Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

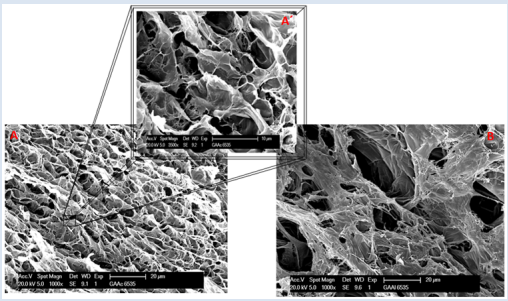
www.rlmm.org

ESTUDIO VISCOELÁSTICO DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA COPOLIMERIZADA CON ÁCIDOS ORGÁNICOS PARA MEJORAR EL FACTOR DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

Genaro Bolívar[1], Manuel Mas[2], Marvelis Ramírez[1], María Tortolero[2] y Edgar Cañizales[2]*

1: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida-Venezuela.
2: PDVSA-Intevep, Los Teques-Venezuela.

** e-mail: gienaro@ula.ve*



RESUMEN

Se realizó la síntesis de dos sistemas de geles, tomando como base la acrilamida (AAm) y copolimerizándola con ácido acrílico (AAc) y ácido itacónico (AI) para determinar si las propiedades del sistema acrilamida/ácido itacónico ofrecen mejoras en el factor de recuperación en pozos petroleros al disminuir la producción de agua. Los geles fueron preparados mediante copolimerización vía radical libre, en disolución acuosa y bajo diferentes composiciones (variando la relación de comonómeros entre 0 y 13 mmol respecto a la cantidad de monómeros totales); se utilizó persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) como iniciador y N´,N–metilenbisacrilamida (MBAAm) como agente entrecruzante. La obtención de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) se determinaron en el intervalo de viscoelasticidad lineal. Con esto se logró establecer que los geles de AAm/AI presentan un menor comportamiento elástico en comparación con sistemas a base de AAm y AAm/AAc. Bajo condiciones de pH 8 se generó un marcado efecto en los módulos G´ y G´´ para los sistemas de AAm/AI en comparación a los de AAm/AAc que, difieren de su comportamiento bajo condiciones de pH ácido. La relación de comonómeros reveló una caída en los módulos por efecto del AI. El estudio morfológico se efectuó por Microscopía Electrónica de Barrido.

Palabras Claves: *hidrogeles, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida.*

VISCOELASTIC STUDY OF POLYACRYLAMIDE AND ORGANIC ACIDS COPOLYMERS HYDROGELS IN ORDER TO IMPROVE THE OIL RECOVERY FACTOR.

ABSTRACT

Two gel systems were synthesized based on the acrylamide (AAm) which was copolymerized with acrylic acid (AAc) and the itaconic acid (AI) to evaluate if the properties of itaconic acid (AI) system improve the recovery factor in oil wells in order to reduce water production. The gels were prepared by copolymerization the way radicals free in aqueous solution at different compositions (comonomer content was modified between 0 and 13 mmol of whole feed amount). Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) was used as initiator and N, N´-metilenbisacrylamide (MBAAm) as crosslinking agent. Viscoelastic studies were carried in Range Viscoelastic Line (RVL). It was obtained that the gels of AAm/AI have a lower elastic behavior compared with systems based on AAm and AAm/AAc. At pH 8 there is a marked effect on the storage and loss modules (G 'and G") for systems of AAm/AI compared to those of AAm/AAc that differ in his behavior to acid conditions. The ratio of comonomers showed a fall of the modules by the AI effect. The morphologic study was performed by scanning electronic microscopy.

Keywords: *Hydrogels, storage modulus, loss modulus*

Recibido: 17-09-2010 ; **Revisado:** 24-11-2010
Aceptado: 17-12-2010 ; **Publicado:** 29-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 150-160

1. INTRODUCCIÓN

El avance en el estudio de hidrogeles (HG) ha contribuido a solventar diferentes problemas en la industria petrolera, principalmente en el factor de recuperación. El estudio de sus propiedades mecánicas por Reometría Dinámica Oscilatoria ha sido una de las principales técnicas para evaluar estos sistemas. Kakadjian *et al*. [1] determinaron, mediante estos ensayos, la existencia de una etapa inicial predominantemente viscosa para HG de poliacrilamida, donde G´´ > G´ (G´ ~ 0 Pa mientras que G´´~ 5 Pa). Una vez transcurrido un tiempo próximo a las 4 h de reacción los valores se invierten siendo G´ > G´´ (G´~200 Pa y G´´~100 Pa). Según estos autores es el tiempo comprendido entre 15 min. y 1 h de reacción, donde ocurren los máximos cambios en la consistencia del gel. Este comportamiento genera un incremento en los valores de G´ que van desde 1.5% hasta 96.8% para periodos de 4 h de reacción.

Por otra parte, Vallés *et al*. [2] desarrollaron HG de acrilamida copolimerizada con ácido itacónico, monoitaconato de metilo, monoitaconato 2-etoxietilo, monoitaconato de 2,2-etoxietilo y monoitaconato de 2,2-etoxibutoxietilo entrecruzados con N,N´-metilenbisacrilamida. Los estudios de hinchamiento así como de propiedades mecánicas, mostraron que los ésteres del AI poseen mayor capacidad de hinchamiento en comparación con los copolímeros de AI. Los ensayos por Reometría Dinámica Oscilatoria indicaron que los HG de AAm/AI poseen mejores propiedades mecánicas en comparación a sus ésteres (monoitaconatos). No obstante, un incremento en la relación del comonómero ácido genera una disminución en el módulo elástico.

En vista de estas propiedades es que en años recientes Huh *et al*. [3], presentaron en la conferencia anual de la Sociedad de Ingeniería de Petróleo (SPE) celebrada en Dallas en el año 2005, un sistema basado en polímeros iónicos, formulado principalmente para la recuperación de crudo. El principal objetivo de ese trabajo fue presentar un estudio acerca de la factibilidad de emplear polielectrolitos en la recuperación de crudo, para de esta forma minimizar el uso de polímeros de alto peso molecular que ocasionan aumentos excesivos de la viscosidad.

