, se establece que la variable objetivo para la determinación del contenido de humedad es la amplitud inicial de la señal que es proporcionada directamente por el software mediante la aplicación *Índice de Hidrógeno*, el cual representa la cantidad total de protones (hidrógenos) presentes en el analito o muestra de interés. Esto también, teniendo en cuenta que el equipo solo detecta los protones del agua asociada del polímero, y no del polímero como material matriz.

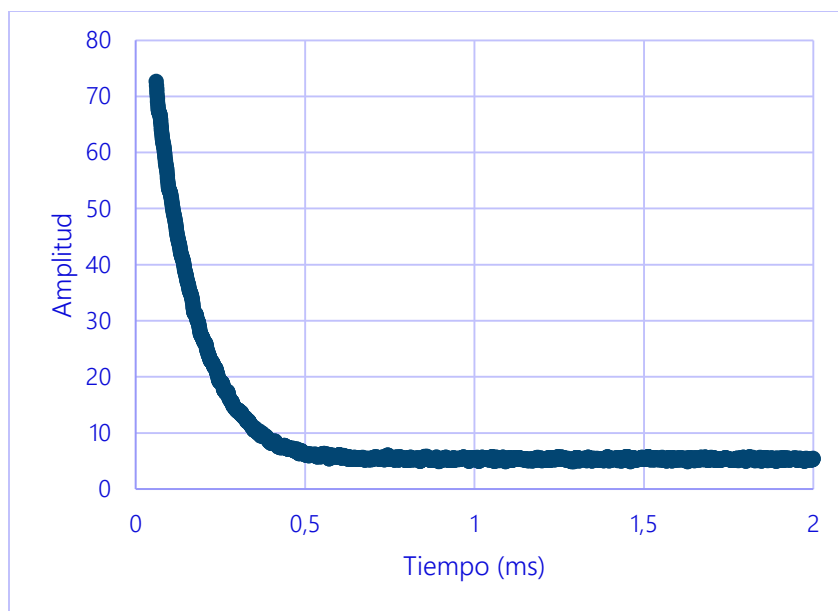


Figura 43. FID a partir de secuencia One pulse.

5.1.1.2 Carga y duplicación de aplicaciones. Debido a que las aplicaciones están precargadas en el software del equipo y son para uso común, es necesario ubicarla en la biblioteca respectiva y realizar la duplicación de aquella seleccionada (Índice de hidrogeno), con el fin de evitar alterar las condiciones base iniciales o estándar que trae el equipo por defecto. Es necesario seguir los siguientes pasos para su carga y duplicación:

A. Se abre el programa en el icono minispec NF, del cual aparecerá la pantalla principal de este software. Ver figura 44 y 45

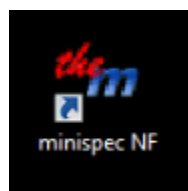


Figura 44. Icono software minispec NF.

Resonancia magnética nuclear

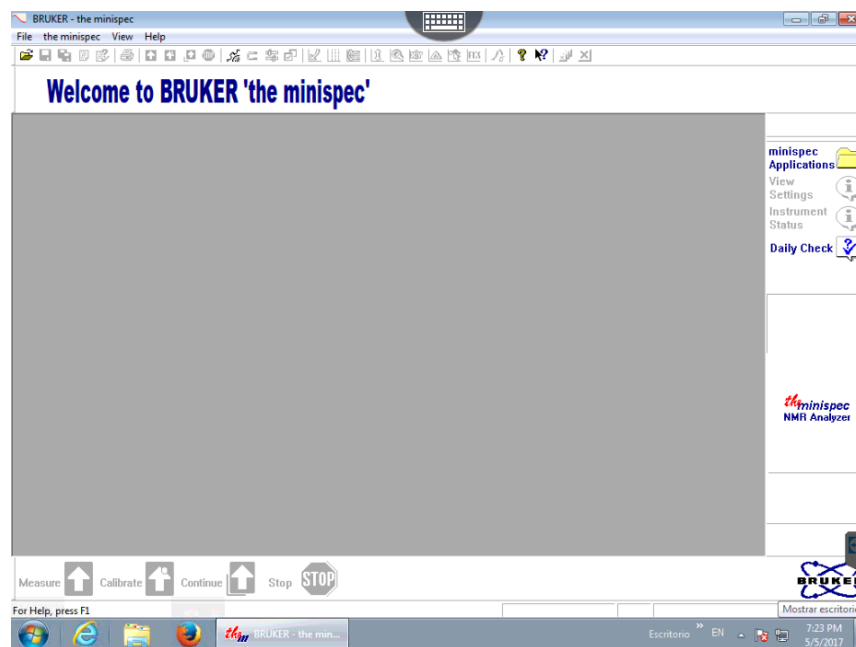


Figura 45. Ventana de inicio al software de resonancia para bajo campo.

B. En parte izquierda de la pantalla, se da click en la opción minispec applications, de la cual se despliega la ventana Select minispec application. Ver figuras 46 y 47.

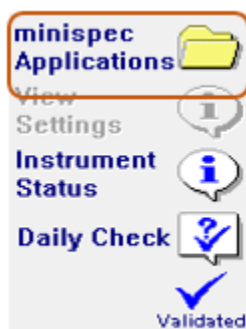


Figura 46. Botón minispec applications para selección de aplicación en el programa

Resonancia magnética nuclear

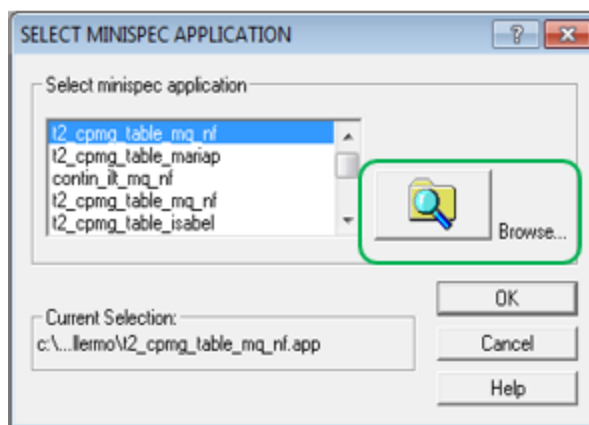


Figura 47. Ventana Select Minispec Application.

C. Se ingresa en el icono Browse el cual me guía a la ventana Abrir (ver figura 48) en donde se encuentra la biblioteca con todas las aplicaciones precargadas y se selecciona hydrogen_index_mq_nf.app dando click en abrir.

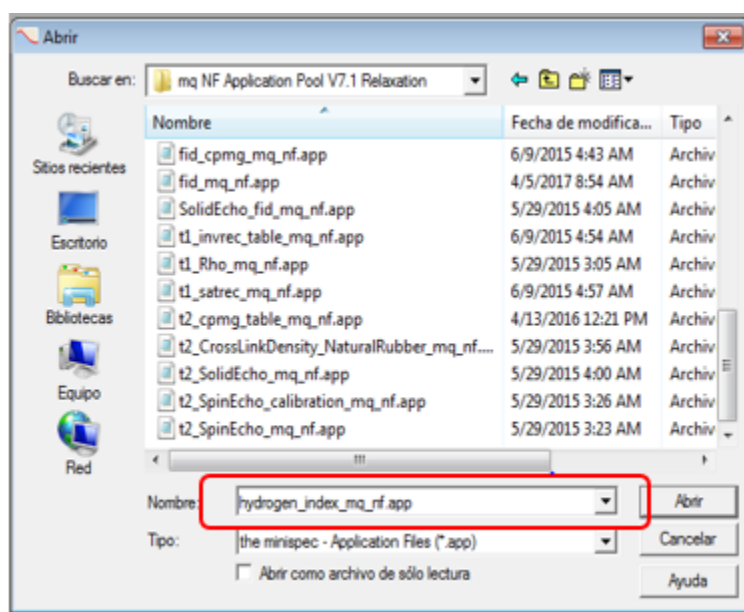


Figura 48 Ventana de Biblioteca de aplicaciones precargadas.

Resonancia magnética nuclear

D. Cargada la aplicación deseada, se procede a realizar el duplicado. El primer paso es dirigirse a la Barra de Herramientas, ubicada en la parte superior de la ventana y se selecciona la opción File. Allí se escoge el link Duplicate application As... Ver figura 49.

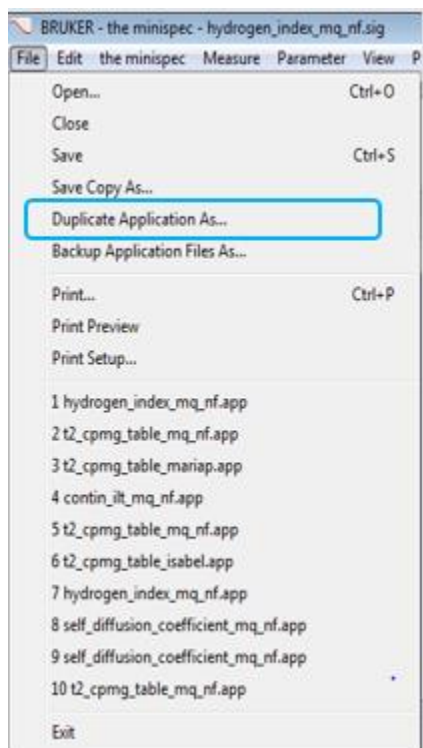


Figura 49. Barra de herramientas para duplicar aplicaciones

E. En la ventana que se despliega del paso anterior, se ubica el destino del duplicado y se cambia el nombre para mayor seguridad.

Resonancia magnética nuclear

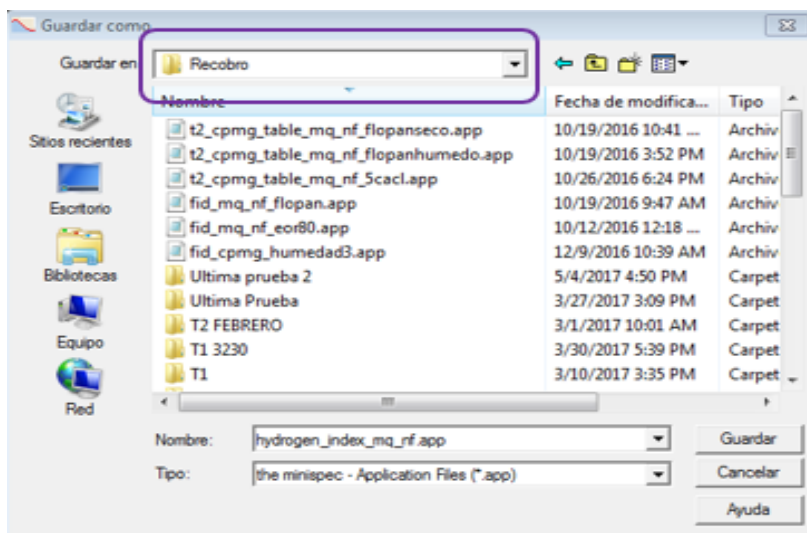


Figura 50 Ventana Guardar como nuevo destino de la aplicación duplicada

F. De nuevo se procede a cargar la aplicación, pero en este caso la duplicada y para verificar que se está utilizando la adecuada, en la parte inferior de la ventana principal se observa la dirección correspondiente.



Figura 51. Dirección destino de aplicación duplicada.

5.1.1.3 Parámetros de adquisición. Conforme a un número importante de pruebas hechas, se estableció la importancia de la sensibilidad de los parámetros de adquisición y de la aplicación, en función de su efecto sobre la señal obtenida. Esto se debe a las características de relajación de la muestra y a una relación directa entre la cantidad de masa, la ganancia necesaria para ajustar su intensidad y la resolución de la curva. Para aplicar la metodología planteada en el presente trabajo, se establecen una serie de condiciones que el usuario debe mantener como constantes a la hora de hacer la medición.

Resonancia magnética nuclear

La interfase del software utilizado en el equipo de bajo campo se presenta en la figura 52, en la cual se encuentran los parámetros de adquisición seleccionados para asegurar la medición apropiada, para llegar a esta ventana se selecciona en la barra de herramientas de la pantalla principal del software la opción Parameter y en esta el link Acquisition parameter table, ver figura 53.

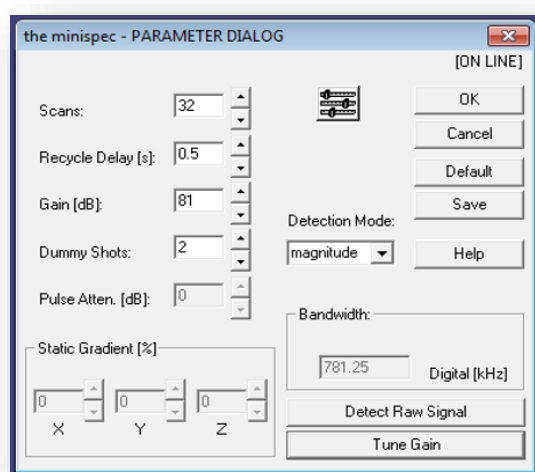


Figura 52. Interfase software minispec para selección de parámetros de adquisición

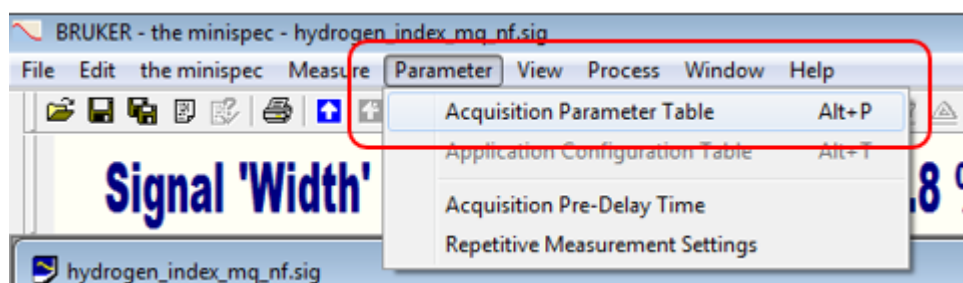


Figura 53. Barra de herramientas para ingresar a la ventana de parámetros de adquisición.

Resonancia magnética nuclear

- **Número de escaneos:** El número de escaneos es el número de veces que el experimento de resonancia se repite para promediar la señal obtenida al dar el resultado evaluado. Este valor depende de la potencia de la señal, la relación señal a ruido (la cual limita la precisión de la medición) y de la rapidez del análisis deseada.

Se sensibilizó el número de escaneos hasta alcanzar un valor de 32, el cual no afectara la amplitud inicial de la señal, partiendo del valor mínimo de 4 escaneos para aumentarlo en un factor potencia base 4 hasta su valor final.

- **Recycle delay (RD):** Este parámetro es importante para garantizar una correcta medición pues es el tiempo de retraso en segundos que permite una completa recuperación de la magnetización antes de iniciar un nuevo escaneo. Los polímeros, en particular, por su naturaleza sólida requieren de un valor muy bajo y este es hallado a partir de la medición del tiempo de relajación T_1 , garantizando un valor mayor a 5 veces T_1 .

Para establecer este valor para el polímero se inició con un valor de 0,1 segundos, resultado de multiplicar por 5 el valor de 20,6 ms hallado previamente en el procedimiento mostrado en la sección 5.1.1.4, y se aumentó hasta encontrar el valor final de 0,5 segundos en cual se cumplía la condición de relajación total de los protones y la amplitud obtenida no variaba.

- **Gain o Receiver Gain (RG):** Ajusta la amplificación de la señal en el receptor, el cual depende (proporcionalmente) de la cantidad de masa o población de protones que se presenten en la muestra. Los valores permitidos están dentro de un rango de 40 – 119 [dB].

Resonancia magnética nuclear

El valor de gain se ajustó automáticamente para cada muestra ya que este es dependiente del tipo y cantidad de sustancia a analizar. Con cada valor generado se garantiza una intensidad inicial de la curva entre el 70 – 90%.

- **Dummy Shots:** Número de scans que se realizan previamente a cada ciclo de la secuencia de pulsos. Estos se realizan para asegurar que el primer scan tenga el mismo comportamiento que los subsecuentes.

Se seleccionó el valor de 2 dummy shots predeterminado como recomendación del manual del equipo.

