

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FLOCULANTES ANIÓNICOS POR MICROEMULSIÓN INVERSA

M. Rentería Urquiza

Departamento de Química-Física; reurmaite@yahoo.es; Facultad de Ciencia y Tecnología; Universidad del País Vasco; Barrio Sarriena s/n; apartado 644, 48080 Bilbao, Vizcaya, España

Abstract- El desarrollo de este trabajo resume los resultados de la síntesis y caracterización de copolímeros de acrilamida y acrilato sódico por microemulsión inversa. En dicho trabajo se sintetizaron floculantes aniónicos con un porcentaje de carga del 20 y el 40% y se estudiaron muchas de las variables de polimerización que afectan a las características finales de los copolímeros, como son: la temperatura, cantidad de iniciador, de surfactante, porcentaje de fase acuosa, adición continua y por etapas de la fase acuosa, adición continua del iniciador, etc. Así mismo, se realizó una comparativa de distintas fases oleosas, por un lado la compuesta por ISOPAR-M (una mezcla de, entre otros, 7 hidrocarburos saturados ramificados (C9, C11, C12, C13, etc) y por otro lado, la compuesta por el ROLLING-M245 (mezcla de 2 hidrocarburos (n-decano/n-tetradecano en una proporción aproximada de 40/60). De igual manera se consideraron dos grupos de sistemas tensioactivos; uno formado por el Brij-92 (ácido oleico con dos moles de óxido de etileno) y el Emulan-ELP-11 (alcohol ricinoleico polietoxilado con) y otro constituido por el Atlas G-1086 (hexaoleato de sorbitol polietoxilado con 40 residuos de óxido de etileno) y el Arlacel-83 (sesquioleato de sorbitán). Tanto los polímeros como los copolímeros fueron caracterizados entre otras técnicas por GPC, HPLC, DSC y TG50.

Introducción

Los tensioactivos o floculantes son especies químicas constituidas por moléculas que contienen grupos con afinidad opuestas: una cabeza polar y una parte no polar. La parte polar (cabeza) es hidrófila y favorece la disolución de la molécula en disolventes polares mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno u otras interacciones electrostáticas. La parte no polar (cola) puede ser lineal o ramificada, es hidrófoba o lipófila, y sólo muestra débiles interacciones soluto-disolvente, como las fuerzas de dispersión de London. El tamaño y la forma de los agregados constituidos por los tensioactivos, así como las transiciones entre ellos, dependen de la temperatura y de la fuerza iónica de la disolución. Así, si son los tensioactivos *aniónicos* los que se ionizan en agua, su grupo tensioactivo adquiere carga negativa. De todo ello se desprenden aplicaciones prácticas extremadamente variadas en detergencia o cosmética, o como aditivos de formulación, se muestran muy útiles y eficaces en ciertas operaciones de flotación.

En este trabajo, se han recogido los resultados correspondientes a la síntesis y caracterización de los polielectrólitos aniónicos (sistema acrilamida/acrilato sódico: AM/NaAA 80/20 w/w) en microemulsión inversa. En primer lugar, se hace referencia a la zona de estabilidad de las microemulsiones de monómero para tres sistemas diferentes. A continuación, se menciona la síntesis de los polielectrólitos aniónicos, considerando parámetros como la temperatura, cantidad de iniciador, de surfactante, porcentaje de fase acuosa, etc. En todo momento se tomaron de referencia muestras comerciales de la misma proporción aniónica (AZ18 (20% carga) y AZ09 (40% carga)) con la idea de mejorar las propiedades de las mismas.

El primer sistema estaba formado por el Isopar-M como fase continua y el par Atlas-G-1086/Arlacel-83 como sistema tensioactivo.

Se analizó la influencia de la naturaleza de la fase continua en la zona de estabilidad de nuestro sistema, empleando Rolling-M-245 y la pareja de tensioactivos Brij-92/Emulan-ELP-11.

En cuanto al sistema de iniciación, fue el formado por el par redox persulfato amónico (APS, Panreac)-bisulfito sódico (NaBiS, Merk).

Sección Experimental

Una vez obtenidos los diagramas de estabilidad, se consideraron diferentes puntos de los mismos, preparando por separado las fases que los componían; *fase acuosa* (acrilamida al 50% en agua y acrilato sódico (AM/NaAA) en relación 80/20 w/w, agua desionizada, EDTA y el componente oxidante del par redox (el persulfato amónico; APS) y la *fase oleosa* (fase continua Isopar-M, y sistema tensioactivo Atlas-G-1086/Arlacel-83). Una vez que ambas fases están en el reactor, y se adecuan las condiciones de trabajo, se sigue la reacción en función del cambio de temperatura.