Los resultados experimentales mostraron que:

- Es posible a través del modelo de equilibrio de hinchamiento desarrollado por Brannon-Peppas y Peppas, realizar la descripción acerca de la dependencia de la viscosidad aparente del medio en función del pH.
- El estudio reológico de estos sistemas puede modelarse adecuadamente a través de la ecuación de Carreau.

Con base en estos resultados, se considera la aplicación in-situ de estos sistemas para la recuperación de crudo en yacimientos petrolíferos.

Al año siguiente Wang *et al*. [4] desarrollaron geles basados en poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)/acetato de cromo (III), investigando la posibilidad de usar mediciones reológicas para mejorar las propiedades de geles de fractura. Esto debido a que, durante la aplicación de estos sistemas gelificantes, en las cavidades del reservorio se genera un gradiente de presión que depende principalmente del tamaño de la cavidad y de la composición del gel. Es por ello que se realizaron mediciones reológicas bajo diferentes valores de gap (distancia de los platos en un ensayo reológico de sistemas plato-plato), para simular las condiciones de obstrucción que experimenta el gel al entrar en la formación rocosa. Los resultados indicaron que, producto del incremento en la tasa de corte y la concentración total del polímero, se generan gradientes de presión que minimizan la efectividad de fractura.

Un sistema similar fue sintetizado por Solpan *et al*. [5] del departamento de química de la Universidad de Hacettepen en Turquía, quienes desarrollaron el estudio de HG de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) entrecruzados por irradiación con rayos γ. El estudio comprende una descripción detallada del proceso de difusión en este tipo de materiales donde, según estos autores, se describe como no-fickiano y aumenta considerablemente su equilibrio de hinchamiento ante la presencia de colorantes catiónicos específicamente Safranina-O; además afirman que estos sistemas presentan una isoterma de absorción del Tipo-**S** según la clasificación de Gile [5]. Estos resultados contribuyen aun mas a la descripción de estos sistemas que, para fines de este trabajo, serán comparados con HG de AAm/AI.

Estudios realizados por Ko-Shao *et al*. [6] acerca de la morfología de este tipo de materiales, sugieren que en el caso de hidrogeles de N-vinil-2-

©2011 Universidad Simón Bolívar

pirrolidona/ácido itacónico la distribución en los tamaños de poro oscila entre 25–40 µm. Sin embargo, una acotación importante, por parte de estos autores, indica que elevadas temperaturas durante el liofilizado de las muestras (-20 ºC) generan un mayor número de núcleos durante la cristalización del agua que se encuentra en el interior de la red, lo que podría ocasionar una ruptura del retículo, no obstante se considera despreciable bajo condiciones de temperatura inferiores a -20 ºC.

Finalmente, El-Hamshary *et al*. [7] sugieren una gran efectividad por parte de HG de acrilamida/ácido itacónico entrecruzados con N, N´-metilenbisacrilamida en la absorción de agua. Ellos afirman un aumento en la capacidad de hinchamiento a medida que se incrementa la relación del comonómero ácido (AI) de 458 % hasta un 1700%. Sin embargo, estos valores pueden incrementarse al variar el pH del medio por encima de los valores de pK_a del comonómero AI.

Con base en estos resultados, es que en el presente trabajo se realizara el estudio comparativo de sistemas de hidrogeles a base de acrilamida/ácido itacónico con sistemas ampliamente desarrollados por la industria, para mejorar el factor de recobro en pozos petroleros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Todos los reactivos empleados, tales como acrilamida (monómero base, 99%), ácido itacónico (comonómero, 99%), ácido acrílico (comonómero, 99%), persulfato de potasio (iniciador, 99%) y N, N´–metilenbisacrilamida (entrecruzante, 99%) son marca Aldrich. La acrilamida se recristalizó en n-hexano; mientras que, en el caso del ácido acrílico fue eliminado el inhibidor por destilación a presión reducida a una temperatura de 70,0 $\pm$ 0,1 ºC. En todas las pruebas se utilizó agua desionizada de 18Ω cm^{-1}.

Tabla 1.Composición de las unidades de comonómero para la mejor formulación de sistemas de hidrogeles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI.

Muestra	*AAm (mmol)*	*AAc (mmol)*	*AI (mmol)*	*MBAAm (mmol) x10^{-2}*	*Conc.total (% p/p)*[c]
HGAAm	28,1	0	0	2,59	6
HGAAm/AAc(a)[a]	25,3	2,77	0	2,59	6
HGAAm/AAc(b)[a]	22,5	5,55	0	2,59	6
HGAAm/AAc(c)[a]	19,6	8,33	0	2,59	6
HGAAm/AAc(d)[a]	16,9	11,1	0	2,59	6
HGAAm/AAc(e)[a]	14,1	13,9	0	2,59	6
HGAAm/AI(a´)[b]	25,3	0	1,54	2,59	6
HGAAm/AI(b´)[b]	22,5	0	3,75	2,59	6
HGAAm/AI(c´)[b]	19,6	0	4,61	2,59	6
HGAAm/AI(d´)[b]	16,9	0	6,15	2,59	6
HGAAm/AI(e´)[b]	14,1	0	7,69	2,59	6

a: Composición de hidrogeles (HG) de Acrilamida (AAm)/ Ácido Acrílico (AAc).
b: Composición de hidrogeles (HG) de Acrilamida (AAm)/Ácido Itacónico (AI).
c: Concentración de comonómeros totales (masa del monómero A + masa del monómero B +masa del agente entrecruzante/masa de la disolución total).

