



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUÍMICA APLICADA

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE  
ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN  
DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

www.buigitai.ula.ve

Realizado por:

Lic. Genaro Bolívar

Presentado ante la ilustre Universidad de Los Andes como requisito parcial para  
optar al título de Magíster Scientiae en química aplicada Mención Polímeros

SERBIULA  
Tullo Febros Cortero

Mérida, Junio de 2010

SERBIULA  
Donación

---

## RESUMEN

Estudios de adsorción de polímeros sobre superficies de óxido de hierro férrico (Hematita) en medio acuoso, sugieren mecanismos de adsorción a través de la interacción electrostática de polielectrolitos sobre la superficie cargada del mineral [1 – 2]. Sin embargo, los fenómenos asociados al proceso de adsorción de polímeros no iónicos sobre superficies de óxido hierro en disolventes orgánicos, no han sido suficientemente estudiados. Es por ello, que mediante el desarrollo teórico/práctico se busca establecer las bases que describan dicho fenómeno, considerando algunos criterios generales comprobados en la adsorción de moléculas pequeñas a la superficie del óxido de hierro [3], así como algunas consideraciones empleadas en la adsorción de polímeros.

Durante el desarrollo de este trabajo, se estudiara la capacidad de adsorción de la goma estireno-butadieno (INTOIL®) sobre el material ORIMATITA® en diferentes solventes orgánicos, con el propósito principal de establecer cualitativamente la fortaleza de la interacción SBR-sustrato, así como el grado de recubrimiento. Un segundo objetivo es aceptar o descartar la hipótesis de la protección superficial del sustrato, como posible mecanismo de inhibición de la abrasión en equipos utilizados en la perforación de pozos petroleros [4].

Para el estudio de adsorción se comparan diferentes técnicas en la determinación de las concentraciones de equilibrio, que nos permitan establecer la metodología de análisis más adecuada. Igualmente, se comparará una serie de solventes entre parafinas, cicloparafinas y aromáticos (como por ejemplo heptano, decano, hexadecano, tolueno, etc.) para seleccionar el mas adecuado y evaluar el efecto del solvente sobre la adsorción del polímero. También se evaluará el efecto de la temperatura, estructura y tipo de sustrato.

---

**INDICE GENERAL**

	Pág.
RESUMEN	II
INDICE GENERAL	III
DEDICATORIA	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
INDICE DE TABLAS	IX
INDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE ECUACIONES	XV
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	XVI
CAPITULO I	17
1 INTRODUCCIÓN	17
1.1.- FACTORES QUE RIGEN LA ADSORCIÓN DE POLÍMEROS	25
<b>1.1.1.-Peso molecular</b>	25
<b>1.1.2.-solvente</b>	27
<b>1.1.3.-Sustrato (o adsorbente)</b>	29
<b>1.1.4-Estructura del polímero (tacticidad)</b>	31
1.2.- ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIONES	33
CAPITULO II	40
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	40
HIPOTESIS	41

---

2.1.- OBJETIVOS	42
<b>2.1.1.-Objetivo general</b>	42
<b>2.1.2.-Obejetivos específicos</b>	42
CAPITULO III	43
METODOLOGIA	43
3.1.- INTRODUCCIÓN	44
3.2.- TECNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO	45
<b>3.2.1.-Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</b>	45
<b>3.2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H RMN y <sup>13</sup>C RMN</b>	46
<b>3.2.3.-Cromatografía de Permeación en Geles (GPC)</b>	47
<b>3.2.4.-Difusión de Luz (DLS)</b>	50
3.3.- TECNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIMATITA®	51
<b>3.3.1.-Difracción de Rayos X (XRD)</b>	51
<b>3.3.2.-Determinación de área superficial efectiva (BET)</b>	53
<b>3.3.3.-Densidad por picnometría de gas (HELIO)</b>	55
<b>3.3.4.-Análisis termogravimétrico (TGA Y DTG)</b>	55
3.4 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIMATITA® EN CONTACTO CON DISOLUCIONES DEL POLÍMERO INTOIL®	56
<b>3.4.1.-Determinación de carbón total</b>	56
3.5.- MATERIALES Y REACTIVOS	58