Entre las técnicas utilizadas para la caracterización de los copolímeros, se empleó la termogravimetría (TG50), la espectroscopia infrarroja (IR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cromatografía líquida (HPLC), la viscosimetría de cilindros concéntricos, técnica empleada para el cálculo de la viscosidad y con la que hemos podido conocer el peso molecular de las muestras y la cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Resultados y Discusión

Los diagramas triangulares obtenidos fueron los que se muestran en la siguiente página. Se ha observado, que el sistema formado por el Atlas G-1086 y el Arlacel-83, necesita menos cantidad de tensioactivos que el formado por Emulan ELP-11 y el Brij-92, bajo las mismas condiciones, tal y como otros autores vieron (*Muñoz, 2002; Hernández-Barajas, 1997; Kurenkov, 1997; Hunkeler, 1989; Candau, 1986; Vanderhoff, 1962*).

Los espectros de los copolímeros han confirmado la existencia de las unidades monoméricas empleadas; AM y AA. Igualmente, y para las dos muestras comerciales, se observa un descenso de la absorbancia del grupo C=O de la AM, según se incrementa el porcentaje del comonomero aniónico en la formulación.

Se han encontrado porcentajes de agua entre el 5 y 10 %, pero en general, no se ha observado ningún patrón de comportamiento. Todas las curvas calorimétricas obtenidas por DSC de nuestros copolímeros, muestran dos picos endotérmicos a lo largo de la curva

Del estudio de las influencias de la temperatura de reacción, del iniciador, del porcentaje de fase acuosa, se obtienen las representaciones que se dan en la página posterior y donde se pone de manifiesto la importancia del caudal de iniciador para la obtención de copolímeros con mejores propiedades que las muestras tomadas de referencia. Al caracterizar los copolímeros, se encontraron equivalencias entre los valores de peso moleculares obtenidos.

Diagramas de fase ternarios; curvas de estabilidad para el sistema acrilamida (AM)/acrilato sódico (NaAA) (80/20 w/w) en Isopar-M y con Atlas-G-1086/Arlacel-83 como sistema tensioactivo a pH = 7,5 y 25 °C.

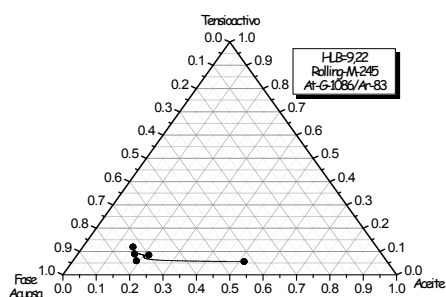
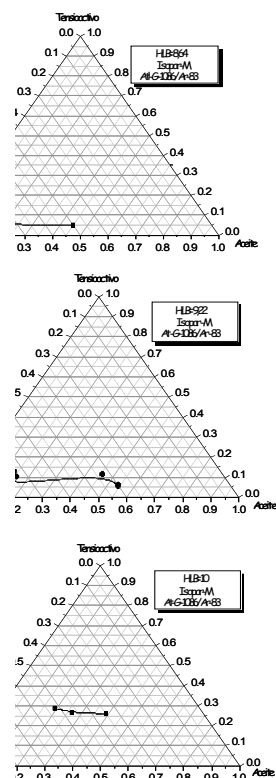
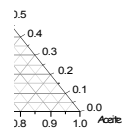


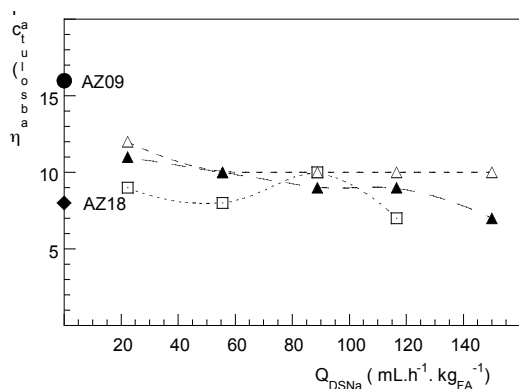
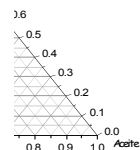
Diagrama de fase ternario: Influencia de la fase continua Rolling-M-245, en la estabilidad del sistema AM/NaAA (80/20 w/w) con Atlas-G-1086/Arlacel-83 como sistema tensioactivo a pH = 7,5 y 25 °C.