©2011 Universidad Simón Bolívar

2.2 Preparación de los hidrogeles (HG) por copolimerización radical.

La reacción de copolimerización radical se realizó, en solución acuosa, con diferente formulaciones (4, 6, 9 y 16% p/p de comonómeros totales en solución) Las cantidades utilizadas de agente entrecruzante (MBAAm) e iniciador (KSP) se estimaron con relación a la cantidad de comonómeros totales en solución (Tabla 1). El tiempo empleado para la síntesis fue de 6 horas; a una temperatura de 60,0 ± 0,1°C y en atmósfera de nitrógeno. Las pruebas de variación en concentración y efecto del pH fueron realizadas en botellas de vidrio de 80 mL de capacidad (marca PYREX), con tapas plásticas y bajo atmósfera de nitrógeno; también se varió la concentración del entrecruzante. Todos los geles sintetizados (AAm, AAm/AI y AAm/AAc) fueron transparentes, de consistencia no móvil y moderadamente deformables.

2.3 Mediciones por Reometría Dinámica Oscilatoria.

Según los requerimientos que demandaba el equipo Physica MCR, con el cual se caracterizaron los sistemas de HG considerados en este estudio, se procedió al diseño de reactores de (7,5 ± 0,1) cm de diámetro por (12,0 ± 0,1) cm de alto, provistos de una llave que facilitaba la salida del N_2 y una boca lateral por la cual era suministrada la entrada del N_2. De esta manera se aseguraba un total recubrimiento del plato empleado para la caracterización de estos sistemas. Posteriormente fueron sintetizados geles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI en diferentes formulaciones variando la concentración de comonómeros totales en solución, cantidad de agente entrecruzante, relación de comonómeros y pH del medio de reacción. La determinación de los módulos de almacenamiento (G´) y perdida (G´´) se efectuaron en el intervalo de RVL, en un rango de frecuencia de 1 a 10Hz, a una temperatura igual a 25,0 ± 0,1 ºC.

2.4 Estudio por MEB.

Inicialmente se utilizaron muestras de geles de AAm/AAc y AAm/AI en las siguientes relaciones mmol/mmol: 19,6/8,3; 14,1/13,9 de la primera y 19,6/4,6; 14,1/7,7 de la segunda formulación respectivamente. Las síntesis se realizaron en frascos de vidrio marca PYREX a una temperatura de (60,0 ± 0,1) °C, por intervalo de 6 horas. Posteriormente fueron secados al vacío a una temperatura de (50,0 ± 0,1) °C. Los xerogeles, así obtenidos, se introdujeron en nitrógeno líquido (-195,8 ± 0,1) °C por espacio de 5 minutos. Luego fueron fracturados con una cuchilla previamente enfriada a la misma temperatura. Durante la fractura se logró apreciar que la serie correspondiente a los HG de AAm/AI presentaban mayor disposición a la fractura en comparación a los de Am/AAc.

Los criogeles obtenidos de esta forma son extraídos y colocados en porta muestras, para posteriormente realizar un recubrimiento de oro utilizando un equipo SPUTTERING marca BAL-TEC, modelo SCD O50 SPUTTER COATER, aplicando un vacío de 1 x 10^{-3} milibar. Una vez recubiertas, las muestras son examinadas finalmente en un Microscopio Electrónico de Barrido marca Phillips, modelo XL30. Una segunda serie de estas muestras fue llevada hasta el equilibrio de hinchamiento y liofilizada en un equipo marca LABCO, modelo FREEZE DRY SYSTEM/ FREEZONE 4.5. Las muestras fueron sacadas del medio acuoso (agua desionizada a pH=7) e introducidas en balones de 50 mL de capacidad que, posteriormente, se sumergieron en nitrógeno líquido hasta su congelación total. Finalmente, las muestras liofilizadas mostraron una consistencia muy ligera y blanda además, de una coloración blanca.

2.5 Estudio de hinchamiento de los geles.

Los geles sintetizados, fueron cortados en forma de discos, presentando la siguiente geometría cilíndrica: 9,830 ± 0,001 mm de diámetro y 6,248 ± 0,001 mm de longitud. Posteriormente, fueron secados al vacío, a una temperatura de 50,0 ± 0,1 ºC hasta alcanzar un peso constante (geometría cilíndrica de 2,642 ± 0,001mm de alto y 5,055 ± 0,001mm de diámetro). El contenido de agua en el equilibrio se determinó por el método gravimétrico; donde los geles son sumergidos en agua y removidos cada intervalo de tiempo, se pesaron y se retornaron al medio de hinchamiento. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar peso constante.

El grado de hinchamiento se calculó de acuerdo a la fórmula $W=[(W_w-W_o)/W_o]x100$; donde W_w es la masa del HG en el tiempo t y W_o es la masa del xerogel. Mientras que la capacidad de hinchamiento q_m se estableció por la siguiente relación: $q_m=m_s/m_e$;

donde m_s y m_e corresponden a los pesos de los HG en los estados hinchados y secos, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Mediciones por Reometría Dinámica Oscilatoria.

En la Tabla 2 se registran los valores de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) para sistemas de HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 25,3/1,5 mmol al 2 % de agente entrecruzante, para diferentes valores de concentración de comonómeros totales. Los resultados indican un aumento en el comportamiento elástico de estos sistemas con la concentración total de comonómeros. Atribuido a una mayor proximidad de las unidades reactivas bajo condiciones de mayor concentración que favorece un ligero incremento en la densidad de entrecruzamiento efectivo del macrogel además, de una mayor incorporación del comonómero ácido (AI) en la estructura final del hidrogel.

A mayor concentración se favorece el incremento en la densidad de entrecruzamiento efectivo de las cadenas del copolímero, las cuales contribuyen, aún más, al comportamiento elástico de estos sistemas. Dicho comportamiento se ilustra, a través de los valores de la tan δ (tan δ = G´´/G´), en donde la tendencia es a decrecer considerablemente a medida que aumenta la concentración en solución de comonómeros totales (Figura 1) [8].