---

<b>3.5.1.-Adsorbato</b>	58
3.5.1.1.-INTOIL®	58
<b>3.5.2.-Adsorbente</b>	59
3.5.2.1.-ORIMATITA®	59
<b>3.5.3.-Solventes</b>	60
3.6.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN	61
3.6.1.-Preparación de soluciones del copolímero comercial INTOIL®	61
3.6.2.-Cinética de adsorción del copolímero INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX	62
3.6.3.-Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en un rango de concentración	63
3.6.4.-Efecto de la temperatura en el fenómeno de adsorción del material INTOIL® sobre el producto comercial ORIMATITA® LIX	64
CAPITULO IV	67
ANÁLISIS DE RESULTADOS	67
4.1.- CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO COMERCIAL INTOIL®	68
4.1.1.-Caracterización por IRFT	70
4.1.2.-Caracterización por <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C RMN	73
4.1.2.-Análisis térmico (TGA)	80
4.1.3.-Determinación de peso Molecular (GPC y DLS)	82
4.2.- CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO COMERCIAL ORIMATITA®	86

---

<b>4.2.1.-Determinación de área superficial (BET) y densidad por picnometría de gas Helio</b>	<b>87</b>
<b>4.2.2.-Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)</b>	<b>87</b>
<b>4.2.3.-Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)</b>	<b>89</b>
<b>4.2.4.-Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</b>	<b>91</b>
<b>4.3.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO COMERCIAL INTOIL® SOBRE EL MATERIAL ORIMATITA® LIX</b>	<b>92</b>
<b>4.3.1.-Estudio cinético de adsorción</b>	<b>92</b>
<b>4.3.2.-Isotermas de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en diferentes solventes orgánicos</b>	<b>96</b>
<b>4.3.3.-Efecto de la temperatura en el estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX</b>	<b>104</b>
<b>4.4.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO COMERCIAL SBR8113® SOBRE OXIDO DE HIERRO FERRICO DE ORIGEN SINTETICO.</b>	<b>106</b>
<b>CAPITULO V</b>	<b>110</b>
<b>5.1.- CONCLUSIONES</b>	<b>111</b>
<b>CAPITULO VI</b>	<b>114</b>
<b>6.1.- SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>116</b>
<b>APENDICE</b>	<b>121</b>

---

## DEDICATORIA

Cuando se nos otorga la enseñanza, se debe percibir como un valioso regalo y no como una dura tarea. Acá esta lo trascendente de estas palabras y de lo inmenso de nuestro creador para brindarnos el intelecto suficiente como para reconocer aquellas mentes anodinas que, han hecho de su enseñanza una tarea e intentan transmitirlo con su particular manera obtusa de concebir el conocimiento hacia una inútil condición de querer seguir adelante.

Es el poder divino de Dios el que, nos brinda un número infinito de personas dispuestas a ofrecernos de una manera desinteresada las herramientas necesarias para desarrollar nuestro intelecto tanto, como cualquiera de nosotros lo desee. Es por ello que, la mayor parte del esfuerzo de este trabajo se lo quiero dedicar en primera instancia a Dios padre nuestro señor, por la salud y las fuerzas suficientes para salir adelante en este nuevo reto, así como también, a mi señor padre Antero José Bolívar Albarran, por su incondicional apoyo e incansable ejemplo de superación y ganas de seguir adelante luego de vencer aquellas barreras económicas y sociales que le fueron adversas, pero no suficientes para alcanzar la mayor parte de sus metas. Además, dedicar la satisfacción de esta nueva meta alcanzada a mi abuela Josefa de Bolívar, quien siempre mantuvo un desprendimiento total y único de una verdadera madre ya que, esto no es sentimiento digno para cualquier madre.

Finalmente y no por ello menos importante a una persona muy especial que ha llegado a mi vida para hacerme entender que vivimos en el mundo cuando amamos y solo una vida así, merece ser vivida. Para ti mi amada Mildred, estas palabras.

---

## AGRADECIMIENTO

Para un ilustre maestro del pensamiento científico, ético y moral como lo representa para mí, el profesor Dr. Ricardo Contreras, con quien desarrolle parte de mis estudios de pre grado y ahora he tenido el grato placer de coincidir bajo su tutoría durante mis estudios de postgrado. Extiendo un profundo agradecimiento, por su valiosa confianza, desprendimiento y apoyo.