5.1.1.4 Medición de T_1 a muestras poliméricas. Otra condición importante es tener inicialmente el valor de T_1 de las muestras a utilizar, ya que es parámetro de entrada necesario en la configuración de la aplicación y del cual dependerán todos los aspectos de la medición. A continuación, se describe el procedimiento obtener el valor.

La naturaleza de los polímeros analizados es la misma, por ende, se usó el polímero con mayor humedad de acuerdo a la ficha técnica entregada por el fabricante, y se determinó su T_1 . Para ello se usó un duplicado de la aplicación de inversión recuperación. Esta secuencia se da de la siguiente forma:

$$\{[RD - 90^\circ - IR \text{ Delay} - 90^\circ - RDT - \text{asd}]NS\} N \quad (17)$$

Donde:

Resonancia magnética nuclear

RD: tiempo de reciclaje, definido por el Usuario

IR Delay: intervalo de retraso incremental en cada proceso de inversión recuperación (a diferencia de las secuencias para T_2 , el tiempo entre pulsos incrementa en cada escaneo)

NS: es el número de escaneos para un punto

N: es en número de puntos a ser colectados

El procedimiento a seguir para el cálculo de T_1 es el siguiente:

A. Se pesan 4 gramos de polímero en polvo y se disponen en un tubo de ensayo de 10mm con su respectiva tapa y se introducen en el espectrómetro.

B. Se selecciona la aplicación saturación recuperación en la biblioteca de aplicaciones, se duplica y se procede a configurar la aplicación como se muestra en las figuras 54 y 55.

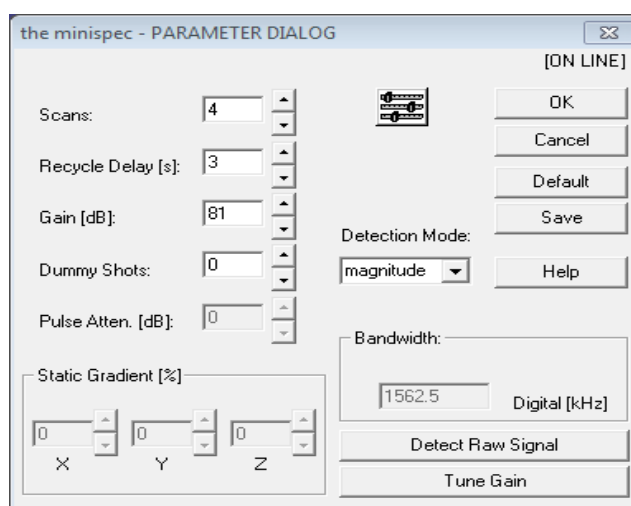


Figura 54. Parámetros de adquisición secuencia de pulsos recuperación saturación

Resonancia magnética nuclear

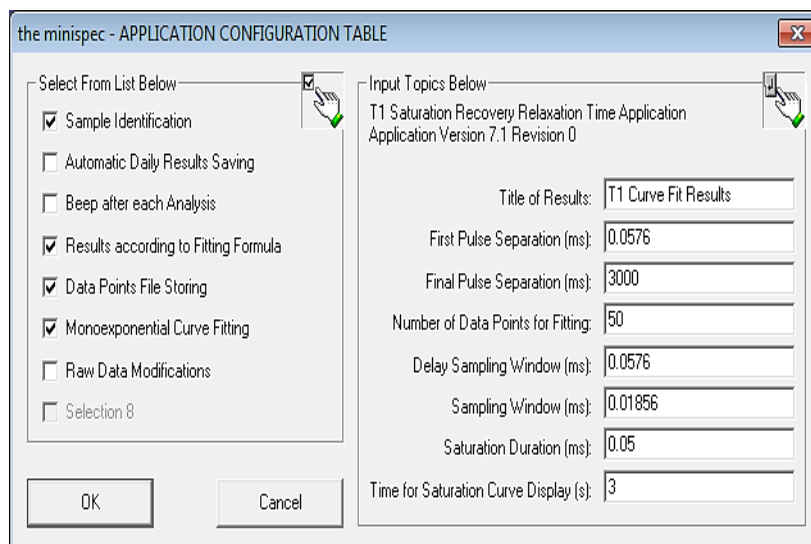


Figura 55. Parámetros aplicación pulso recuperación saturación

C. Con todos los parámetros establecidos. Se procede a tomar el espectro para la muestra en estudio.

La lectura de T_1 para las muestras de polímero se presenta a continuación, en donde el valor señalado fue característico para todas las muestras.

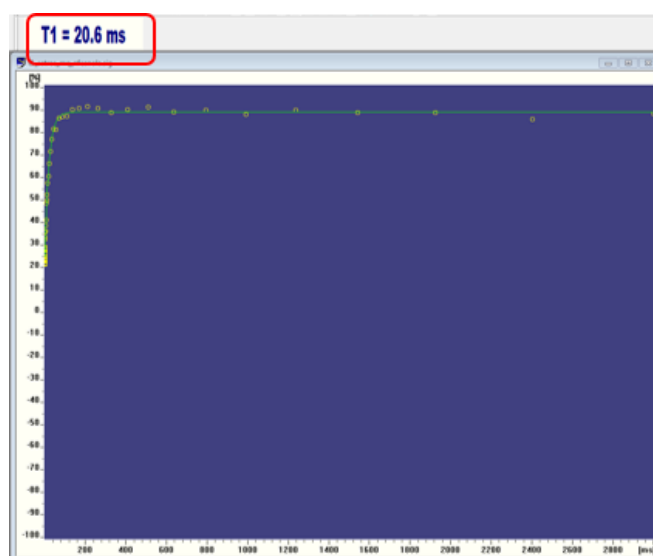


Figura 56. Valor de T_1 para el polímero medido por el equipo RMN de bajo campo

De acuerdo a los resultados, el tiempo de relajación T_1 para el agua asociada al polímero está en promedio en el orden de 20,6 ms, mientras que, para el agua libre, usando la misma secuencia el T_1 es de 3600ms.

5.2 Calibración del equipo RMN

5.2.1 Curvas de calibración para el agua. Para la correcta medición del porcentaje de humedad en poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, se pretende encontrar la relación entre la ganancia del receptor, la amplitud registrada y la cantidad de masa, generando curvas de calibración donde se identifiquen estas tres variables.

Se deben generar curvas de calibración para obtener la relación entre cantidad de agua que se lleva al espectrómetro e intensidad emitida por esta. Una curva de calibración es un procedimiento de análisis muy utilizado en estudios cuantitativos, la cual representa gráficamente la señal que se mide en el equipo en función de la concentración de un analito. En resonancia magnética nuclear, la señal obtenida es la amplitud y esta varía con la cantidad de hidrógeno medible presente en la muestra. En un fluido dado, donde las moles de hidrógeno son constantes, la amplitud varía linealmente con la masa o el volumen.

Para llevar a cabo la construcción de la curva de calibración, se ha propuesto utilizar diferentes cantidades de agua; para este caso miligramos, y se realizó la toma del espectro para cada cantidad de agua.

Resonancia magnética nuclear

Para que la variabilidad sea mínima y el intervalo lineal sea suficiente el número de puntos es mayor de cinco.

La pendiente de la gráfica obtenida es llamada índice de amplitud (IA)

$$IA = \frac{AMPLITUD}{MASA} \quad (18)$$

Por ende;

$$MASA_{muestra} = \frac{AMPLITUD_{medida}}{IA} \quad (19)$$

Cada equipo de RMN tiene su propio valor de índice de amplitud del agua. Se debe tener en cuenta que este índice es independiente de la densidad del agua, la composición iónica y sólo se verá afectado en condiciones extremas de salinidad o presencia de hierro.

El siguiente es el procedimiento a seguir para generar la curva de calibración:

A. Se pesan y registran las cantidades de agua a ser utilizadas para generar la curva de calibración.

En este caso se toman los valores mínimos y máximos leídos para cada Gain partiendo de un valor aproximado de 100 mg hasta 1000 mg, que correspondería al rango de cantidad de agua presente en una muestra de polímero de aproximadamente 4,5 gramos.

B. Se ubica la muestra en el equipo, y se espera aproximadamente 15 minutos, tiempo necesario para estabilizar la temperatura de medición del equipo (40°C). Para este experimento se necesita un set de parámetros específico con las variables de secuencia de pulso y otras configuraciones que se muestran en la siguiente tabla, seleccionados a partir de la sensibilización previamente realizada.

Tabla 12

Parámetros de medición para agua libre

Parámetro	Valor
Secuencia de pulsos	90°
Tiempo de retardo	20 segundos
Dummy Echos	2
Numero de scans	32
Gain	Ajustado automáticamente

C. Con todos los parámetros establecidos se procede a tomar el espectro para cada una de las cantidades previamente establecidas. A partir de la recopilación de valores se logran tabular las diferentes masas para cada Gain, generando su índice de amplitud. De la misma forma se realiza este procedimiento para cada Gain y se encuentra la relación de índice de amplitud para cada uno de ellos.

Toda la información esta compilada en la siguiente figura, en la cual se puede observar el comportamiento exponencial que se presenta al realizar la medición de una masa de agua constante variando el valor de Gain desde el mínimo seleccionado de 75 hasta el máximo valor en el cual el equipo realiza la medición.

Resonancia magnética nuclear

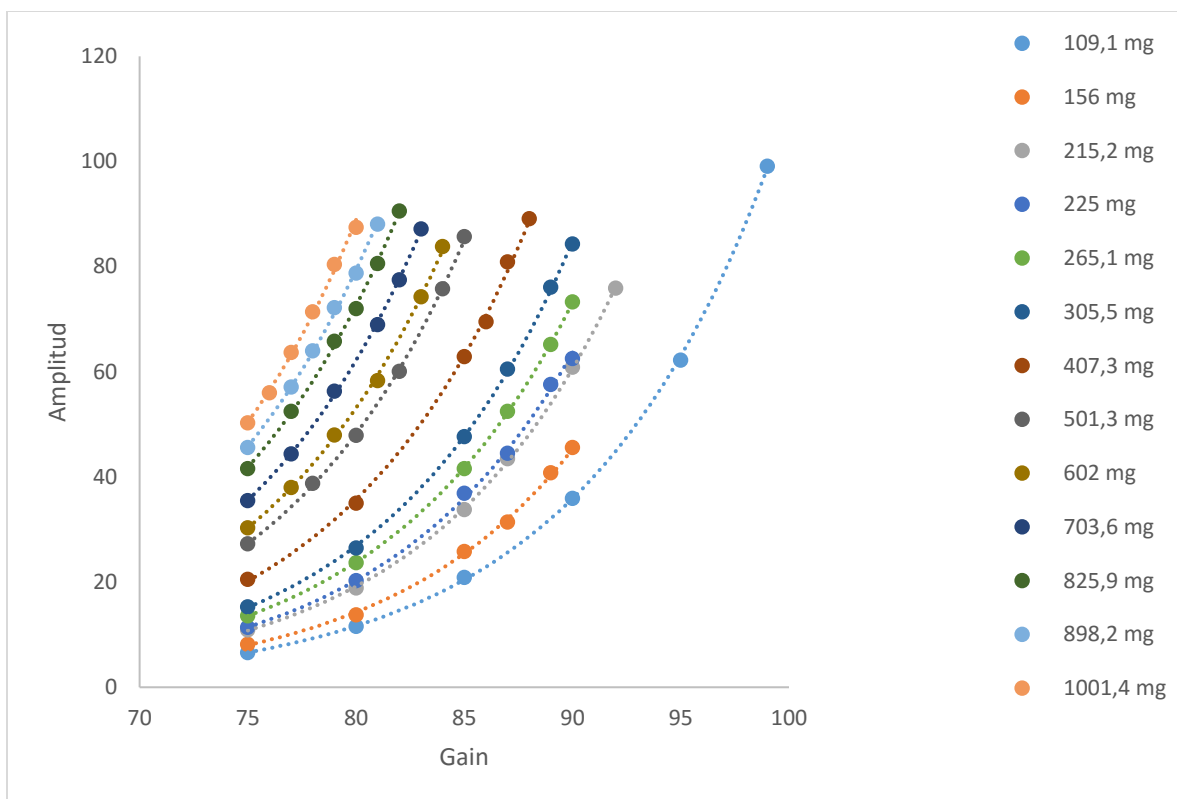


Figura 57. Curvas de amplitud vs Gain para diferentes valores de masa de agua

Una vez obtenido los puntos experimentales, se procede al cálculo de las líneas de tendencia para cada de una de las cantidades de agua constantes en la Tabla 13.

Se puede apreciar el buen ajuste de las líneas de tendencia exponencial a los puntos experimentales; ya que el coeficiente de determinación (R^2) tiene un valor bastante cercano a uno, lo cual indica una alta fiabilidad de los resultados obtenidos. Así, se procede a graficar la variación de la amplitud en función de las diferentes masas de agua a un valor de Gain fijo (valores representados a la derecha de la figura 58) para la determinación de las curvas de calibración.

Resonancia magnética nuclear

Tabla 13

Ecuaciones exponenciales para valores de masa constantes

Cantidad de agua (mg)	Formula	R²
109,1	= 0.0014e ^{0.1125x}	0,9999
156	= 0.0014e ^{0.1153x}	0,9989
215,2	= 0.0019e ^{0.115x}	0,9998
225	= 0.0022e ^{0.1142x}	0,9993
265,1	= 0.003e ^{0.1124x}	1
305,5	= 0.0028e ^{0.1147x}	0,9998
407,3	= 0.004e ^{0.1138x}	0,9992
490	= 0.0051e ^{0.1132x}	0,9997
602	= 0.0068e ^{0.1121x}	0,9993
703,6	= 0.0082e ^{0.1117x}	0,9996
825,9	= 0.0109e ^{0.11x}	0,9992
898,2	= 0.0122e ^{0.1098x}	0,9987
1001,4	= 0.0102e ^{0.1134x}	0,9973

Resonancia magnética nuclear

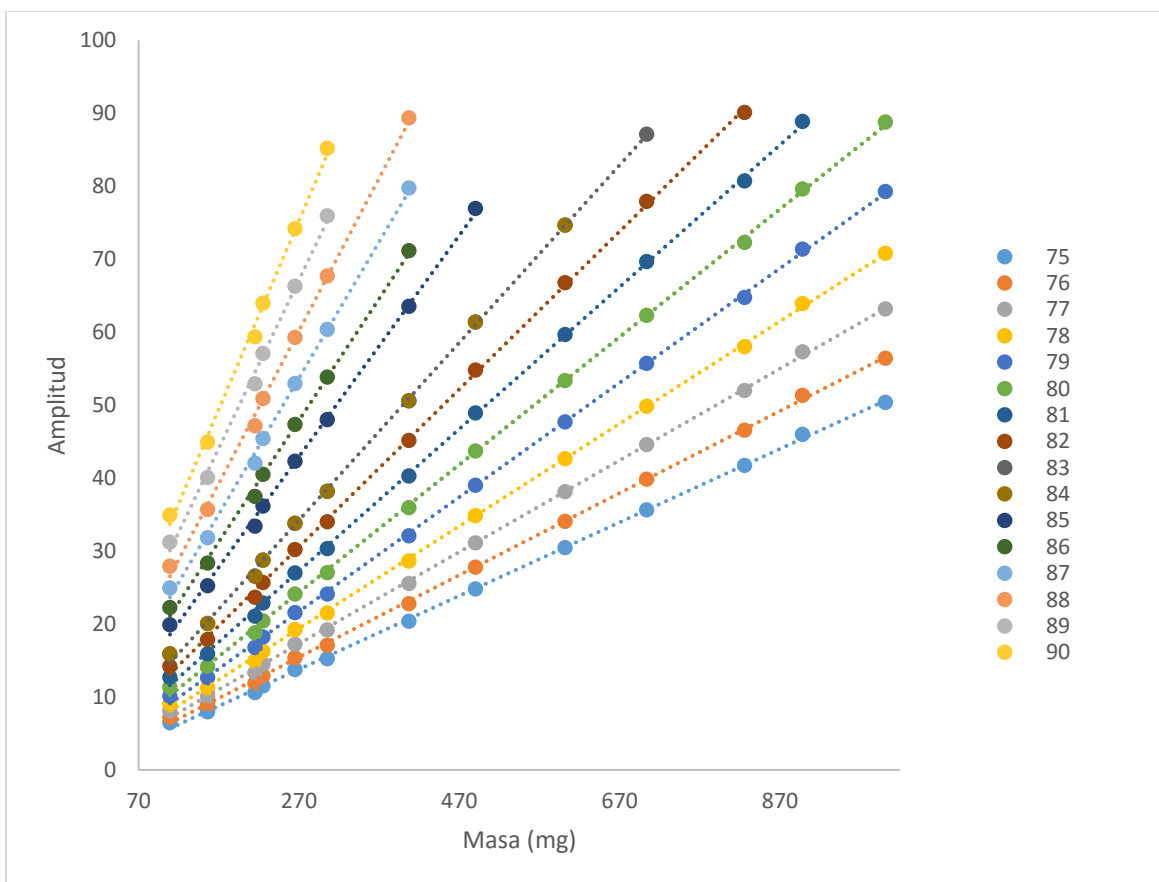


Figura 58. Curvas de calibración para el agua

Finalmente, los valores de índice de amplitud para cada valor de Gain fijo, son determinados a partir de la figura anterior (pendiente de las líneas) y el resultado es presentado a continuación en la siguiente tabla:

Resonancia magnética nuclear

Tabla 14

Valores de Índice de Amplitud para cada Gain

Gain	Índices de amplitud	R²
75	0,0507	0,9994
76	0,0566	0,9995
77	0,0633	0,9995
78	0,0708	0,9995
79	0,0792	0,9995
80	0,0886	0,9995
81	0,099	0,9992
82	0,1107	0,9987
83	0,1247	0,9986
84	0,1402	0,9978
85	0,1578	0,9964
86	0,1773	0,993
87	0,1987	0,9932
88	0,2227	0,9933
89	0,2516	0,9871
90	0,282	0,9873

5.3 Metodología para la determinación del contenido de agua en HPAM mediante RMN

A partir de todo el análisis previamente realizado se propone la siguiente metodología:

5.3.1 Equipos.

- Espectrómetro de bajo campo Bruker Biospin mq7,5
- Balanzas y espátulas

5.3.2 Insumos.

- Polímero (Poliacrilamida)

5.3.3 Procedimiento.

A. Pesar aproximadamente 4 a 4,5 gramos de muestra de polímero.

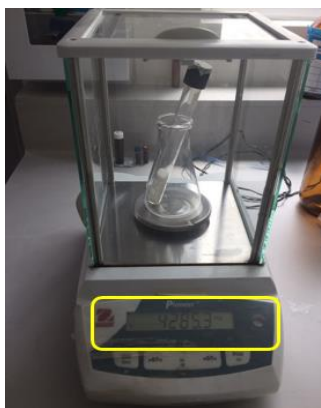


Figura 59. Balanza con peso aproximado del polímero.

Resonancia magnética nuclear

- B.** Ubicar la muestra en el equipo y esperar 15 minutos con el fin de alcanzar la temperatura de trabajo del equipo (40°C).



Figura 60. Ubicación del tubo RMN en el equipo.

- C.** Habilitar la secuencia de pulso Índice de hidrogeno ya precargada y duplicada como se describe en la sección 5.1.1.2.
- D.** Ajustar automáticamente el valor de Receiver Gain en la ventana de parámetros de adquisición (ver figura 50). Los demás parámetros a los cuales se miden la muestra de polímero han sido sensibilizados, como se ha mencionado anteriormente en la sección 5.1.1.3 y se pueden observar nuevamente en la tabla 15.

Tabla 15

Parámetros de medición para muestras poliméricas

Parámetro	Valor
Numero de scans	32
Tiempo de retardo	0,5 segundos
Dummy Echos	2

Resonancia magnética nuclear

E. Correr la medición y registrar el valor de amplitud inicial mostrado en pantalla.

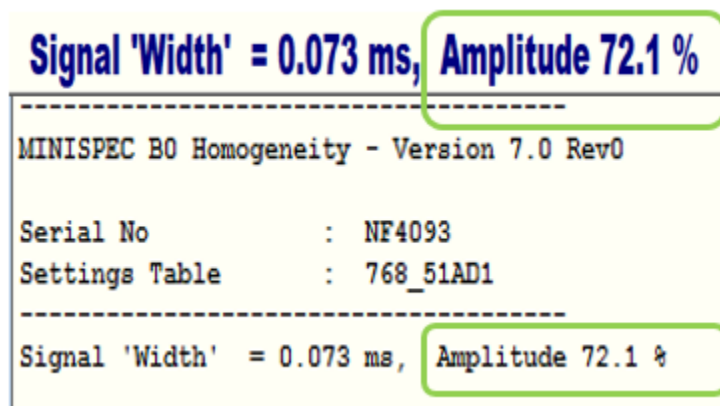


Figura 61. Valor de amplitud inicial medida por el equipo RMN de bajo campo.

F. Con la siguiente expresión determinar finalmente el contenido de agua por RMN, teniendo en cuenta el índice de amplitud obtenido mediante el proceso de calibración mostrado en la sección 5.2 y la cantidad de muestra utilizada:

$$\%humedad = \left(\frac{\frac{\text{amplitud leída}}{IA}}{\text{masa inicial}} \right) * 100 \quad (20)$$

Donde:

Amplitud leída: Valor de amplitud obtenido para la muestra a un valor de RG ajustado

IA: Pendiente de grafica de amplitud vs masa de agua al RG ajustado

Masa inicial: Peso registrado por la balanza antes de ingresar la muestra al equipo

5.4 Resultados

Resonancia magnética nuclear

La anterior metodología fue utilizada para encontrar el valor de porcentaje de humedad para las 4 mismas muestras empleadas en el procedimiento convencional, ver Tabla 2. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 16

Valores registrados en la medición RMN de bajo campo

Polímero	Prueba	Peso inicial	GAIN ajustado	Índice de amplitud	Amplitud
3630	1	4254			71,4
	2	4228,6	85	0,158	71,3
	3	4222,2			71,6
3430	1	4271,9			78,2
	2	4291,1	82	0,111	78,3
	3	4298,9			77,9
3330	1	4287,5			73,5
	2	4253,9	80	0,0886	73,2
	3	4285,4			72,9
3230	1	4286,2			73,8
	2	4275	86	0,1773	73,0
	3	4299,5			73,5

A partir de estos valores de la tabla anterior, utilizando la ecuación N. 20, se obtienen los porcentajes de humedad para cada prueba.

Tabla 17

Porcentaje de humedad determinado mediante RMN

Polímero	Porcentaje de humedad RMN (%)			
	1	2	3	Promedio
3630	10,636	10,685	10,747	10,689
3430	16,536	16,483	16,369	16,463
3330	19,349	19,422	19,200	19,323
3230	9,711	9,631	9,642	9,661

5.5 Análisis complementario para la validación de resultados RMN

5.5.1 Monitoreo de pérdida de peso y contenido de humedad. Este procedimiento se realiza con la finalidad de comprobar si efectivamente la pérdida de peso por secado y la cantidad de agua medida por RMN presenta un comportamiento lineal y con una pendiente cercana a la unidad o en el mejor de los casos igual a uno. El proceso consiste en el secado del polímero a diferentes intervalos de tiempo hasta que la pérdida de peso no sea significativa y su vez se monitorea con lecturas RMN. A continuación, se presenta el procedimiento para el desarrollo de la experimentación:

- A. Se pesó y registró aproximadamente 4,5 gramos de polímero, asegurando su apropiada medición.
- B. Se ubicó la muestra en el equipo y se tomó el espectro a condiciones de humedad inicial siguiendo la metodología propuesta anteriormente en la sección 5.3
- C. Se extrajo la muestra y se llevó al horno. Previamente, Se seleccionaron dos temperaturas para llevar a cabo el proceso de secado, 60 y 100 ° C. Los intervalos de tiempo en que la muestra permanecía en el horno fueron de 5 horas para 60 ° C y 10 minutos para 100° C, este tiempo se aumentaba a medida que el peso de la muestra era constante entre cada medición.
- D. Se retiró la muestra del horno y se dejó enfriar por 30 minutos en el desecador. Posteriormente, la muestra se pesó.

E. Se dispuso la muestra en el equipo RMN nuevamente y se dejó 15 minutos hasta alcanzar la temperatura de operación (40°C). Posteriormente, se procede a la toma del espectro.

El procedimiento se repite hasta alcanzar la condición límite de detección del equipo RMN; la cual es aproximadamente 80 miligramos de agua y a partir del registro y recopilación de los datos se generaron los valores de humedad mediante diferencia de peso y mediante RMN, encontrando los resultados que serán presentados a continuación.

5.6 Resultados

Las muestras a las cuales se les realizó el monitoreo de pérdida de peso se listan en la Tabla 18. Se seleccionaron dos temperaturas de medición, 60 y 100° C, con el fin de evidenciar su influencia en la pérdida de masa.

En la siguiente tabla se listan las muestras a la cuales se les realizó el monitoreo de pérdida de peso a 60°C.

Tabla 18

Muestras HPAM utilizadas en medición RMN de bajo campo a 60°C

Nombre	Temperatura (°C)
Flopaam 3630 s	60
Flopaam 3430 s	60
Flopaam 3330 s	60
Flopaam 3230 s	60
Flopaam 7007	60
Flopaam 150	60
Flopaam 130	60

Resonancia magnética nuclear

Los resultados de la medición del contenido de agua en función de la pérdida de peso, exhibieron dos tipos de comportamiento en la pendiente; cercana a la unidad en las muestras Flopaam 7007, 150 y 130 y mayor a la unidad en las muestras Flopaam 3630, 3430, 3330 y 3230. En las siguientes figuras se puede ver el comportamiento para los dos diferentes casos. Ver apéndice parte A para observar las gráficas de las muestras restantes.

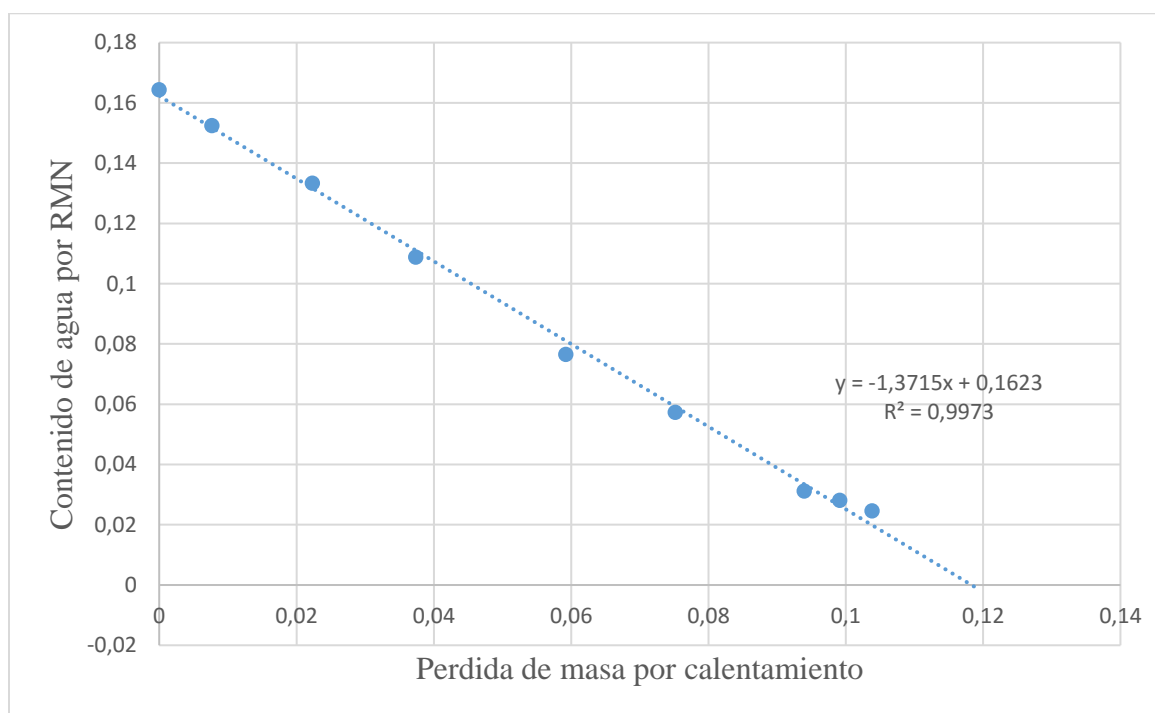


Figura 62. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3630

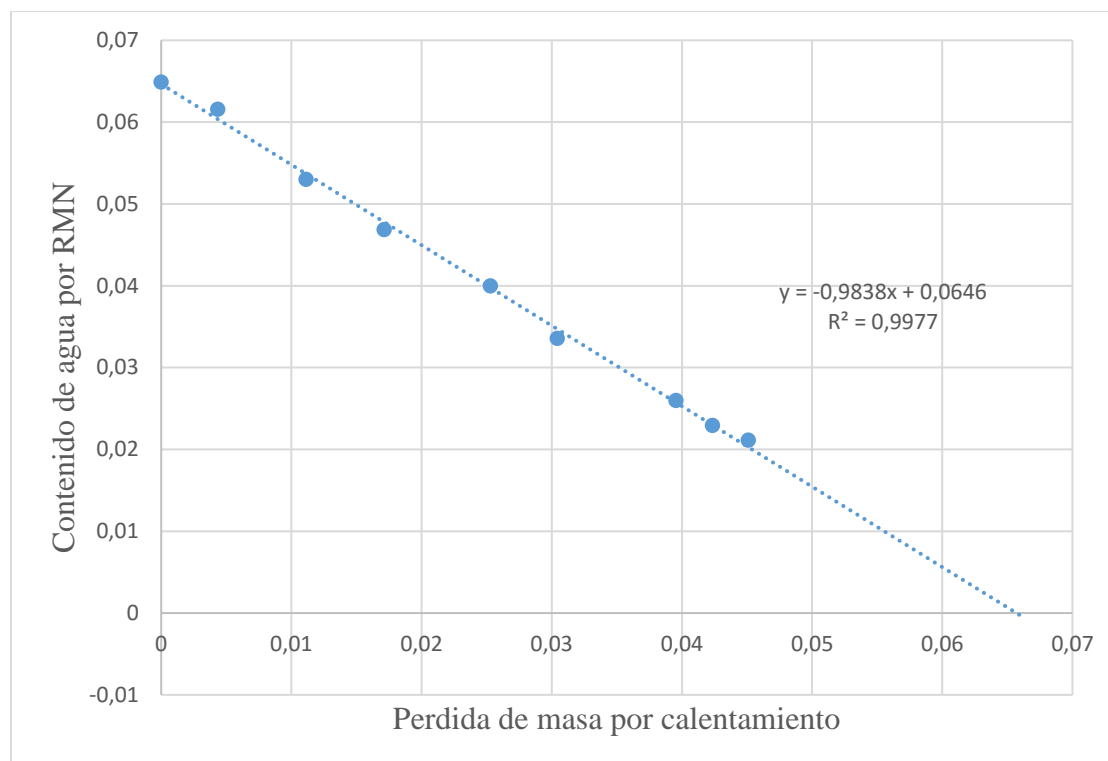


Figura 63. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 130

Es evidente que hay una relación lineal entre la medición del contenido de agua por RMN y la pérdida de masa por secado. Sin embargo, por los dos tipos de comportamientos se puede deducir que la pendiente mayor a la unidad se presenta, debido al impedimento de poder extraer toda el agua sin arriesgar la integridad de la muestra cuando esta es sometida a calentamiento a una temperatura de 60°C y de esta forma evitar la formación de grupos imidas en la muestra (Kenyeres 1980). Además, El uso de condiciones de secado a baja temperatura conduce a incertidumbres con respecto a la cantidad de agua ligada fuertemente al polímero, la cual podría no evaporarse (Julian, F., & Johnson, P. S. 2012). En cuanto a las muestras que obtuvieron pendientes muy cercanas a la unidad validan la metodología planteada anteriormente.

Resonancia magnética nuclear

Una vez evaluado el efecto de una baja temperatura, se procede a realizar monitoreo a tres de las muestras que tuvieron una pendiente mayor a la unidad con la finalidad de observar que ocurría a una temperatura mayor. Es decir, 100°C y a continuación se presentan las muestras.