El efecto del agente entrecruzante, en la formulaciones de estos sistemas, se aprecia a través de la determinación de los módulos G´ y G´´ (Tabla 3), en donde el incremento del módulo de almacenamiento varía con la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción. Este comportamiento específico se corresponde a la teoría de elasticidad de las gomas de Flory (ec. 1).

$$G_e = \left(\frac{1-2}{f}\right) \nu_e RT \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \qquad (1)$$

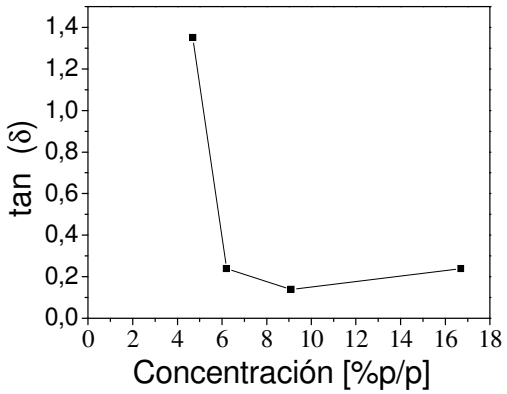


Figura 1. Representación de los valores de tan δ para HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 25,3/1,54 mmol al 2% de agente entrecruzante.

Donde *f* corresponde al número de puntos de anclaje asociados al agente entrecruzante, υ_e (mol.m^{-3}) el número de cadenas efectivas por unidad de volumen y suele estar relacionada con la densidad de entrecruzamiento efectivo n_e, R constante universal de los gases ideales (8,314 J.mol^{-1}K^{-1}), T temperatura, $\langle r^2 \rangle$ distancia extremo – extremo cuadrática media en el estado de hinchamiento de equilibrio y $\langle r_o^2 \rangle$ es el valor de $\langle r^2 \rangle$ al final del proceso de gelificación. De acuerdo a Calvet *et al.* [8 - 9] esta ecuación puede expresarse de forma simplificada, tal y como se presenta a continuación en la ecuación 2.

Tabla 2. Efecto de la concentración de comonómeros totales en la determinación de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) en HG de AAm/AI.

Muestra	*Módulo G´[kPa]*	*Módulo G´´ [kPa]*	*tan δ*	*Cantidad de agente entrecruzante (mmol) x 10^{-2}*	*Conc. total (%p/p)*
HGAAm/AI(a´)	2,3x10^{-3}	3,1 x10^{-3}	1,35	2,59	4,7
HGAAm/AI(a´)	0,16	0,04	0,24	2,59	6,2
HGAAm/AI(a´)	0,90	0,12	0,14	2,59	9,1
HGAAm/AI(a´)	2,52	0,53	0,24	2,59	16,7

©2011 Universidad Simón Bolívar

$$G' = n_e RT \qquad (2)$$

Donde G´ corresponde al módulo de almacenamiento (Pa), n_e densidad de entrecruzamiento efectivo (mol.m^{-3}), R constante de los gases ideales (8,314 J.mol^{-1}K^{-1}) y T la temperatura.

Esta ecuación sugiere una proporcionalidad entre la densidad de entrecruzamiento efectivo (n_e) y el módulo de almacenamiento (G´), tal y como se aparecía en los resultados de la Tabla 3. Estos resultados guardan relación con la descripción matemática sugerida por Calvent *et al*. [8] para sistemas de HG de poliacrilamida, en donde se afirma la existencia de un incremento en el módulo de almacenamiento con la alimentación de agente entrecruzante en la mezcla de reacción.

Al comparar los sistemas de AAm/AAc y AAm/AI, se aprecia un aumento en el módulo de almacenamiento (G´) para HG de AAm/AAc en comparación a geles de AAm/AI (Figura 2).

Esto nos sugiere un efecto por parte del comonómero de AI, el cual genera un decrecimiento en la longitud de la cadena del copolímero que se manifiesta, posteriormente, en el carácter viscoelástico del material, ya que la inserción de unidades ácidas en la cadena del copolímero tiende a sufrir una caída a medida que incrementa la densidad de carga en la unidad del comonómero [10-13]. Esto se traduce en una caída abrupta del módulo G´ para sistemas de HG de AAm/AI en comparación a sistemas de HG de AAm/AAc, donde la densidad de carga por unidad de comonómero ácido es menor con relación al comonómero AI. Esta tendencia en los valores de G´ para sistemas de HG de AAm/AI guarda relación con resultados presentados por Tong *et al*. [14–16], donde se evidencia una dependencia del modulo G´ en función de la densidad de carga en la estructura final del HG.

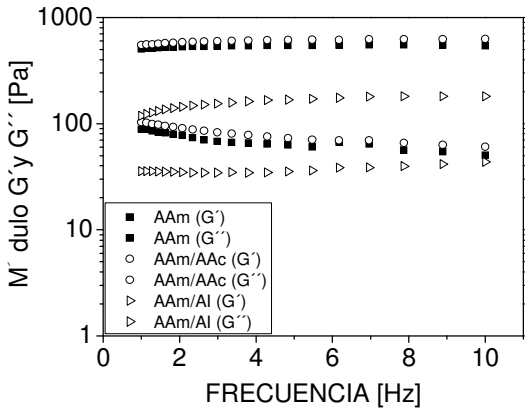


Figura 2. Determinación de los módulos G´ y G´´ para hidrogeles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI

En la Tabla 4 se indican las concentraciones de comonómeros totales que fueron necesarias para lograr una relación 1:1 de AAm/AI. Los resultados del efecto en la relación de comonómeros sobre los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) se ilustran en las Figuras 2 y 3. En estos gráficos se puede apreciar como a medida que se incrementa la relación del comonómero ácido en la mezcla de reacción, se genera el decrecimiento del módulo de almacenamiento (G´) para hidrogeles de AAm/AI en comparación a geles AAm/AAc.