Diagramas de fase ternarios; curvas de estabilidad para el sistema AM/NaAA (80/20 w/w) en Rolling-M-245 y con Emulante ELP-11/Brij-92 como sistema tensioactivo a pH = 7,5 y 25 °C

B89
M245
P/BSE



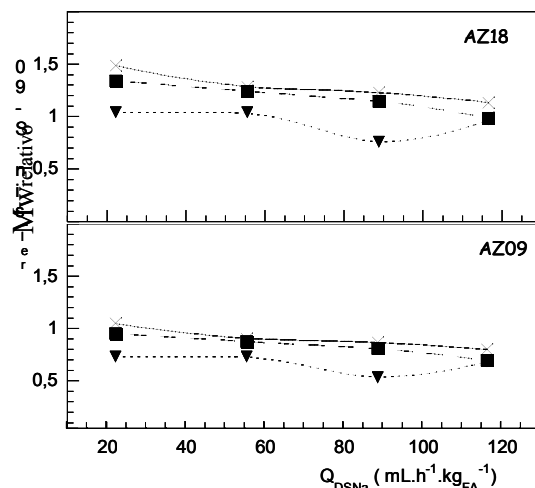
H8-95
R-M245
-ELP/B-92



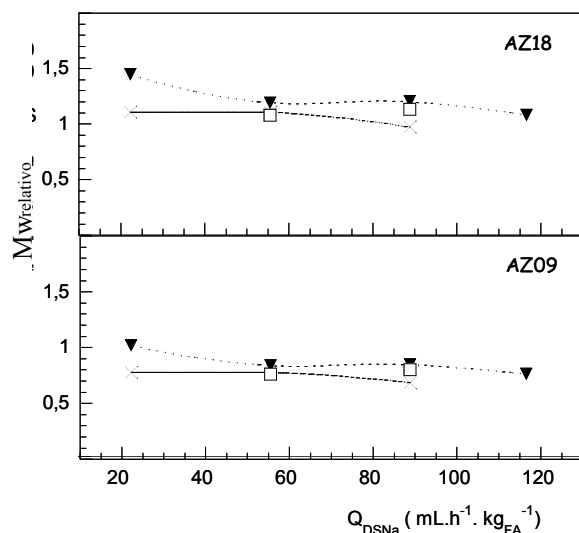
Análisis de parámetros

Influencia del porcentaje de sistema tensioactivo. Viscosidad absoluta en función del caudal de NaBiS para diferentes porcentajes de sistema tensioactivo (\square) 8%, (Δ) 10% y (\blacktriangle) 13%. $[I] = 0,02250 \text{ g.mL}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Viscosidad absoluta en función del caudal de NaBiS, $[I] = 0,02250 \text{ g.mL}^{-1}$ y distintos %FA/%ST/%FO (a) 60/08/32, (b) 60/10/30 a diferentes temperaturas: (\square) 21 °C, (\blacktriangledown) 25°C, (X) 30 °C y (\blacksquare) 35 °C.



Peso molecular promedio en peso (SEC) relativo a las muestras comerciales en el sistema 60%FA/08%ST/32%FO para $[I] = 0,0225 \text{ g.mL}^{-1}$, sin utilizar APS y para varias temperaturas: (▼) 25 °C, (X) 30 °C y (■) 35 °C



Peso molecular promedio en peso (SEC) relativo a las muestras comerciales en el sistema 60%FA/10%ST/30%FO para $[I] = 0,0225 \text{ g.mL}^{-1}$, sin el empleo de APS y para diferentes temperaturas: (□) 21 °C, (▼) 25 °C y (X) 30 °C.

Conclusiones

- Las temperaturas óptimas han sido 25 y 30 °C.
- La influencia de la concentración de iniciador, NaBiS, no se hace tan patente como su caudal de adición. En la mayoría de los casos estudiados, existe un caudal para el cual se han obtenido los mejores resultados de viscosidad absoluta y viscosidad relativa, y que corresponde al valor de $88,8 \text{ mL.h}^{-1}.\text{kg}_{FA}^{-1}$.
- La concentración de iniciador más idónea, ha sido $0,02250 \text{ g.mL}^{-1}$.
- La técnica de la viscosimetría de cilindros concéntricos, se ha presentado, como una vía óptima de determinación de la viscosidad absoluta de disoluciones de copolímeros aniónicos. Los pesos moleculares obtenidos por SEC, han corroborado dichos valores.

- Las viscosidades absolutas de los polielectrólitos aniónicos, tras compararlos con viscosidades absolutas de disoluciones de copolímeros comerciales con 10 y 40 % de carga, han resultado ser del mismo orden o incluso superiores tan sólo en el caso de la muestra de menor porcentaje de carga.

Referencias

- Holtzscherer C., Candau F., *J. Colloid & Interf. Sci.*, **125(1)**, 97 (1987)
- Candau F., Zekhinini Z., *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 676 (1986.).
- Muñoz M., *Tesis Doctoral*, Universidad de Alcalá, (2002).
- Hernández-Barajas J. y Hunkeler D., *Polymer*, **38(2)**, 437 (1997).
- Hunkeler D., Wu X. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 649 (1992).