Tabla 19

Muestras HPAM utilizadas en medición RMN de bajo campo a 100°C

Nombre	Temperatura (°C)
Flopaam 3630 s	100
Flopaam 3430 s	100
Flopaam 3230 s	100

Los resultados de la medición del contenido de agua en función de la pérdida de peso a una temperatura de 100°C se presentan a continuación en las figuras 64, 65 y 66. En donde a diferencia del comportamiento obtenido por el secado a 60°C, esta vez se exhiben pendientes nuevamente cercanas a la unidad y pendientes menores a la unidad. También, las muestras utilizadas en este experimento se encontraban en condiciones de mejor almacenamiento, por tal motivo, los valores de humedad inicial detectados por el equipo RMN fueron menores. Confirmando la alta condición higroscópica que los polímeros presentan a contenidos de agua pequeños e inmediatamente adsorbiendo agua de la atmósfera si se encuentran mal almacenados.

Resonancia magnética nuclear

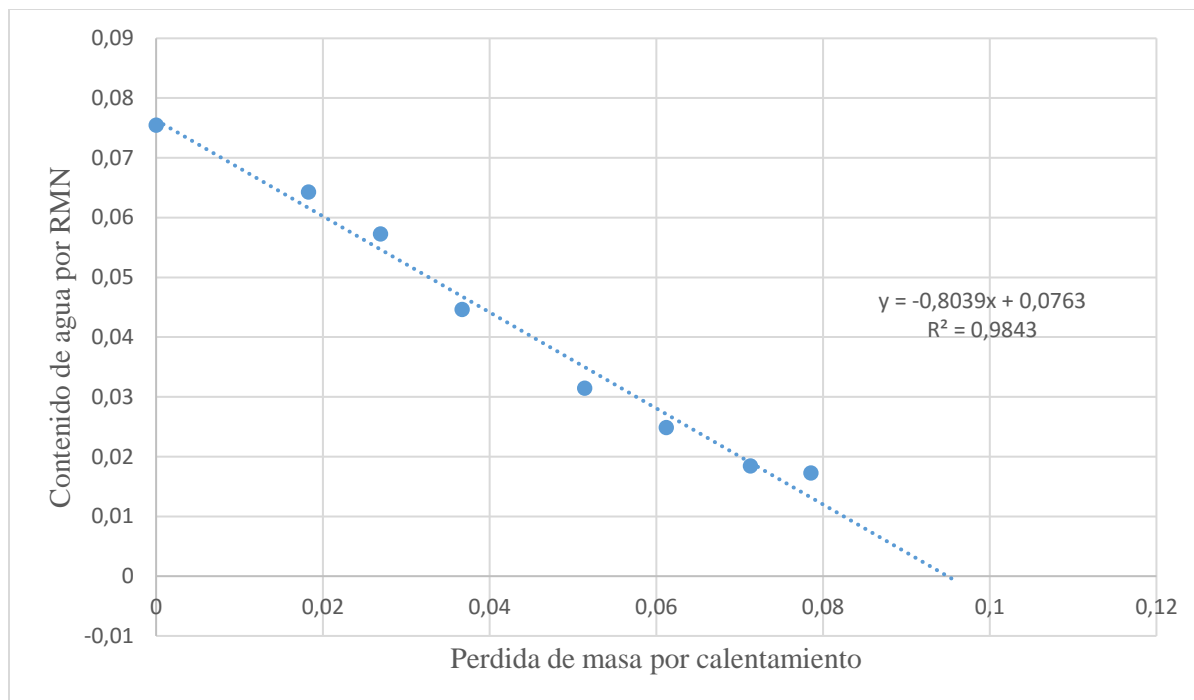


Figura 64. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3630

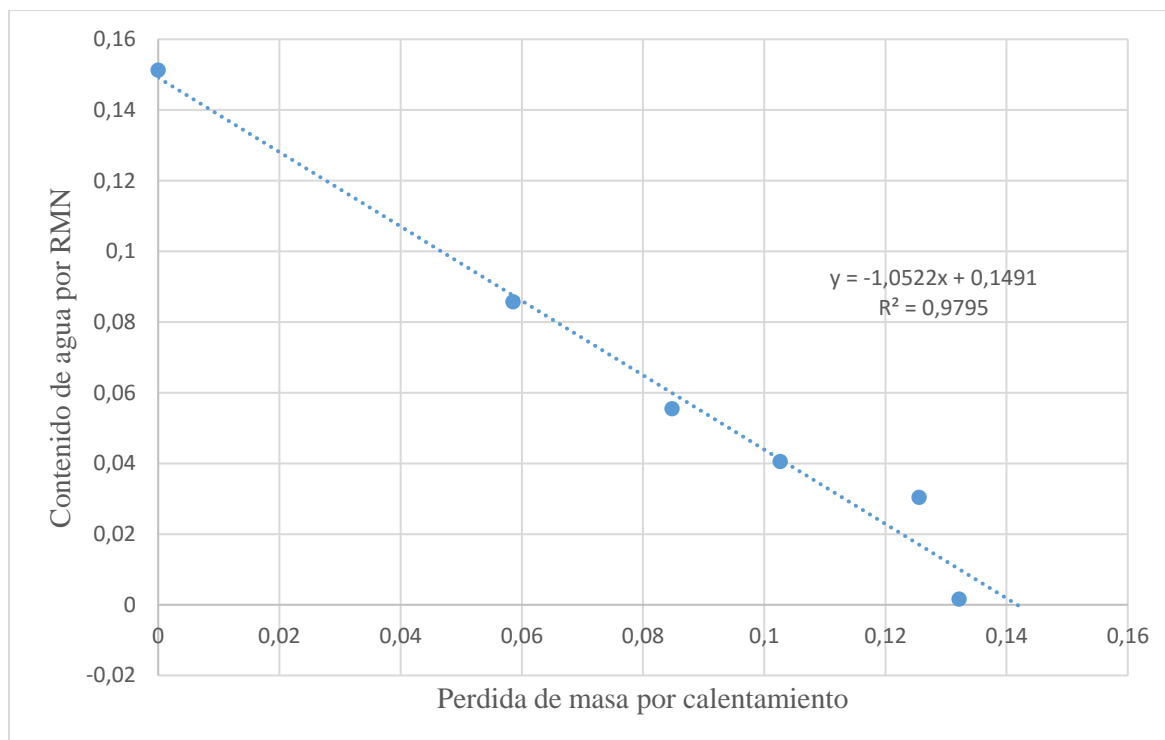


Figura 65. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3430

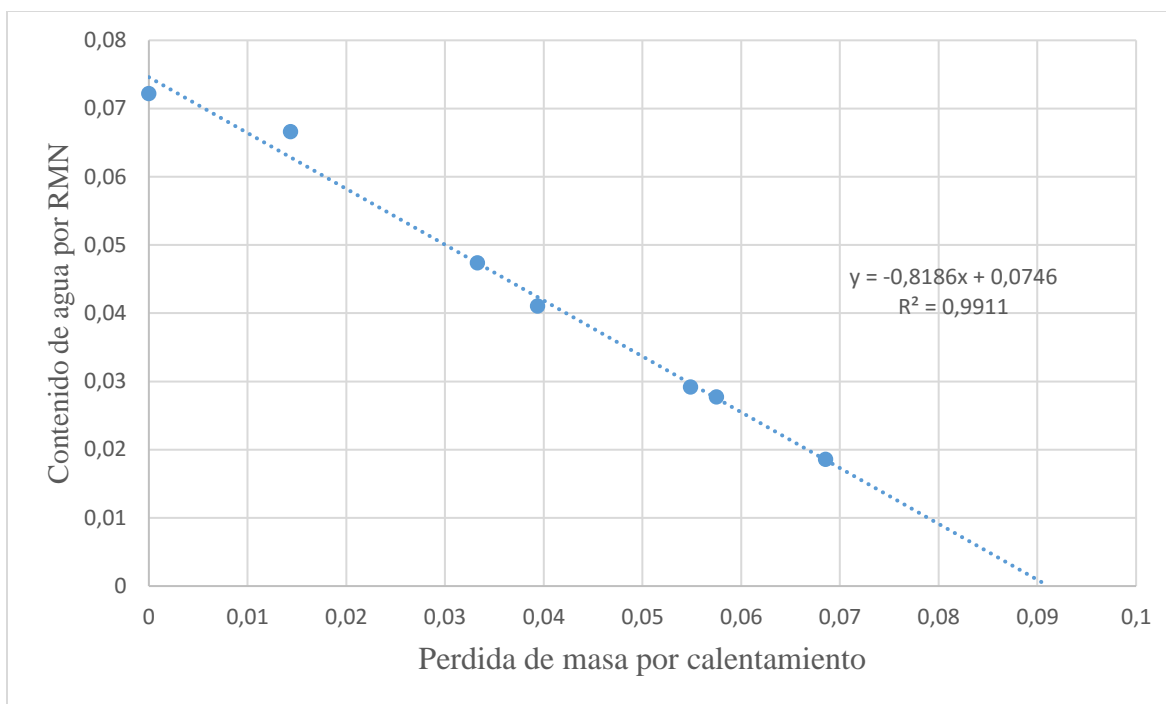


Figura 66. Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3230

Se puede evidenciar nuevamente el comportamiento lineal entre la pérdida de masa por secado y el contenido de agua medido por el equipo RMN. Sin embargo, una pendiente en este caso, menor a la unidad, pone en evidencia que el polímero está sufriendo algún tipo de degradación ya que el equipo RMN detecta la totalidad de protones libres en estado líquido, presentes en el polímero.

Kenyeres (1980) advertía no calentar los polímeros a una temperatura mayor a los 70°C por la posibilidad de formar grupos imidas en la estructura interna del polímero, los cuales tienen un menor peso molecular y de esta forma contribuían a una sobreestimación del contenido de agua presente en el polímero. Guerrero (1985) confirma la presencia de grupos imidas en muestras que han sido previamente secadas para obtener el espectro infrarrojo. A continuación, se presentan la

Resonancia magnética nuclear

reacción que es llevada a cabo en el polímero para la formación de grupos imidas según Van Dyke, J. D., & Kasperski, K. L. (1993):

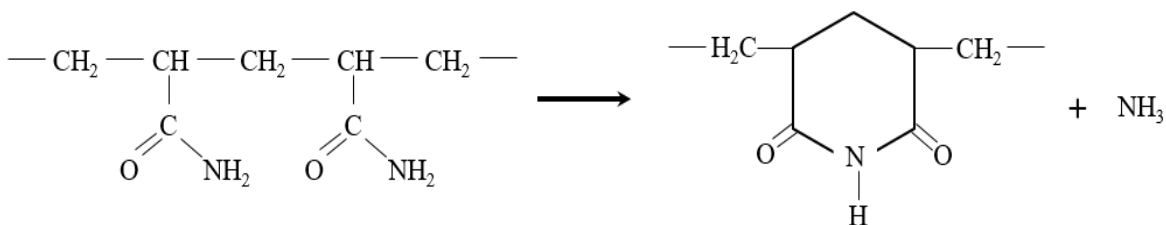


Figura 67 Formación de grupos imidas por calentamiento

En este orden de ideas, el uso de una temperatura de 100°C puede causar la degradación de la muestra polimérica en la mayoría de los casos, como se pudo observar, dos de los tres polímeros sometidos a una temperatura de 100°C presentaron una degradación.

6. Determinación del grado de hidrólisis utilizando RMN de alto campo

Para la determinación del grado de hidrólisis es necesario conocer los grupos funcionales que componen el polímero por lo cual se utiliza la resonancia de alto campo, que permite la elucidación de la estructura molecular en compuestos químicos.

6.1 Análisis cuantitativo por carbono 13

Resonancia magnética nuclear

La medición por carbono 13 en resonancia magnética nuclear tiene cierto grado de dificultad debido a la baja abundancia natural de este isótopo y las bajas tasas de relajación. La señal de carbono 13 es típicamente 6000 veces más débil que la observada en un análisis por protón ^1H (Hans J. Reich 2010). Mientras un espectro por ^1H de 1mg de un compuesto orgánico típico puede obtenerse en 15 a 30 minutos, para un análisis carbono 13 este tomaría algunas horas para obtener con muy poca calidad.

En la siguiente tabla podemos observar el número spin para cada isótopo y su respectiva abundancia natural.

Tabla 20

Propiedades de los núcleos más utilizados en estudios biológicos

Núcleo	Numero Cuántico Spin (I)	Abundancia Natural (%)
^1H	$\frac{1}{2}$	99,984
^2H	1	0,0156
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,108
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0,365
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100

Nota: Adaptado de: James, T. L. (1998). Fundamentals of NMR. Online Textbook: Department of Pharmaceutical Chemistry, University of California, San Francisco, 1-31.

Un espectro de carbono 13 normal es cualitativo debido a que las intensidades no corresponden al número de carbonos presentes. Para llevar a cabo un análisis cuantitativo se debe garantizar que sea tomado sin NOE, desacoplado (inverse gated) y con un tiempo de relajación muy largo.

Resonancia magnética nuclear

El efecto nuclear Overhauser o NOE es un parámetro de relajación que ha sido usado como herramienta principal para la determinación de estructuras tridimensionales en moléculas. James et. al (1998). Cuando dos núcleos están muy cercanos en el espacio, puede existir una interacción entre los dos momentos generados por los dipolos, es decir el campo magnético de un núcleo está siendo alterado por el de su compañero más próximo y esto tiende a generar un mecanismo de relajación.

Hay dos razones para que el espectro de carbono ^{13}C cuantitativo sea tomado sin NOE, la primera de ellas es que algunos carbonos pueden no recibir este efecto completamente y, la segunda, los carbonos tienen diferentes tiempos de relajación, algunos con largos tiempos de relajación tienden a reducir la intensidad, pues al no estar directamente unidos a protones presentaran NOE reducido y largos valores T_1 .

6.2 Condiciones previas

A continuación, se presenta el procedimiento para calcular el porcentaje de hidrólisis de poliacrilamida parcialmente hidrolizada usando resonancia magnética nuclear de alto campo, como parte de la metodología general de caracterización básica.

6.2.1 Preparación de muestras.

Resonancia magnética nuclear

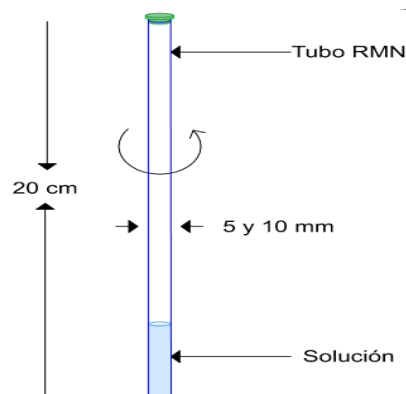


Figura 68. Dimensiones tubo RMN de alto campo

La muestra de polímero debe ser disuelta en agua deuterada como solvente para la RMN. Es necesario asegurar que no halla material sin disolver. En caso de su existencia, se debe centrifugar o filtrar removiendo las partículas disueltas. También, la adicción de temperatura previo a la medición, se comprobó que mejoraba la disolución del polímero en el agua deuterada sin alterar la medición del grado de hidrólisis como se puede observar en la figura 69 y en el estudio de degradación termina de poliacrilamidas realizado por Swiecinski & Reed (2016).

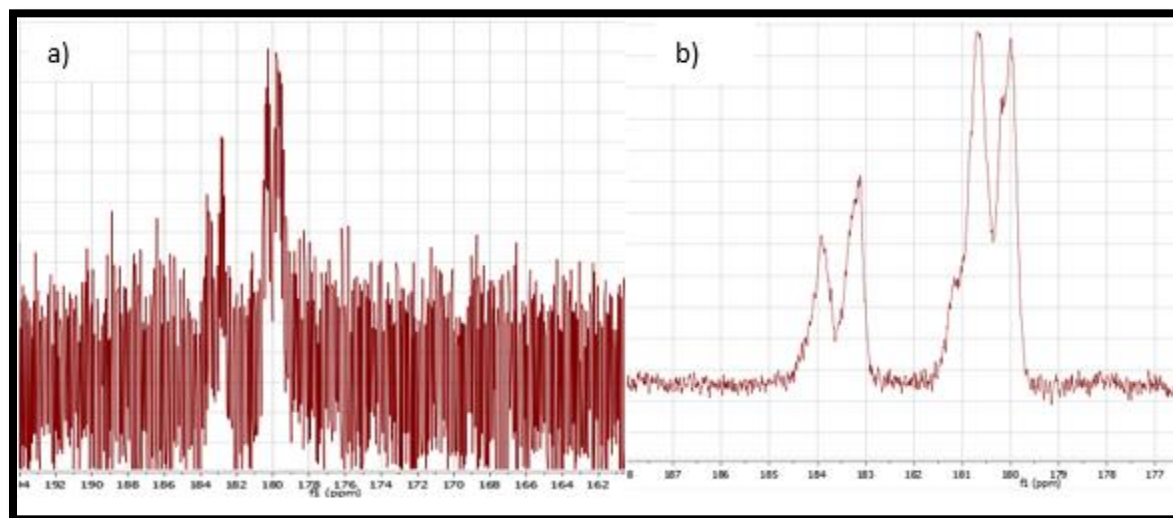


Figura 69. Efecto en el espectro del calentamiento previo a la medición

Resonancia magnética nuclear

En la figura anterior, en la parte a) se puede observar la pobre relación señal ruido de la muestra; mientras que para la parte b), en la cual la muestra se dejó 3 días en el horno a 60°C (temperatura a la cual se realiza la medición) antes de la toma del espectro, mejoró la relación señal ruido notablemente.