Tabla 3. Efecto de la cantidad de agente entrecruzante en los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´)

Muestra	*Modulo G´ [kPa]*	*Cantidad de agente entrecruzante (mmol) x10^{-2}*	*Conc. total (%p/p)*
HGAAm/AAc(a)	0,57	1,29	6
HGAAm/AAc(a)	0,59	2,59	6
HGAAm/AAc(a)	0,85	3,89	6
HGAAm/AI(a´)	0,12	1,29	6
HGAAm/AI(a´)	0,16	2,59	6
HGAAm/AI(a´)	0,58	3,89	6

©2011 Universidad Simón Bolívar

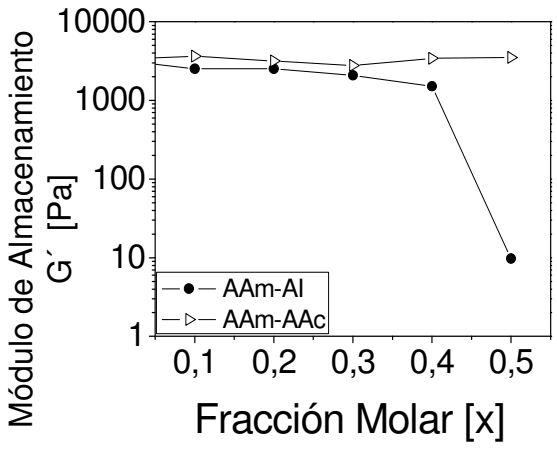


Figura 3. Variación de los módulos G´ y G´´ con relación al aumento en la cantidad de comonómeros en hidrogeles de AAm/AAc y AAm/AI.

Estos resultados guardan relación con trabajos desarrollados por Gundogan *et al*. [14 – 17], donde la correlación del módulo G´ en función de la densidad de carga sugiere un decrecimiento de G´ a medida que incrementa el grado de ionización del comonómero ácido. En el caso de este tipo de HG las condiciones de síntesis a pH=4, sugieren la disociación de un mayor número de unidades ácidas en el comonómero de AI (pK_{a1}= 3,84 pK_{a2}=5,44) en comparación a unidades ácidas en el comonómero de AAc (pK_a= 4,25).

Esto pudiera indicar que, debido al aumento en la fracción molar del comonómero iónico, se estaría generando un incremento en la densidad de carga, lo cual trae como consecuencia una disminución en la densidad de entrecruzamiento efectivo (n_e) de la red polimérica final, ya que la proximidad de las cadenas de copolímero se ve impedida en la etapa de pre-gel [9], debido a la repulsión de cargas a lo largo de la cadena del copolímero.

En la Figura 4 se ilustra el carácter elástico de los sistemas de hidrogeles de AAm/AAc frente a HG de AAm/AI mediante la representación de los valores de tan δ. Aquí se aprecia como se aproxima al comportamiento viscoelástico de sistemas ampliamente utilizados en la industria a base de ácido acrílico, mediante la formulación de hidrogeles de AAm/AI en una relación de comonómero 19,6/4,61 mmol (x ≈ 0.3). Alcanzando con ello igualdad en propiedades viscoelásticas, a una menor relación mmol de comonómero ácido en comparación a formulaciones empleadas en la síntesis de hidrogeles de AAm/AAc.

Tabla 4. Efecto de la relación de comonómeros en los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´).

Muestra	*Módulo G´[kPa]*	*Módulo G´´ [kPa]*	*tan δ*
GAAm	3,31	0,35	0,11
HGAAm/AAc(a)	3,66	0,24	0,07
HGAAm/AAc(b)	3,17	0,25	0,08
HGAAm/AAc(c)	2,77	0,21	0,08
HGAAm/AAc(d)	3,44	0,39	0,12
HGAAm/AAc(e)	3,53	0,80	0,23
HGAAm/AI(a´)	2,52	0,53	0,24
HGAAm/AI(b´)	2,52	0,45	0,18
HGAAm/AI(c´)	2,08	0,24	0,12
HGAAm/AI(d´)	1,51	0,29	0,19
HGAAm/AI(e´)	0,01	0,01	1,11

*Agente entrecruzante $2{,}2\times10^{-2}$mmol

**Concentración total 16,7 %p/p

***a, b, c,….a´, b´, c´,…..hace referencia a la formulación que se especifica en la tabla 1 de este trabajo

©2011 Universidad Simón Bolívar

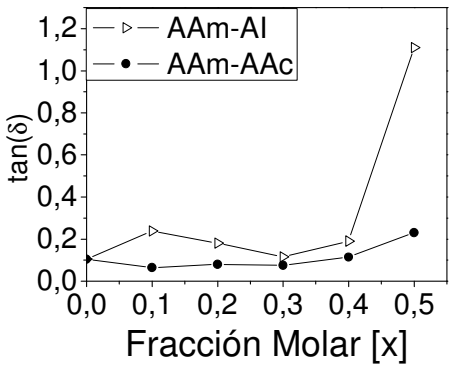


Figura 4. Representación de la tan δ en función de la fracción Molar de comonómero acido en HG de AAm/AAc y AAm/AI.