Debido a la poca abundancia del isótopo ^{13}C , se requieren largos tiempos de medición y alto número de Scans. Para reducir los tiempos de medición siempre es necesario altas concentraciones de muestra, según Taylor et. al (1994) se recomiendan concentraciones entre 5-10 %p/p. Altas viscosidades en la solución de poliacrilamida disminuyen la sensibilidad al carbono 13 aumentando el T_1 . Una forma de solucionar este problema es mediante la degradación mecánica del polímero antes del análisis o la adición de cloruro de sodio para disminuir la viscosidad de la solución.

6.2.2 Equipo e interfaz. El experimento RMN fue realizado en un espectrómetro Bruker WH400 a temperatura de 60°C.

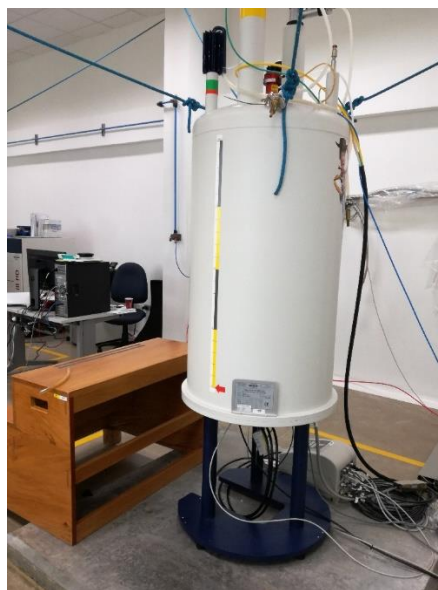


Figura 70. Espectrómetro BRUKER WH400

Inicialmente, se ingresa al software Top Spin que es la interfaz para el control del equipo. El primer paso es realizar el ajuste llamado LOCK, asegurando que el solvente en el cual se diluye la muestra sea percibido por el equipo. En este caso se utiliza agua deuterada y al percibirse la señal se da garantía de su correcto funcionamiento.

La selección de parámetros para la medición se basa en la investigación de Taylor et. al (1994), ver Tabla 1, en la cual resume los experimentos realizados por diferentes autores con el uso de la técnica RMN ^{13}C . Además de esto, se tuvo en cuenta otros estudios realizados por dos autores más, ver tabla 21, quienes muestran los parámetros utilizados en sus trabajos.

Tabla 21

Parámetros de adquisición ^{13}C

Gary A. Pope et al. (2010)

	900cycles in 1 hr	2 pulse delay
5mm	16-64 h	3-4 wt % polymer
3% NaCl	10 % D2O	
Yasuda et. al (1998)		
Pulse 45°	Acquisition time 0,68 s	2,5 pulse delay
50-60°C	7000 scans	0,2 g polymer
10mm tubes	Complete proton decoupled	3.8g D2O

Los parámetros seleccionados se compilan en la tabla 22 y la descripción de la secuencia utilizada se esquematiza en la figura 71.

Tabla 22

Parámetros de adquisición seleccionados a partir de la literatura.

Pulprog	Zgig30	Pulse program for acquisition
Ns	1024	Number of scans
Ds	4	Number of dummy scans
Aq(s)	1,2583412	Acquisition time
Rg	203	Receiver gain
De (us)	10	Pre-scan delay
D1 (s)	20	Relaxation delay (1,5 t1)
Nuc1	13c	Nucleus for channel 1

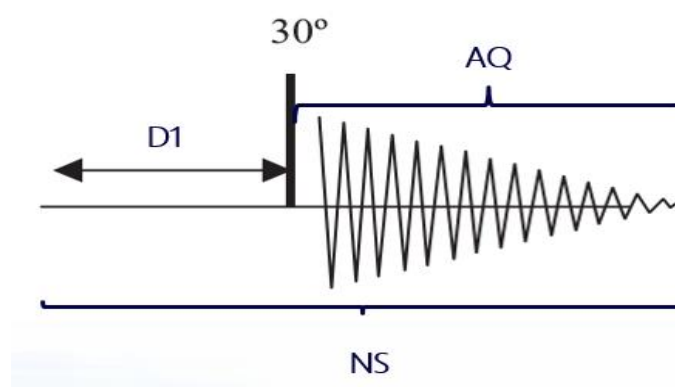


Figura 71. Secuencia utilizada en medición carbono 13. Adaptado de *Bruker Biospin. Pulse program catalogue: 1D & 2D NMR Pág. 11*

6.3 Metodología para la determinación del grado de hidrólisis en HPAM mediante

RMN

Con base a las condiciones descritas anteriormente se propone la siguiente metodología:

Resonancia magnética nuclear

6.3.1 Equipo.

- Espectrómetro de alto campo BRUKER WH400
- Balanza y espátula
- Vortex
- Horno
- Tubo RMN de 10mm

6.3.2 Insumos.

- Agua deuterada (D_2O)
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Poliacrilamida parcialmente hidrolizada

6.3.3 Procedimiento.

- A. Pesar 187mg de polímero y 187mg de NaCl para disminuir la viscosidad de la solución polimérica.
- B. Adicionar 3ml de D_2O al tubo RMN de 10mm. Posteriormente agregar los 187mg cloruro de sodio y llevar al vortex. Se debe esperar el tiempo necesario hasta que se observe una mezcla homogénea.
- C. Adicionar los 187mg de polímero a la mezcla de agua deuterada y cloruro de sodio y llevar al vortex. Se debe esperar hasta que la mezcla no experimente ningún cambio.

Resonancia magnética nuclear

- D. Llevar la solución polimérica al horno a 60°C y dejar máximo 36 horas en calentamiento debido a que la temperatura mejora la disolución del polímero en el agua deuterada sin alterar el grado de hidrólisis.
- E. Sacar la muestra del horno y llevarla al espectrómetro para la posterior medición.
- F. Configurar el equipo con los parámetros mostrados en la Tabla 22.

6.4 Resultados

El tratamiento matemático previo al análisis del espectro se realizó en el software Mestre Nova versión 11.0 para obtener la mejor respuesta del equipo de alto campo en Resonancia magnética nuclear, espectro observado en la figura 72, para ello se realiza ajuste manual de la fase y de la línea base. Este primer espectro fue obtenido para una muestra de Flopaam 3330.

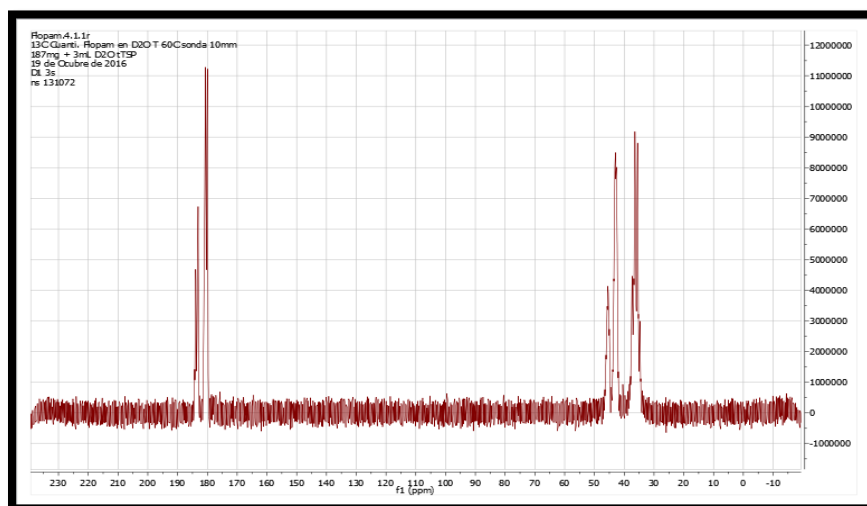


Figura 72. Espectro FLOPAAM 3330 obtenido mediante análisis carbono 13 en RMN

Resonancia magnética nuclear

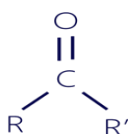
Para obtener información apreciable de espectro se deben analizar el número de picos presentes y su desplazamiento químico; ya que estos dos parámetros definen la existencia y la cantidad de carbonos presentes en la sustancia.

Cada protón no resuena con la misma frecuencia. Esto se debe a la circulación de electrones en la molécula que generan un campo magnético (B_e) opuesto al campo magnético externo del equipo (B_0), asemejándose a un escudo contra el campo magnético externo. La magnitud de este escudo está influenciada por la composición de la molécula, por ende, se presenta el desplazamiento químico.

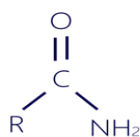
6.3.4 Análisis estructural mediante la asignación de picos. Conociendo de ante mano la estructura de la HPAM y las posibilidades de resonancia de acuerdo al número y tipo de carbonos presentes, así como sus respectivos ambientes químicos, el análisis y conteo o asignación de los picos del espectro y el cálculo del grado de hidrólisis, se pueden realizar mediante un análisis por triadas utilizando la zona de carbonilos o mediante análisis utilizando la zona de metinos.

Para poder llevar a cabo este análisis, se parte de la identificación de los principales grupos funcionales que hacen parte de la molécula de polímero, lo cuales se muestran en la siguiente figura:

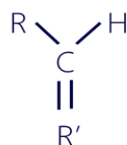
CARBONILO



CARBAMOYL



METINO



METHYLENO



Figura 73. Principales grupos funcionales de la molécula de HPAM

Resonancia magnética nuclear

Al tener todos los grupos funcionales identificados, se procede a conocer los posibles rangos de desplazamiento químico que tendrán estos grupos. Estos se muestran en la figura 74 los cuales son tomados del estudio realizado por Yasuda et. Al en 1998.

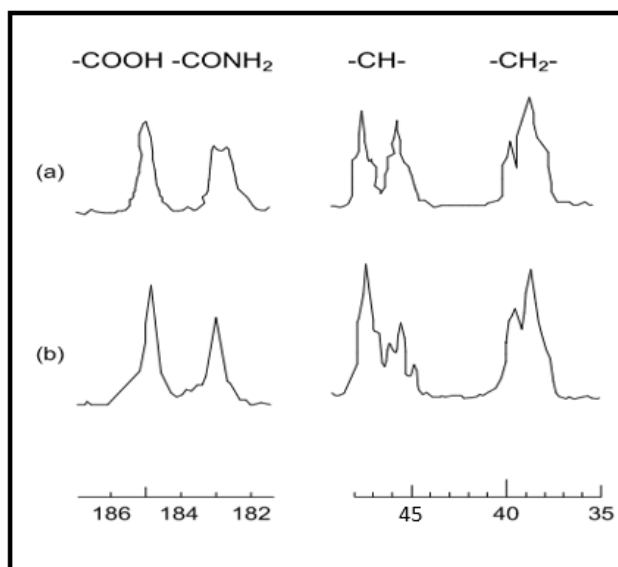


Figura 74. Asignación de picos según los diferentes tipos de carbono presentes. Adaptado de Yasuda, K., Okajima, K., & Kamide, K. (1988). Study on Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by ^{13}C NMR. *Polymer journal*, 20(12), 1101-1107.

A continuación, se muestra cómo se secciona el espectro en las zonas de interés para su posterior análisis, ver figuras 75 y 76. Para observar los espectros de las demás muestras ver ANEXOS Parte B.

6.4.1.1 Grupo de carbonilos

Resonancia magnética nuclear

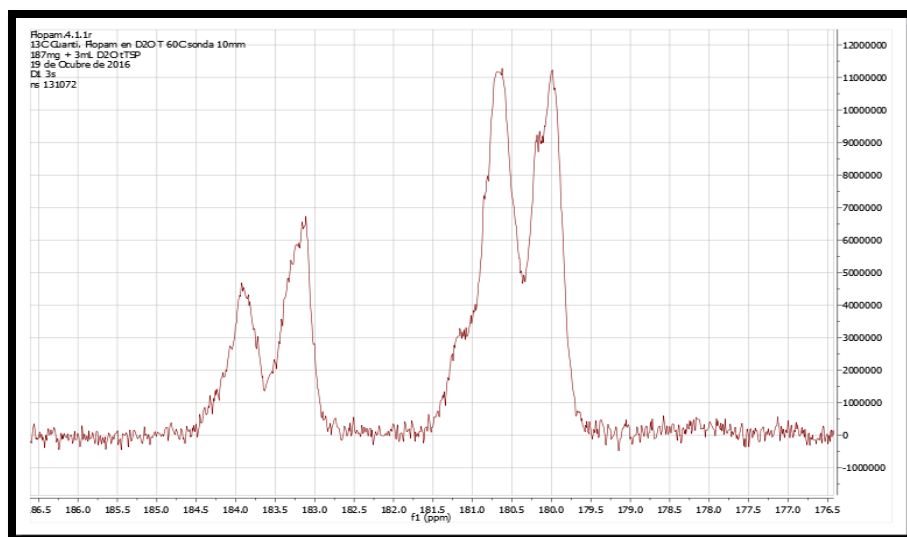


Figura 75. Sección de espectro con los grupos carbonilo

6.4.1.2 Grupo de metinos

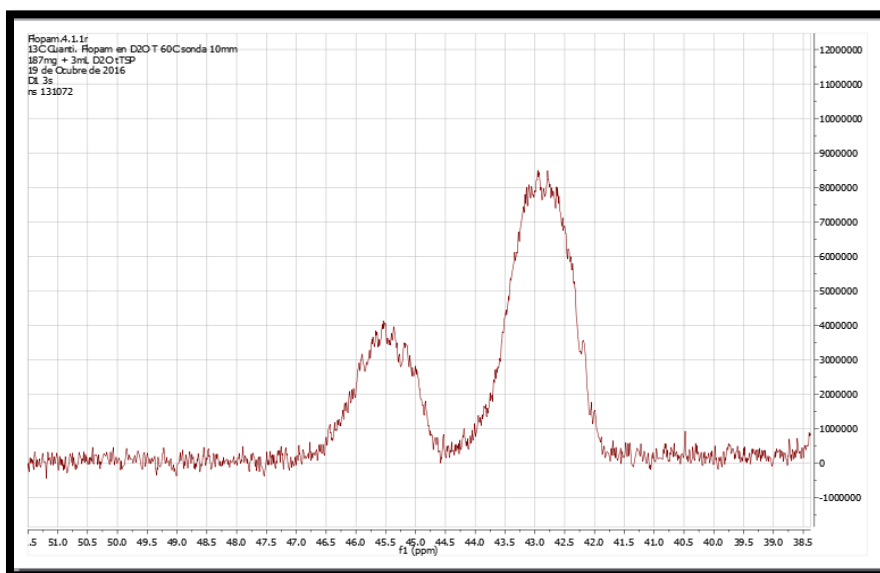


Figura 76. Sección de espectro con los grupos metino

Para examinar el posicionamiento de los carbonos en el espectro obtenido mediante la resonancia magnética nuclear por análisis cuantitativo de carbono 13, se consideran secuencias de tres unidades o monómeros, llamadas estructuras triadas. En este caso se identifican como A y B,

Resonancia magnética nuclear

a partir de la composición química de la molécula de poliacrilamida parcialmente hidrolizada donde:

A: monómero de acrilamida

B: monómero de acrilato de sodio

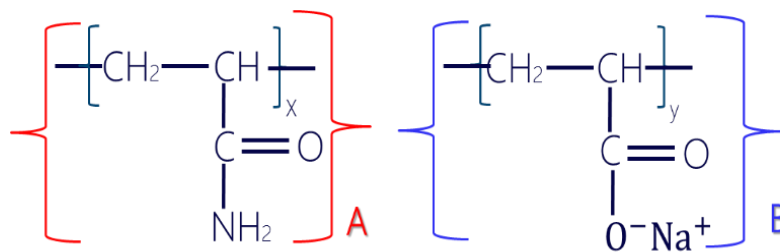


Figura 77. Estructura química Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada

A partir de estos se generan las siguientes combinaciones únicas, ver tabla 23, y estas se ubican en los posibles picos identificados previamente, siguiendo el principio de adición de la unidad monomérica B a la unidad central A o B, que genera un cambio en la posición original del pico, desplazándolo hacia bajo campo magnético. (Yasuda et. Al 1998), ver figura 78.