En la Figura 5 se ilustra un modelo esquemático de la manera en la cual se estructuran estos sistemas de HG. La variación en las condiciones de pH (pH=8) durante la síntesis de HG de AAm/AAc (relación 25,3/2,77 mmol) y AAm/AI (relación 25,3/1,54 mmol), genera la ionización de las unidades ácidas que ingresen a la red polimérica en crecimiento. Tal y como lo afirman algunos autores [13 – 14], el grado de ionización de las unidades ácidas presentes en la estructura del HG generan en un etapa inicial un leve incremento del módulo G´, asociado a la contribución por parte de las interacciones del tipo electroestática de los grupos cargados a la energía elástica del HG [14]. Este comportamiento de G´ en función de una componente de carácter electroestático es descrito por la siguiente ecuación desarrollada por Tong y colaboradores [14].

$$G_e^{'} = G_{e0}\left(1+\phi_N+\phi_E\right) \qquad (3)$$

Donde G_e corresponde al módulo elástico en el equilibrio y suele estar asociado al plateau de G´, G_{e0} es el módulo elástico obtenido a través de la teórica clásica de elasticidad de las gomas, ϕ_N es la contribución de la extensión límite de la cadena expandida y ϕ_E es la contribución a la interacción electrostática desarrollada por Tong y colaboradores. Este efecto asociado a una posible tensión de la red polimérica producto de la interacción electrostática de los grupos ionizables presentes en la estructura de la red polimérica, daría explicación al comportamiento por parte de los módulos G´ y G´´ para sistemas de HG de AAm /AI en comparación a HG de AAm/AAc bajo condiciones de pH=8. Dicho comportamiento es atribuido entonces a la doble funcionalidad ácida por parte del comonómero de AI que, bajo condiciones de síntesis de pH=8 generan un mayor grado de ionización en comparación a HG de AAm/AAc. En el caso de HG formados por cadenas de polímeros iónicos, las discusiones con relación a este tipo de comportamiento por parte del módulo G´ ha generado una abierta controversia entre diferentes autores [9; 14; 17] que, convergen en una idea principal sugiriendo la caída del módulo G´ por efecto del grado ionización de los grupos ionizables distribuidos a lo largo de la red polimérica. En otros casos, suele discutirse desde punto de vista de la fuerza iónica del medio donde son sintetizados este tipo de HG, tal y como lo plantean Rubinstein y colaboradores en trabajos desarrollados en años recientes [17].

3.2 Estudios por MEB

Como técnica complementaria se utilizó la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), analizando la morfología de los diferentes sistemas. A continuación, en la Figura 6, se presentan las micrografías que corresponden a los geles de AAm/AAc y AAm/AI en una relación de comonómeros de 18,3/9,71 y 18,3/5,38 mmol respectivamente, a una concentración del 9% p/p de comonómeros totales en solución y al 2% de agente entrecruzante con relación a la cantidad de monómeros totales.

El aumento a la cual se estudiaron estos sistemas fue de 250x, 500x, 1000x y 3500x; siendo las micrografías tomadas a 1000x de aumento las que se tomaron para determinar de la distribución del tamaño promedio de poro. Mediante este estudio morfológico y comparativo se logró apreciar una distribución de tamaño de poro mayor (0,80 – 0,91 µm) para sistemas de hidrogeles de AAm/AI en comparación con geles de AAm/AAc (0,56 – 0,67 µm). Se determinó que, gracias a esta diferencia en la distribución del tamaño de poro observada por Microscopia Electrónica de Barrido (Figura 7), se generan variaciones en el comportamiento viscoelástico de estos sistemas de hidrogeles. Estableciéndose en el caso de HG con una mayor distribución en el tamaño de poro (HG de AAm/AI), un decrecimiento en el valor del módulo G´ en comparación aquellos sistemas donde la distribución de tamaño de poro fue menor y uniforme de acuerdo a la distribución que se representa en el gráfico de la Figura 7.

©2011 Universidad Simón Bolívar

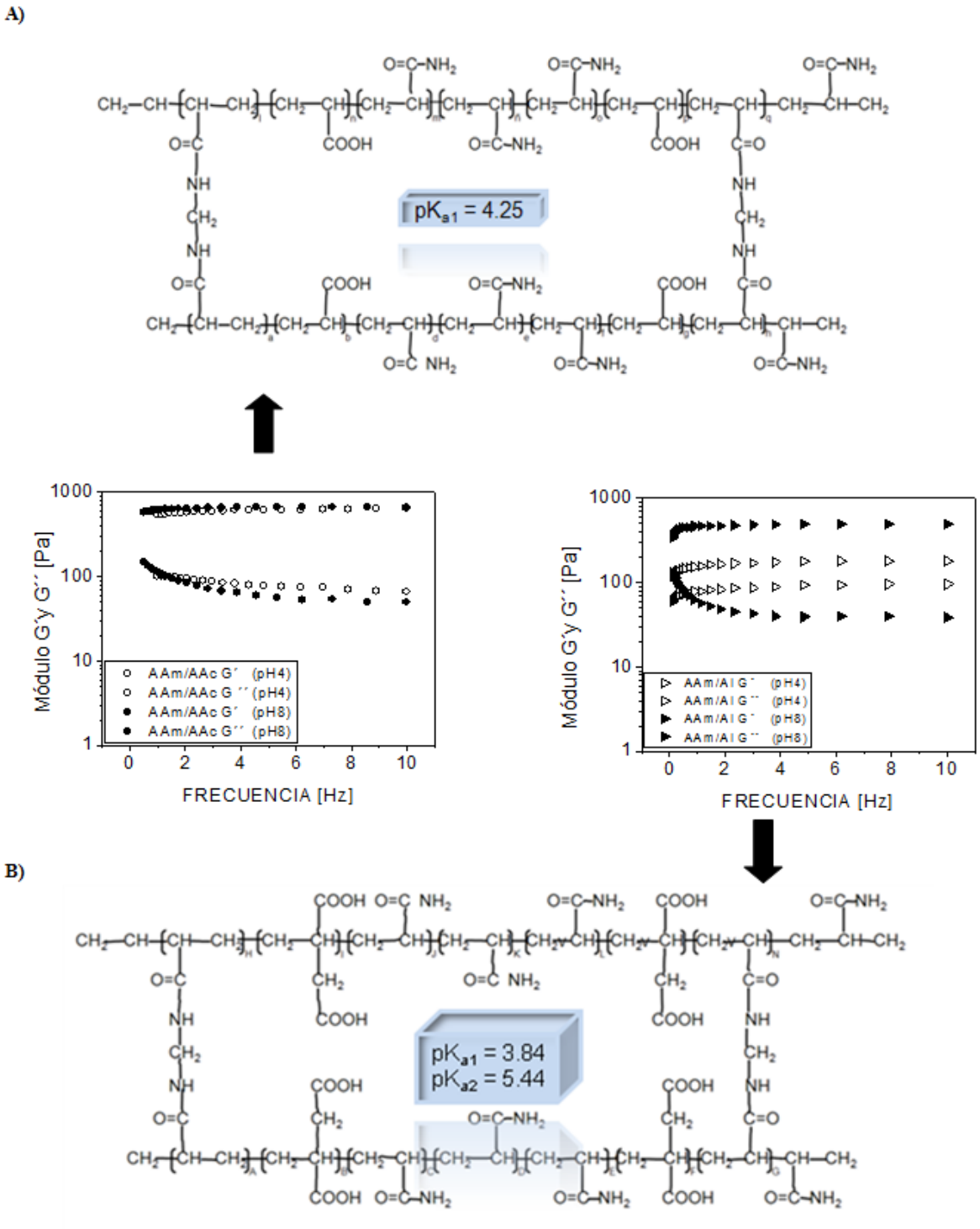


Figura 5. Diseño de una red ideal para hidrogeles (HG) del copolímero de: A)AAm/AAc y B) AAm/AI

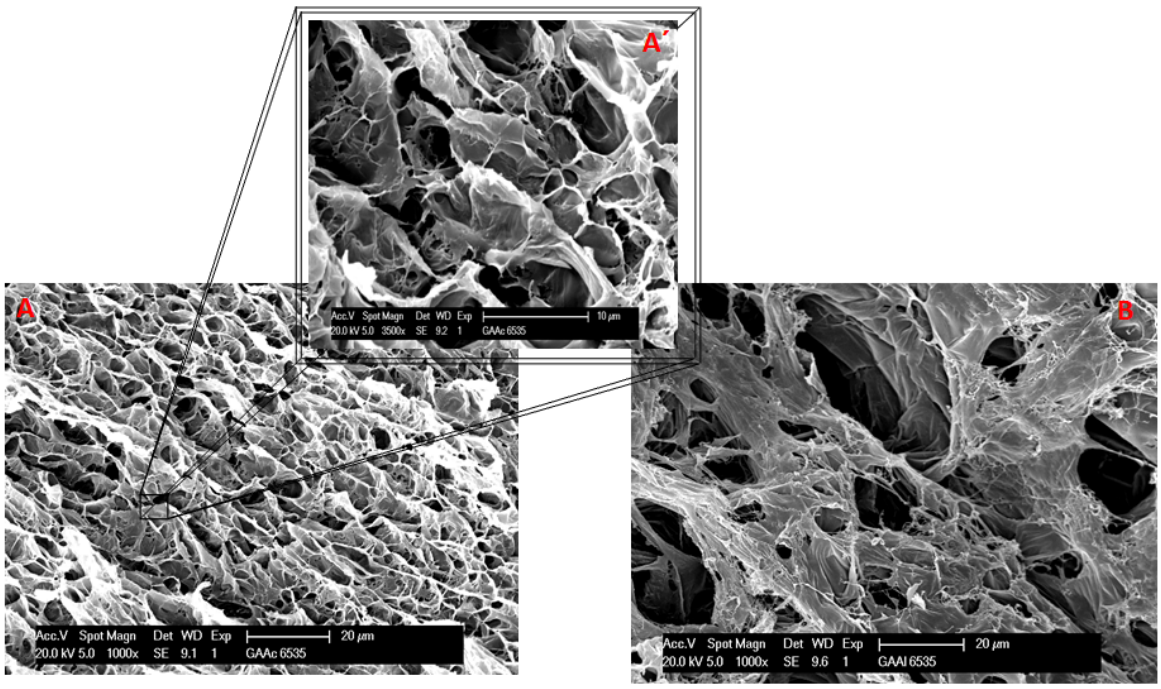


Figura 6. Micrografías de **A)** HG de AAm/AAc en una relación de comonómeros 18,3/9,71 mmol. Y **B)** HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 18,3/5,38 mmol. Ambos en el equilibrio de hinchamiento y bajo una resolución de 1000x.

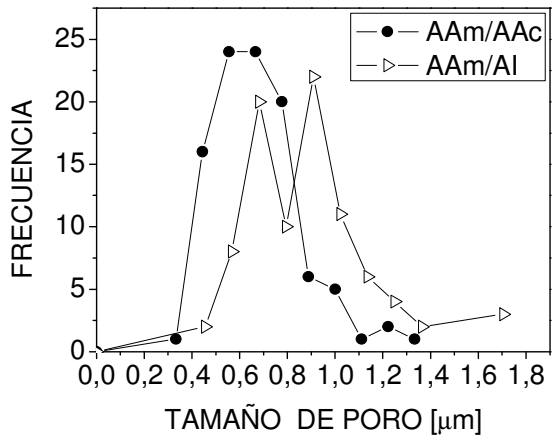


Figura 7. Distribución de tamaños de poros, en el equilibrio de hinchamiento para: (▪) HG 18,3/9,71 mmol de AAm/AAc; ( ) HG 18,3/5,38 mmol de AAm/AI.

3.3 Estudio de hinchamiento de los geles

Finalmente, esta percepción de un macroporo en los sistemas de HG de AAm/AI en comparación a HG de AAm/AAc hace pensar que la absorción de agua sea más efectiva que la que pudiera presentarse para sistemas de hidrogeles de AAm/AAc. Sin embargo, de acuerdo a los estudios realizados por El-Hamshary, H. y colaboradores [7] para sistemas de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), estos pueden presentar una capacidad de hinchamiento de hasta 1700 % W∞ , que al ser comparados con estudios realizados por Solpan, D. y otros investigadores [5] acerca de la capacidad de absorción en agua de sistemas de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), se aprecia que estos últimos pueden llegar hasta un 2700% W∞ superando hasta en 1000% la capacidad de absorción en comparación a HG de AAm/AI.