A partir de este fundamento, para el análisis del espectro obtenido mediante el experimento previamente descrito, se lleva a cabo el mismo procedimiento y las asignaciones de las estructuras triadas se muestran en la figura 79. Para diferenciar cada una de las triadas fue necesario realizar deconvolución en el software Mestre Nova versión 11.0 al espectro obtenido anteriormente.

Resonancia magnética nuclear

Tabla 23

Combinaciones de estructuras triadas

Triada	Combinación
1	AAA
2	AAB = BAA
3	BAB
4	BBB
5	ABB = BBA
6	ABA

Nota: Adaptado de Zurimendi, J. A., Guerrero, S. J., & Leon, V. (1984). The determination of the degree of hydrolysis in poly (acrylamides): simple methods using C13 nmr, and elementary analysis. *Polymer*, 25(9), 1314-1316.

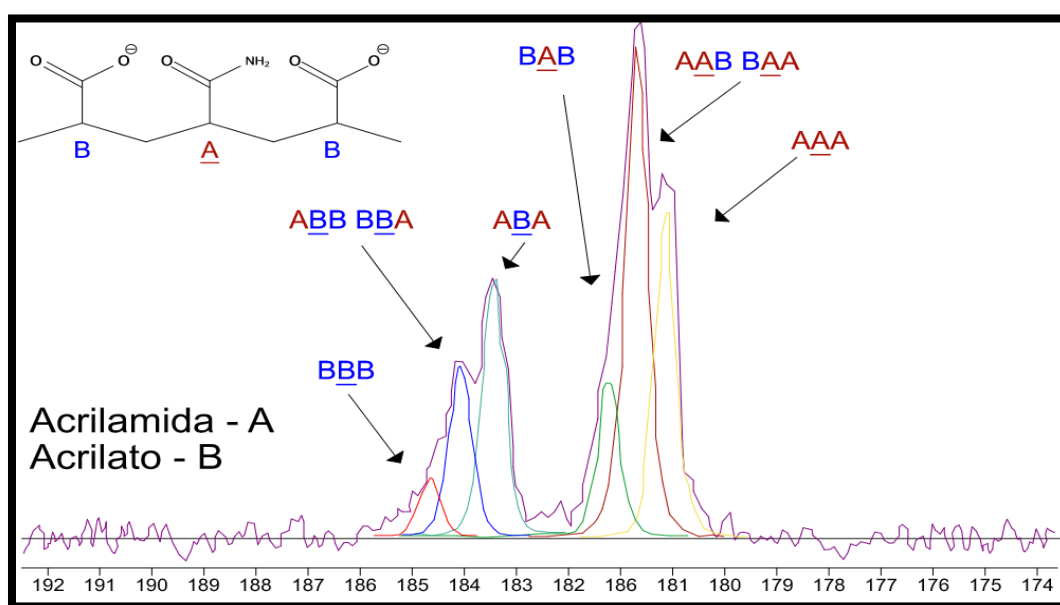


Figura 78. Ubicación de triadas en espectro NMR. Adaptado de Swiecinski, F., Reed, P., & Andrews, W. (2016). The Thermal Stability of Polyacrylamides in EOR Applications. In SPE Improved Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers.

Resonancia magnética nuclear

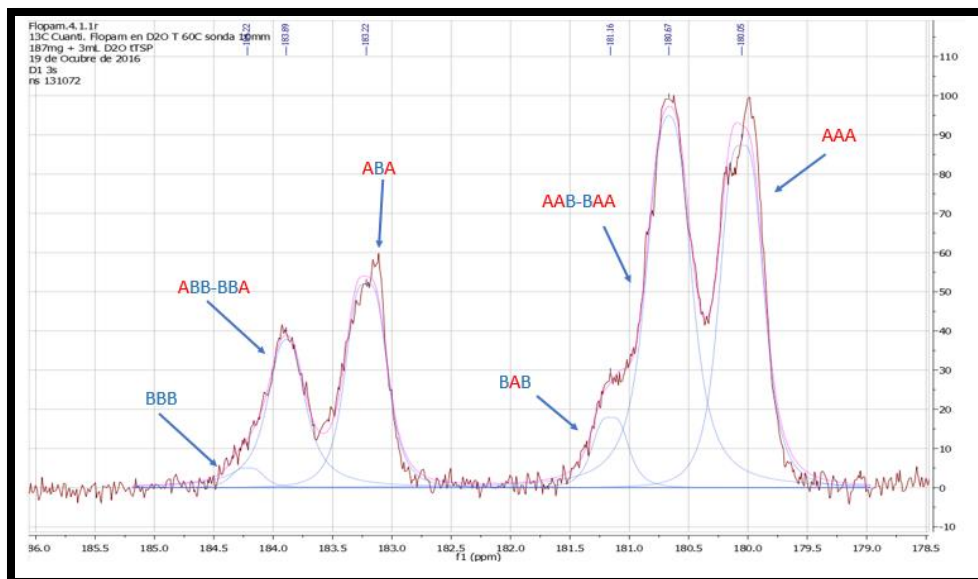


Figura 79. Zona de carbonilos con valores para cada pico asignado

El mismo principio es aplicado para el análisis de los metinos y se muestra en la figura N. 80, en este caso se asignan los valores directos para los dos carbonos de esta zona, el metino ligado al grupo amina y el metino ligado al grupo carboxilato.

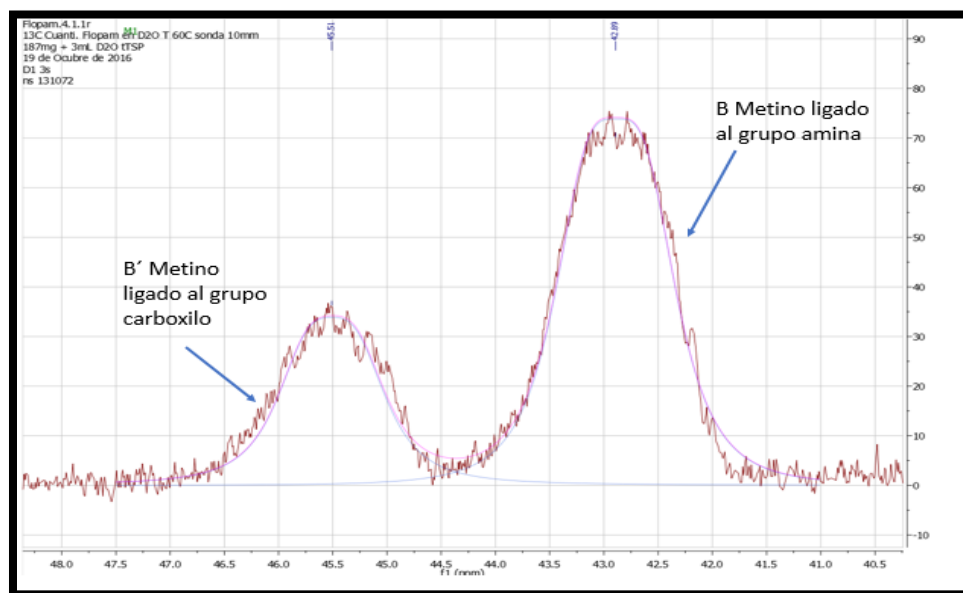


Figura 80. Zona de metinos con valores para cada pico asignado

Resonancia magnética nuclear

6.4.1.3 Cálculos. El grado de hidrólisis puede ser determinado utilizando la siguiente ecuación, que relaciona las áreas integradas de los picos tanto de la parte hidrolizada en la molécula y el total de esta.

Para el análisis por carbonilos:

$$\text{Grado de Hidrólisis \%} = \left(\frac{FA}{FA + FB} \right) \times 100 \quad (21)$$

Donde,

FA es el área integrada de los picos carboxilato

FB es el área integrada de los picos carbamoil

Para el análisis por carbonilos:

$$\text{Grado de Hidrólisis \%} = \left(\frac{B'}{B + B'} \right) \times 100 \quad (22)$$

Donde,

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

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

Para finalizar, en la tabla 23 se compilan las asignaciones de picos con su respectivo desplazamiento químico y área integrada, para posteriormente dar el valor calculado del porcentaje de hidrólisis, respectivamente para cada análisis y el error entre estos dos valores.

Resonancia magnética nuclear

Tabla 24

Asignación de picos para el espectro de FLOPAAM 3330

	Carboxilo			Carbamoil			Metinos	
	BBB	BBA	ABA	BAB	BAA	AAA	B	B'
Desplazamiento químico	184,217	183,889	183,216	181,158	180,667	180,053	42,891	45,510
Área	228,717	2445,323	2965,207	887,54	6637,157	5247,104	12380,971	5428,483

A continuación, se presentan los cálculos realizados para determinar el grado de hidrólisis, a partir de la anterior tabla:

$$\%H_{Carbonilos} = 100 * \frac{FB}{(FB + FA)}$$

$$\%H = \frac{5639,247}{(5639,247 + 12771,801)}$$

$$\%H = 30,62969$$

$$\%H_{Metinos} = 100 * \frac{B'}{(B' + B)}$$

$$\%H = 100 * \frac{5428,483}{(5428,483 + 12380,971)}$$

$$\%H = 30,4809$$

$$\%ERROR = \frac{|VALOR A - VALOR B|}{VALOR B} * 100$$

$$\%ERROR = \frac{|30,62969 - 30,4809|}{30,62969} * 100$$

$$\%ERROR = 0,48577$$

El mismo procedimiento fue utilizado para los polímeros FLOPAAM 3230 y 3430. Los espectros de ambas muestras se pueden ver en la sección de apéndice parte B y los resultados de ambos polímeros son presentados en las tablas 25 y 26, respectivamente:

Tabla 25

Resultados de medición de grado de hidrólisis FLOPAAM 3230

	Carboxilo			Carbamoil			Metinos	
	BBB	BBA	ABA	BAB	BAA	AAA	B	B'
Desplazamiento	184,629	184	183,342	181,222	180,707	180,103	43,021	45,68
químico								
Área	205,256	3099,86	2765,185	1406,799	6933,863	3744,032	10529,093	5350,624

Tabla 26

Resultados de medición de grado de hidrólisis FLOPAAM 3430

	Carboxilo			Carbamoil			Metinos	
	BBB	BBA	ABA	BAB	BAA	AAA	B	B'
Desplazamiento	184,285	183,935	183,3	181,104	180,683	180,098	42,928	45,503
químico								
Área	140,669	1377,28	4156,183	1149,023	1976,869	11778,956	17086,026	6470,19

Una vez obtenidos los valores de área para cada asignación de picos, se realizan los cálculos anteriormente descritos para encontrar el grado de hidrólisis en la siguiente tabla:

Tabla 27

Determinación de grado de hidrólisis por carbonilos y metinos

Grado de Hidrólisis (%)				
	Carbonilos	Metinos	Error	Promedio
3230	33,44	33,69	0,77	33,57
3330	30,63	30,48	0,49	30,56
3430	27,57	27,47	0,38	27,52

7 Discusión y Análisis de resultados

7.1 Porcentaje de Humedad

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos por la medición convencional y por resonancia magnética nuclear de bajo campo. Se puede evidenciar un comportamiento similar en todas las muestras ya que la medición por resonancia resulta ser mayor, resultado de la lectura total de los protones de agua presentes.

Tabla 28

Comparación entre humedad convencional y humedad RMN

Polímero	Humedad RMN (%)	Humedad Convencional (%)
3230	9,661	8,406
3430	19,323	14,083
3330	16,463	12,810
3630	10,689	9,226

Resonancia magnética nuclear

Comunmente para describir si un resultado experimental es correcto, se utiliza el concepto de exactitud, que es expresar la cercanía de la medición a un valor verdadero o aceptado como tal. Este valor es un termino relativo en el sentido de que un metodo es exacto o inexacto dependiendo en gran medida de las necesidades del investigador y de las dificultades del problema analítico. Por ende, la exactitud se expresa en funcion del error relativo como:

$$Error\ Relativo = \left| \frac{Valor_{verdadero} - Valor_{experimental}}{Valor_{verdadero}} \right| * 100\% \quad (22)$$

Para la presente investigación se determinó como valor aceptado verdadero el resultado obtenido mediante la resonancia magnética nuclear y a partir de este se comparan los encontrados convencionalmente, evidenciando una variación alta, en la tabla 29 se muestra el valor de error relativo encontrado a partir de la ecuación N. 22.

Tabla 29

Error relativo entre humedad convencional y humedad RMN

Polímero	Humedad RMN (%)	Humedad Convencional (%)	Error relativo (%)
3230	9,661	8,406	14
3430	19,323	14,083	22
3330	16,463	12,810	27
3630	10,689	9,226	13

Se puede inferir con base en los resultados anteriores que el porcentaje de humedad obtenido a partir de calentamiento no define el valor verdadero, debido a que no se logra extraer la masa total de agua presente en el polímero.

7.2 Grado de hidrólisis

Para validar la medición de grado de hidrólisis por la técnica de carbono 13 cuantitativo se procede a comparar los resultados obtenidos por titulación potenciométrica. A continuación, se presenta los resultados de medición de grado de hidrolisis por ambas técnicas:

Tabla 30

Comparación entre titulación potenciométrica y Carbono 13

Grado de Hidrólisis			
Polímero	Convencional	RMN	Error Relativo
	(%)	(%)	(%)
3230	31,88	33,57	5
3330	34,52	30,56	13
3430	28,68	27,52	4

En la tabla anterior se puede apreciar una pequeña diferencia entre el valor de hidrolisis por RMN y titulación, encontrando valores de error relativo altos. Esto se presenta, debido al hecho que la titulación de la poliacrilamida se ve afecta por diversos factores como; la concentración de los reactivos utilizados, algunas sales disueltas que pudieron estar en la muestra polimérica antes de preparar las disoluciones y la imposibilidad de una certera medición del contenido de agua presente en el polímero. El análisis cuantitativo por carbono 13 permite obtener un valor más preciso de esta propiedad, debido a que este método no se ve afectado por ninguno de los factores anteriormente mencionados.

7.3 Identificación Estructural

Una comparación entre la espectroscopia infrarroja y la resonancia magnética nuclear carecería de sentido. Debido a que la espectroscopia infrarroja es utilizada para la confirmación de la estructura química del polímero, mientras que el análisis por resonancia magnética nuclear tiene como fundamento, la estructura previamente confirmada por la anterior técnica. Por tal motivo, ambas técnicas son complementarias y necesarias para una correcta interpretación del espectro RMN.

Para finalizar se presentan dos cuadros comparativos, en las tablas 31 y 32, que relacionan las mediciones convencionales y por RMN de las propiedades anteriormente estudiadas.

Tabla 31

Comparación entre método convencional y RMN para la determinación del porcentaje de humedad en HPAM.

Propiedad	Convencional	RMN
Principio Físico	Evaporación del agua	Propiedades magnéticas de los protones
Cantidad de muestra	1,5 gramos	4-4,5 gramos
Efecto sobre la muestra	Destructivo	No- Destructivo
Temperatura	100°C	40°C
Tiempo de medición	90 minutos	16 minutos

Tabla 32

Comparación entre método convencional y RMN para la determinación del grado de hidrólisis en HPAM.