En el gráfico de la figura 8 se ilustran las isotermas de absorción para HG de AAm/AAc y AAm/AI en una solución buffer de NaHCO3 – Na2CO3 y bajo una relación de comonómeros de 25,3/2,7 y 25,3/1,5 mmol, respectivamente, al 1% p/p de agente entrecruzante. En este gráfico se aprecia que los sistemas de hidrogeles de AAm/AI muestran una mayor capacidad de respuesta frente a geles de AAm/AAc (esquina superior derecha del grafico de la figura 8), al encontrarse en medio acuoso y en un valor de pH=10.

Esto se debe a la mayor relación de unidades ácidas por unidad de comonómero que presenta el AI, que

©2011 Universidad Simón Bolívar

al encontrase en medio alcalino superior a los valores de pKa de cada una de las unidades ácidas en el comonómero de AI, muestra una ligera ventaja en la velocidad de absorción de agua en comparación con geles de AAm/AAc.

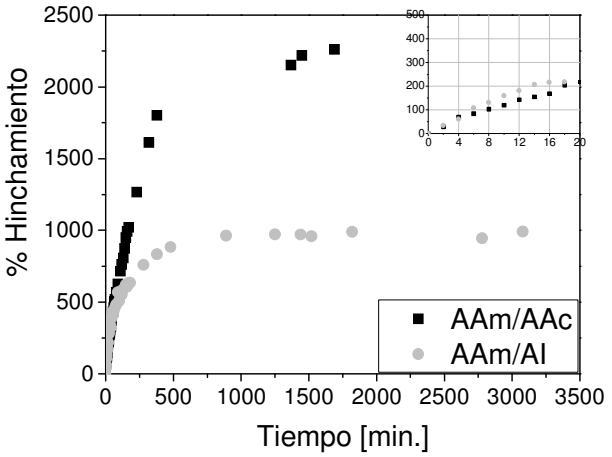


Figura 8. Cinética de Hinchamiento de xerogeles de: A) AAm/AAc y AAm/AI al 1% de Agente Entrecruzante.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que el HG de acrilamida modificado con ácido itacónico presenta un menor comportamiento elástico en comparación a sistemas a base de AAm y AAm/AAc. La caída en el módulo de almacenamiento (G´) fue mayor en el caso de HG de AAm/AI en comparación a HG de AAm/AAc y se encuentra en función de la densidad de carga en la estructura del HG. Estudios morfológicos y comparativos de estos sistemas por MEB, sugieren una variación en la distribución de los tamaños de poro que altera significativamente el comportamiento viscoelástico de estos sistemas y en el caso de HG de AAm/AI, puede llegar a ser aún más significativo a medida que aumenta la concentración del comonómero ácido a la mezcla de reacción.

Una mayor relación de agente entrecruzante brinda, a sistemas de hidrogeles de AAm/AI, un comportamiento reológico similar a los mostrados por geles de AAm/AAc. Sin embargo, de acuerdo a aquellos sistemas que la industria considera como adecuados para incrementar el factor de recobro [1] es que se consideró una formulación tipo, en la cual fueron los sistemas de hidrogeles de AAm/AI en una relación de comonómero 19,6/4,61 mmol al 2% p/p de agente entrecruzante y al 6% p/p de comonómeros totales, los que presentaron un comportamiento mas próximo a sistemas ampliamente utilizados por la industria y con una relación mmol de comonómero ácido menor.

5. AGRADECIMENTOS

A la Gerencia General de Exploración y Producción de PDVSA–Intevep y al CDCHT de la Universidad de Los Andes por el financiamiento otorgado al proyecto C- 1597-08-08-B.

6. REFERENCIAS

[1]. Kakadjian S., Rauseo O., Mejias F, PDVSA-Intevep. SPE 1999; **50751**: 16-19.

[2]. Valles E., Durando D, Katime I, Mendizabal E, Puig E. Polymer Bulletin 2000; **44**: 109-114.

[3]. Huh H, Chol S, Sharma M, U. of Texas at Austin. SPE 2005; **96914**: 9-12.

[4]. Wang Y, Seright R, New Mexico Petroleum Recovery Center SPE 2006; **99462**: 22-26.

[5]. Dilek S., Sibel D., Murat T. Radiation Physics and chemistry 2008; **77**: 447 – 452.

[6]. Chen K., Ku Y., Lin H., Yan, T., Sheu D., Chen, T., Lin F. Materials chemistry and physics 2004; **91**: 484–489.

[7]. El-Hamshary, H. European Polymer Journal 2007; **43**: 4830 – 4838.

[8]. Benguigui, L. Journal Physique II 1995; 5: 437 – 443.

[9]. Calvet D., Wong J., Giasson S., Macromolecules 2004; **37**: 7762 – 7771.

[10]. Erbil, C.; Özdemir, S.; Uyanik, N.; polymer 2000; **41**: 1391 – 1394.

[11]. Uyanik, N.; Erbil, C.; European Polymer Journal 2000; **36**: 2651 – 2654.

[12]. Rintoul, I.; Wandrey, C.; Polymer 2005; **46**: 4525 – 4532.

[13]. Okay O., Durmaz S., Polymer 2002; **43**: 1215 – 1221.

[14]. Tong, Z.; Liu, X.; Macromolecules 1993; **26**: 4964 – 4966.

[15]. Skouri, R.; Schosseler, F.; Munc, J.; Candau, S.; Macromolecules 1995; **28**: 197 – 210.

[16]. Gundogan, N.; Melekaslan, D.; Okay, O.; Macromoleculas 2002; **35**: 5616 – 5622.

[17]. Rubinstein, M.; Colby, R.; Macromolecules 1996; **29**: 398 – 406.

©2011 Universidad Simón Bolívar