	Convencional	RMN
Principio físico	Reacciones químicas entre grupos funcionales del polímero y agente titulante	Propiedades magnéticas de los átomos de carbono (¹³ C)
Efecto sobre la muestra	Destructivo	No destructivo
Tiempo	26 horas	72 horas
Concentración de la solución	1000ppm	60000ppm

Resonancia magnética nuclear

Factores externos que afecta la medición	Conocer con exactitud el porcentaje de humedad, concentraciones de los reactivos y contaminación por sales presentes como impureza en el polímero.	Tratamiento del espectro
Información adicional proporcionada por la técnica	N/A	Permite el estudio de la degradación térmica de muestras poliméricas y por efecto en el cambio de pH

8 Conclusiones

- ❖ A diferencia de las técnicas convencionales, la resonancia magnética nuclear tiene como ventaja que las señales obtenidas son proporcionales a los átomos de interés, permitiendo el análisis cuantitativo de propiedades físico-químicas. Convirtiéndola en la técnica más práctica, exacta y no destructiva para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas.
- ❖ La tenacidad con la que los polímeros retienen el agua no puede subestimarse. Cualquier método donde la exactitud del contenido de agua dependa del secado de la muestra incurre en un error entre el 13% y 27% según lo estudiado. Este hecho enfatiza la importancia de la técnica de resonancia magnética nuclear como el método apropiado para la medición de esta propiedad, debido a que es independiente del cambio de masa, el cual preside en los métodos gravimétricos.

Resonancia magnética nuclear

- ❖ El procedimiento establecido para cálculo de porcentaje de humedad mediante resonancia magnética nuclear de bajo campo se presenta como una alternativa rápida y confiable, debido a la lectura de la naturaleza de la muestra y de los cortos tiempos de medición, sin embargo; parámetros como la temperatura y propios del equipo como lo son el valor de Gain deben ser sensibilizados, garantizando una medición apropiada.
- ❖ La resolución de un espectro de RMN Carbono 13 cuantitativo es altamente dependiente de la concentración de la muestra y el número de scans. Es necesario hacer un correcto proceso de sensibilización de dichos parámetros para garantizar una buena medición.
- ❖ Los dos métodos de análisis de carbonilos y de metinos para obtener el grado de hidrólisis por medio del espectro cuantitativo de ^{13}C han sido apropiados y promisorios, al presentarse un error menor al 1% se verifica la validez de la técnica como una alternativa en la medición de este parámetro, sin embargo, su mayor limitante es el largo tiempo de medición.
- ❖ El aspecto más útil de la espectroscopia infrarroja, es la capacidad de esta técnica para elucidar grupos funcionales. Sin embargo, poder ver en detalle la estructura completa del polímero resulta complejo, debido a que un enlace puede aparecer varias veces en un mismo espectro a diferentes frecuencias o en algunos casos presentarse la sobre posición de picos, limitando el alcance de esta técnica. Por esta razón, es considerada una técnica complementaria para el correcto análisis de un espectro RMN.

9 Recomendaciones

- ❖ Estudiar la medición del contenido de agua y grado de hidrólisis mediante la resonancia magnética nuclear de estado sólido.

- ❖ Estudiar la degradación térmica y química que presentan las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas con la ayuda de la resonancia magnética nuclear, gracias a que permite la cuantificación de ambos fenómenos.

- ❖ Se recomienda aplicar la metodología descrita en esta investigación para evaluar su aplicación en poliacrilamidas sulfonadas (AMPS), debido a que son polímeros diseñados para condiciones de alta salinidad y temperaturas.

Referencias bibliográficas

- Akkurt, R., Bachman, N., Cao, C., Flaum, C., LaVigne, J., Leveridge, R., White, J. (2009). La resonancia magnética nuclear revela todo su potencial. *Oilfield Review*.
- API, R. 63 (1990). Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations.
- Behroozmand, A. A., Keating, K., & Auken, E. (2015). A review of the principles and applications of the NMR technique for near-surface characterization. *Surveys in Geophysics*, 36(1), 27-85.
- Buchgraber, M. (2008). An enhanced oil recovery micromodel study with associative and conventional polymers. Diploma Thesis. The University of Leoben.
- Buchgraber, M., Clemens, T., Castanier, L. M., & Kovsky, A. (2011). A microvisual study of the displacement of viscous oil by polymer solutions. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 14(03), 269-280.
- Clarke, A., Howe, A. M., Mitchell, J., Staniland, J., Hawkes, L., & Leeper, K. (2015). Mechanism of anomalously increased oil displacement with aqueous viscoelastic polymer solutions. *Soft Matter*, 11(18), 3536-3541.

Resonancia magnética nuclear

- Coates, G. R., Xiao, L., & Prammer, M. G. (1999). NMR logging: principles and applications. Gulf Professional Publishing.
- Dassanayake, N. L., & Phillips, R. W. (1984). Determination of the composition of acrylamide/acrylate copolymers using thermogravimetric analysis. *Analytical Chemistry*, 56(9), 1753-1755.
- De Melo, M., & Lucas, E. (2008). Characterization and selection of polymers for future research on enhanced oil recovery.
- Fernández, I. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1-14.
- Freedman, R., & Heaton, N. (2004). Fluid characterization using nuclear magnetic resonance logging. *Petrophysics*, 45(03).
- González, M. G., Cabanelas, J. C., & Baselga, J. (2012). Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. InTech.
- Guerrero, S. J., Boldarino, P., & Zurimendi, J. A. (1985). Characterization of polyacrylamides used in enhanced oil recovery. *Journal of applied polymer science*, 30(3), 955-967.
- Halverson, F., Lancaster, J. E., & O'Connor, M. N. (1985). Sequence distribution of carboxyl groups in hydrolyzed polyacrylamide. *Macromolecules*, 18(6), 1139-1144.
- James, T. L. (1998). Fundamentals of NMR. *Online Textbook: Department of Pharmaceutical Chemistry, University of California, San Francisco*, 1-31.
- Julian, F., & Johnson, P. S. (2012). Analytical Calorimetry (Vol. 5). Springer Science & Business Media.

Resonancia magnética nuclear

Larraona puy, m. Manjavacas arévalo, a. (2008). Resonancia magnética nuclear NMR.

Magalhães, A. S. G., Almeida Neto, M. P., Bezerra, M. N., Ricardo, N. M., & Feitosa, J. (2012).

Application of ftir in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Química Nova*, 35(7), 1464-1467.

Manichand, R. N., Let, M. S., Kathleen, P., Gil, L., Quillien, B., & Seright, R. S. (2013).

Effective propagation of HPAM solutions through the Tambaredjo reservoir during a polymer flood. *SPE Production & Operations*, 28(04), 358-368.

Moradi-Araghi, A., Hsieh, E. T., & Westerman, I. J. (1988). Role of imidization in thermal

hydrolysis of polyacrylamides. In *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery* (pp. 271-278). Springer US.

Poblet, J. M. (1988). Introducción a la Bioingeniería. Marcombo.

Sheng, J. J., Leonhardt, B., & Azri, N. (2015). Status of polymer-flooding technology. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 54(02), 116-126.

Sorbie, K. S. (1991). *Polymer-improved oil recovery*. Springer Science & Business Media.

St Kenyeres, J., & Ursu, V. (1980). Polyacrylamide. I. Polymer content and hydrolysis level determination by potentiometric titration. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(1), 275-281.

Swiecinski, F., Reed, P., & Andrews, W. (2016). The Thermal Stability of Polyacrylamides in EOR Applications. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (1994). Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12(1), 9-23.

Resonancia magnética nuclear

- Van Dyke, J. D., & Kasperski, K. L. (1993). Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *31*(7), 1807-1823.
- Wade, Jr., L.G (2013). *Organic Chemistry*, 8th ed. Pearson Prentice Hall Inc.
- Yasuda, K., Okajima, K., & Kamide, K. (1988). Study on Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide by ¹³C NMR. *Polymer journal*, *20*(12), 1101-1107.
- Zeynali, M. E., & Rabbii, A. (2002). Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and study on poly (acrylamide-co-sodium acrylate) properties. *Iranian Polymer Journal*, *11*, 269-275.
- Zhou, J., & Lucas, J. P. (1999). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, *40*(20), 5505-5512.

Apéndices

Parte A

Monitoreo de pérdida de peso y contenido de humedad

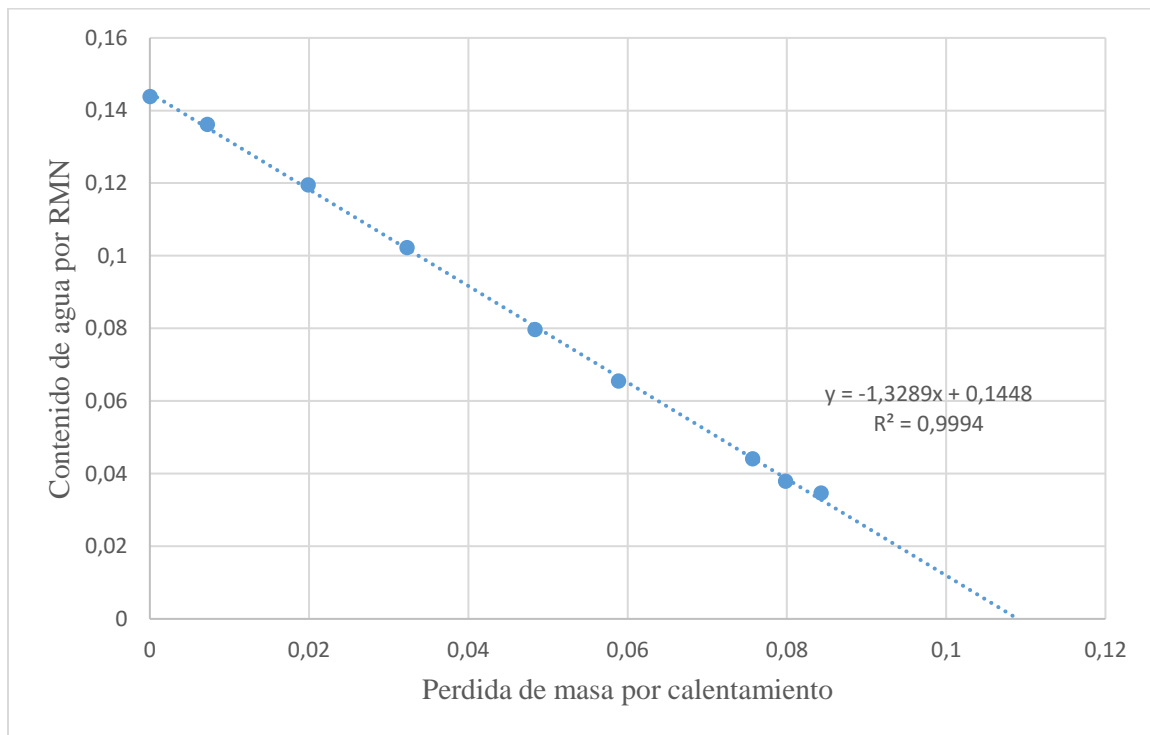


FIGURA A. 1 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3430 (60°C)

Resonancia magnética nuclear

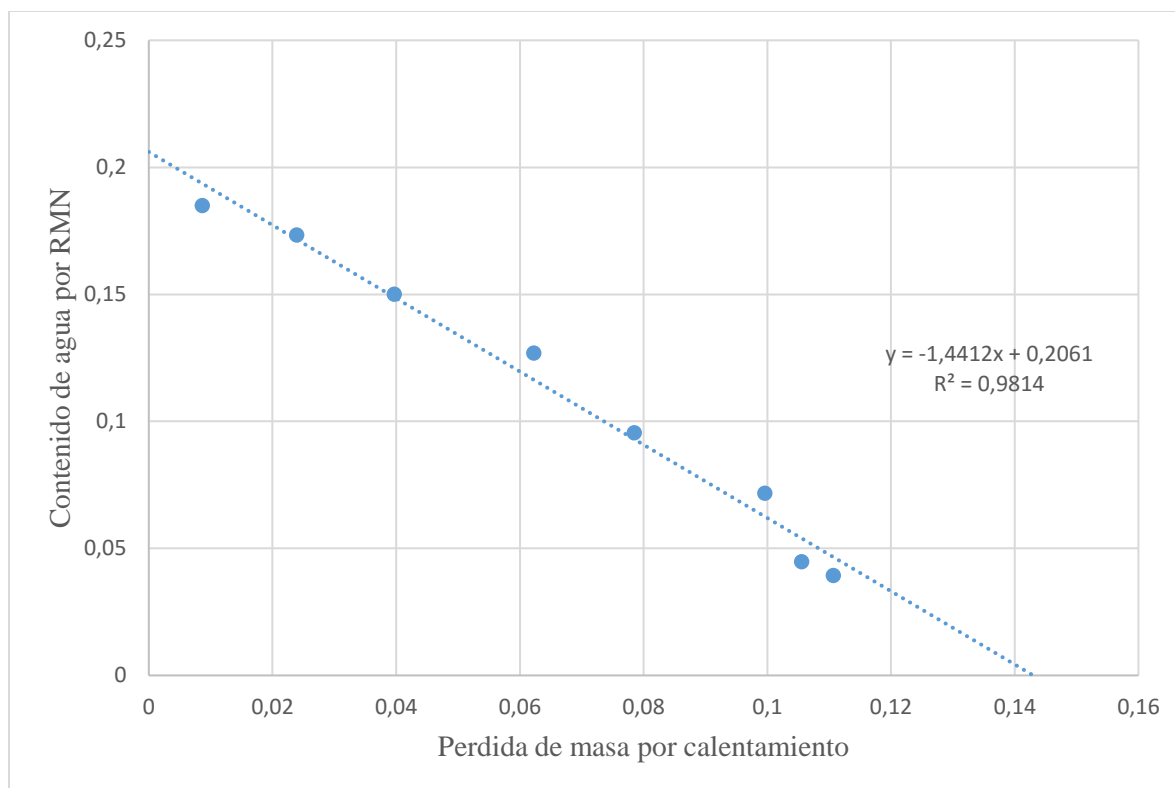


FIGURA A. 2 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3330 (60°C)

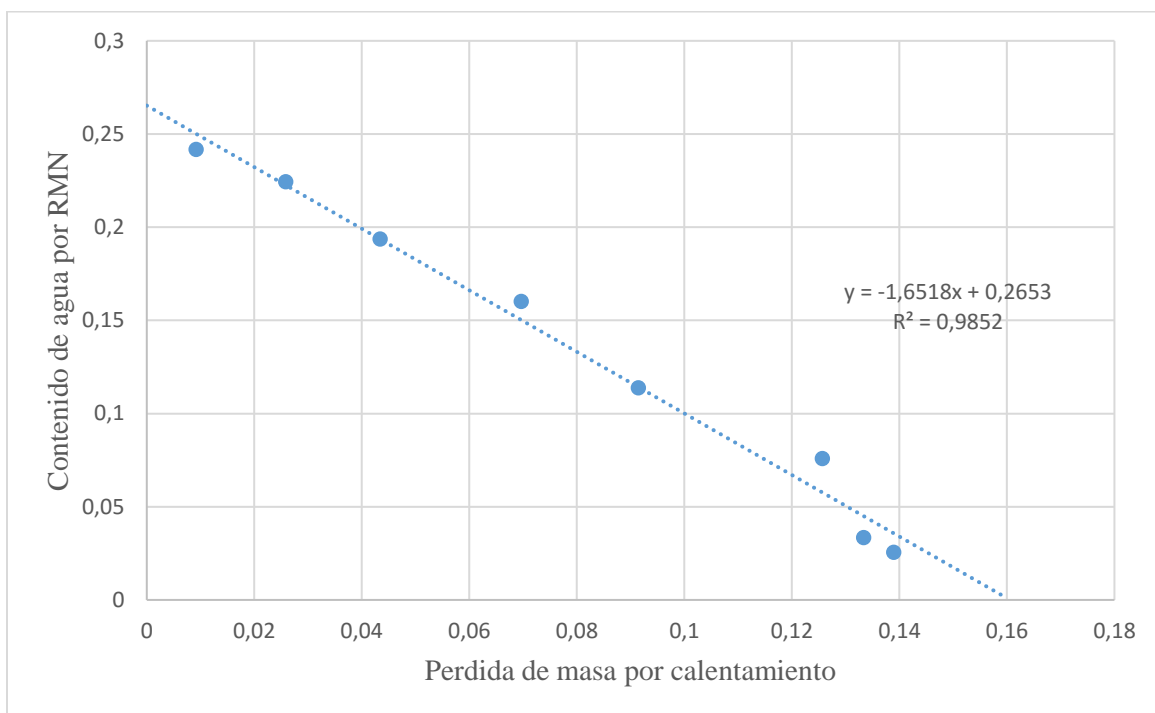


FIGURA A. 3 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 3230 (60°C)

Resonancia magnética nuclear

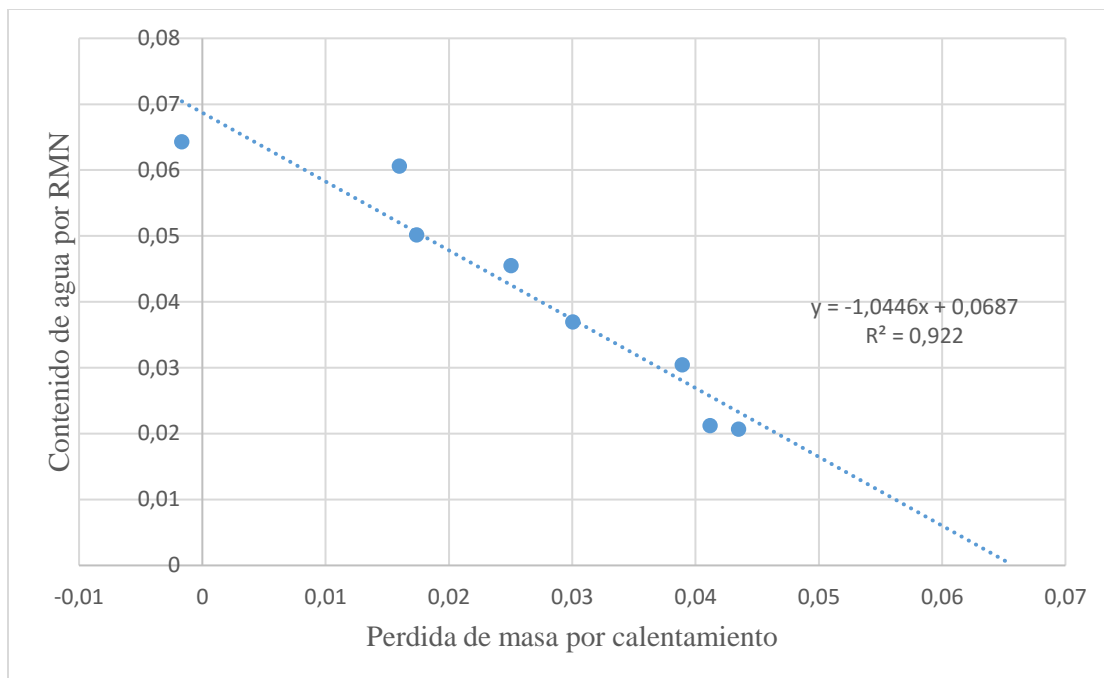


FIGURA A. 4 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 7007 (60°C)

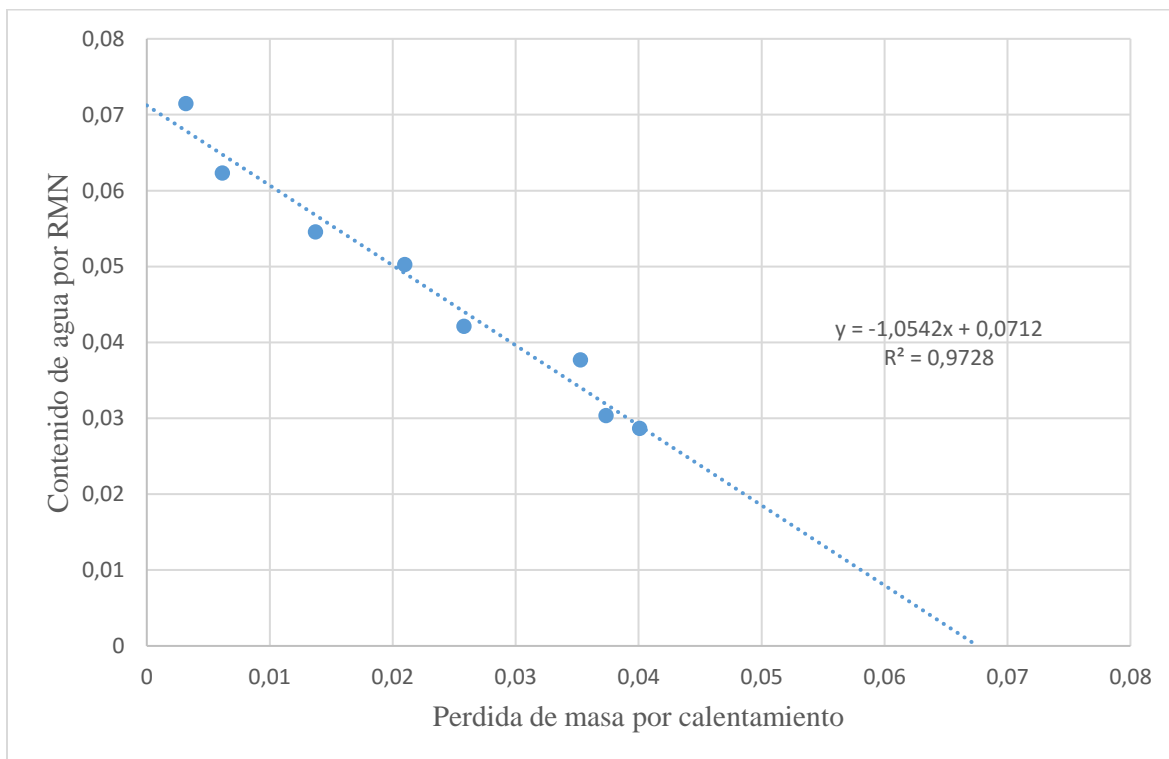


FIGURA A. 5 Medición del contenido de agua en el quipo RMN en función de la pérdida de masa por calentamiento a Flopaam 150 (60°C)

PARTE B

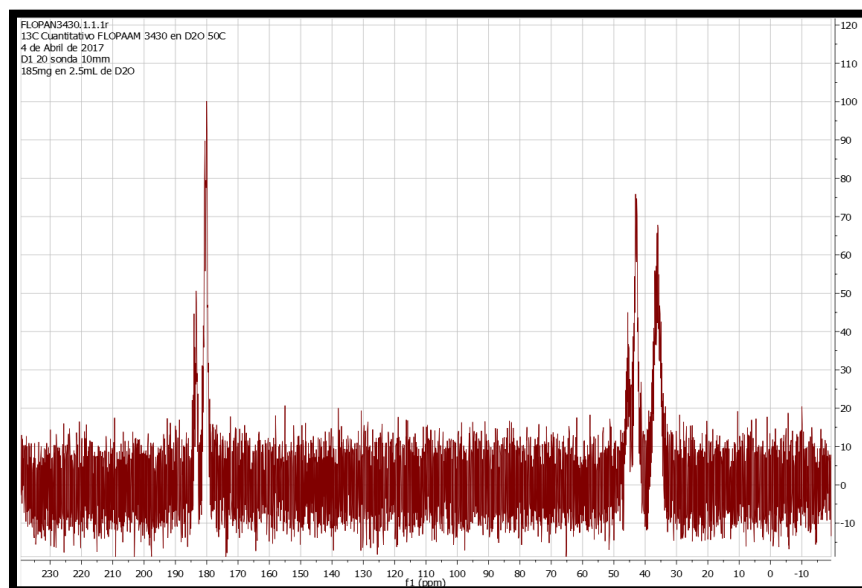
Espectros de ^{13}C cuantitativo para muestras de HPAM

FIGURA B. 1 Espectro completo para muestra de FLOPAAM 3430

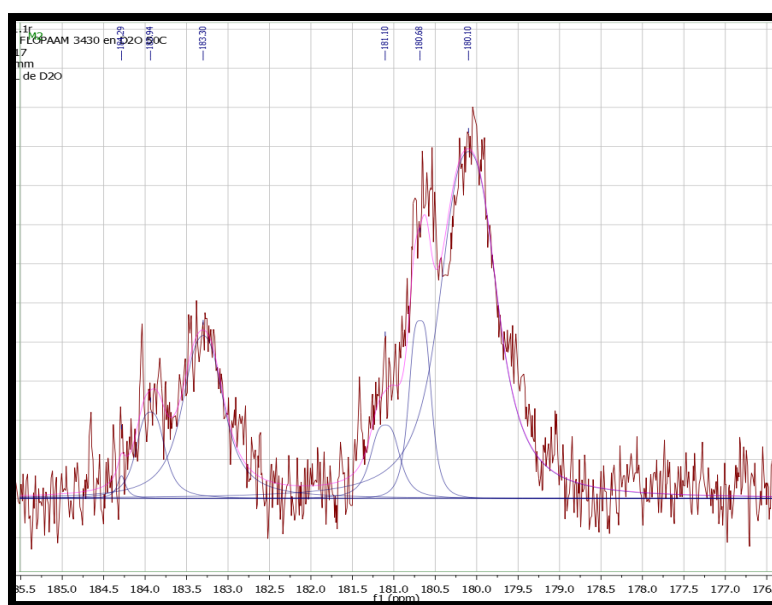


FIGURA B. 2 Sección deconvolucionada de carbonilos en espectro FLOPAAM 3430

Resonancia magnética nuclear

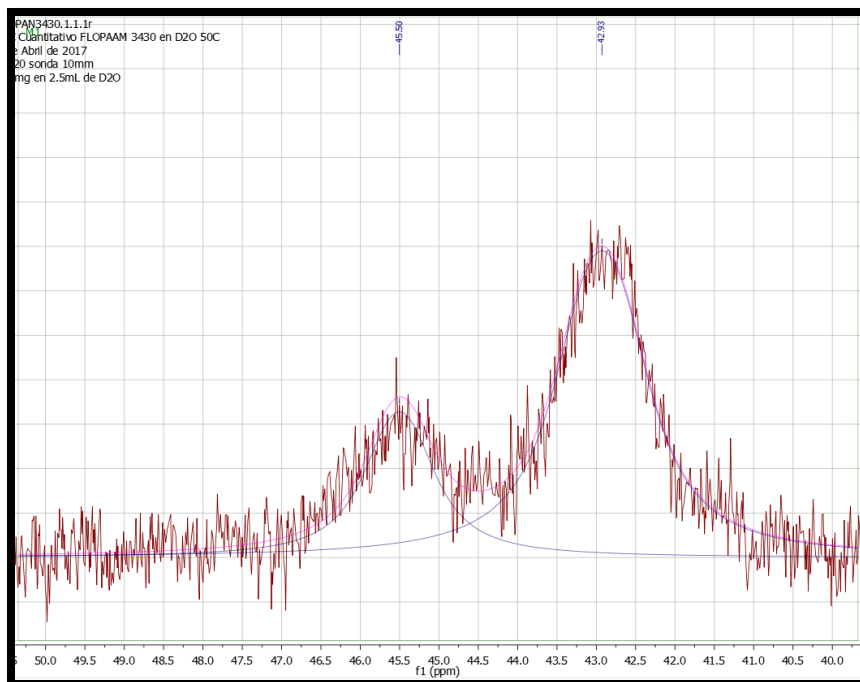


FIGURA B. 3 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3430

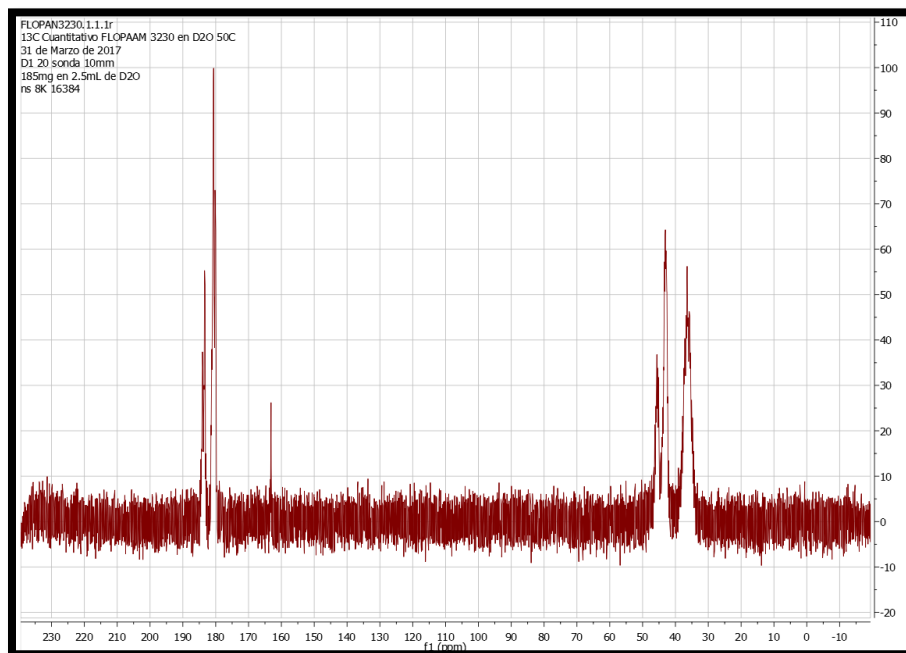


FIGURA B. 4 Espectro completo para muestra de FLOPAAM 3230

Resonancia magnética nuclear

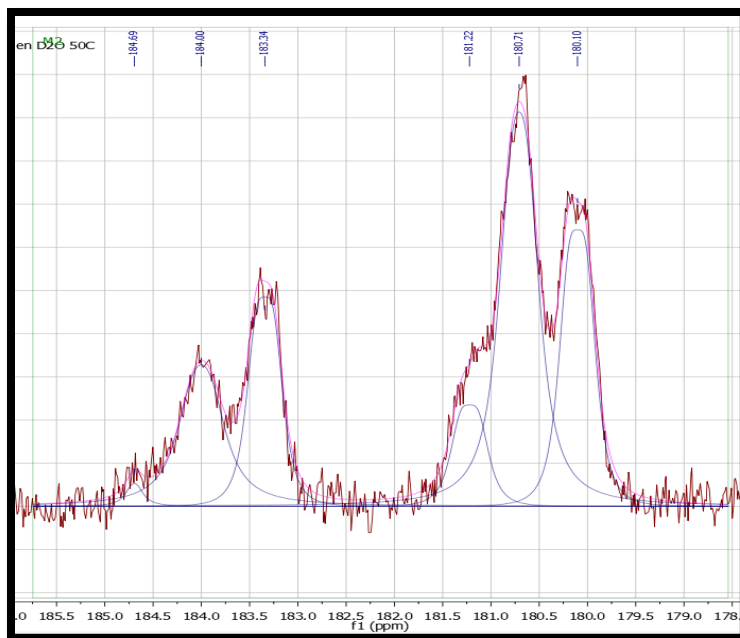


FIGURA B. 5 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3230

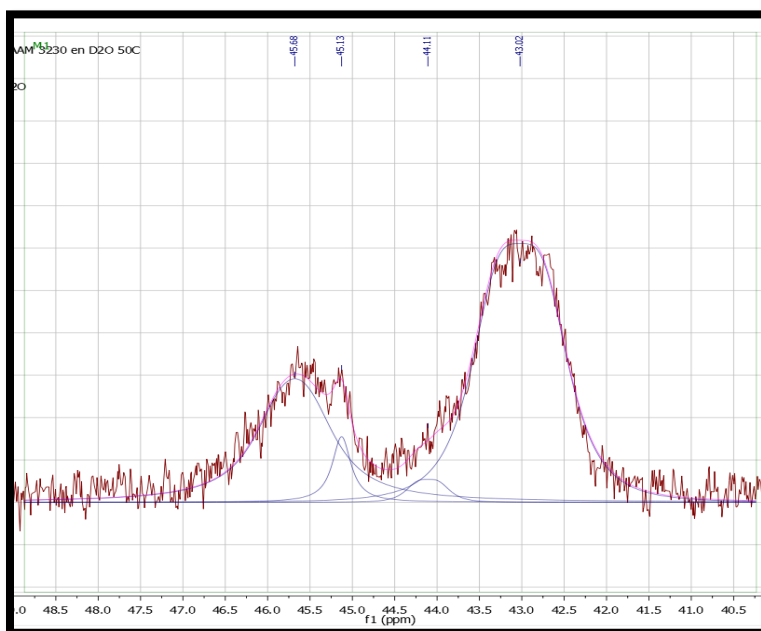


FIGURA B. 6 Sección deconvolucionada de metinos en espectro FLOPAAM 3230