A la gerencia de Exploración y Producción (EP) específicamente a la pericia de fluidos de perforación de PDVSA – Intevep, principalmente a su insigne y excepcional investigador el Dr. Manuel Mas, quien mantuvo durante el desarrollo de este trabajo un prestigioso rol como tutor. Además de agradecer su colaboración a las pericias de: Craqueo Catalítico, a través de sus investigadores Orta Campos Melecio José y Revetti Gutiérrez Frank Alexander; Daños a la Formación, Toro Flor Alba y Castillo León Franklin; Laboratorios Generales, Cañizales Edgar José, Delgado Blas, Pérez Yelsi Evile y finalmente a la inigualable familia del laboratorio de polímeros de PDVSA – Intevep, principalmente a Tortolero María, Pérez Juan, Rauseo Oscar, Vernaez Oscar, García Augusto, Manzanero Sharon, Tomassi Alejandro y Rodríguez Rosa.

Además, agradecer al conspicuo cuerpo de profesores del laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, principalmente al Dr. Francisco López Carrasquero, Jesús Contreras, Marvelis Ramírez, Luis Rojas y demás grupos de técnicos y tesista. Finalmente al grupo del laboratorio de Organometálicos, por su amable hospitalidad.



---

**INDICE TABLAS**

Tabla		Pág.
1	Tabla comparativa de los criterios desarrollados por las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para el estudio de adsorción.	22
2	Plateau de adsorción para el estudio de adsorción del copolímero de SBR sobre superficies de Aerosil en tetracloruro de carbono a 25°C.	36
3	Especificaciones de la hoja técnica del copolímero comercial INTOIL®	58
4	Especificaciones técnicas del producto comercial ORIMATITA®	59
5	Especificaciones suministradas por el proveedor para cada uno de los solventes utilizados en la dispersión e hinchamiento del copolímero de INTOIL®	60
6	Solventes empleados en la dispersión e hinchamiento del copolímero de SBR.	61
7	Condiciones experimentales del estudio cinético de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA®.	62
8	Condiciones experimentales del estudio de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA®.	64
9	Condiciones experimentales del estudio de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA® LIX en un valor de temperatura de 449,8 K (176,7°C).	66
10	Diferente tipo de protones ubicados a lo largo de la estructura del copolímero de SRR A) aromáticos; B) trans vinil; C) cis vinil; D) vinil; D) alifáticos.	74
11	Marcaje isotópico en el copolímero de SBR realizado por Sato, H.; et al para identificación de señales asociados a estas carbonos por <sup>13</sup> C – RMN.	77

---

12	Carbonos $\alpha$ y $\beta$ en el comonomero de 1,4 – butadieno y 1,2 – butadieno.	77
13	Posible secuencia de las unidades de comonomero en la estructura final del polímero comercial INTOIL®, donde la nomenclatura utilizada corresponde a: t, trans; c, cis; 1,4, polimerización vía 1,4; 1.2, polimerización vía 1,2; St, Estireno; V, vinil; V(m) Vinil Eritro; V(r) Vinil Treo.	78
14	Distribuciones de peso molecular para el producto comercial INTOIL® obtenidas por GPC.	82
15	Diámetro hidrodinámico del polímero comercial INTOIL® en diferentes solventes orgánicos.	84
16	Determinación de peso molecular para el producto comercial INTOIL®.	85
17	Diferentes formas cristalinas de oxido de hierro férrico anhídrido e hidratado.	86
18	Remoción de $\text{CaCO}_3$ presente en el producto comercial ORIMATITA®.	87
19	Parámetros de celda unidad obtenidos para las estructuras cristalinas presentes en el material ORIMATITA® LIX.	89
20	Estructuras posibles para el cristal de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ presente en el producto comercial ORIMASTITA® LIX.	92
21	Datos extraídos de la determinación de carbón total para la construcción de la isoterma adsorción en función del tiempo.	93
22	Estudio de adsorción de patrones de poliestireno con $\overline{M}_w = 470 \times 10^3$ y $1130 \times 10^3$ g/mol sobre el material ORIMATITA® LIX.	103

---

**INDICE DE FIGURAS**

Fig.		Pág.
1	Isotermas más representativas de algunos procesos de fisisorción clasificadas de acuerdo a las recomendaciones establecidas por la IUPAC.	23
2	Representación esquemática de un polímero de alto y bajo peso molecular adherido a una superficie plana.	26
3	Estudios de adsorción del poli(ácido acrílico) sobre superficies de Alúmina (A=material no poroso y B= material poroso) bajo diferentes condiciones de peso molecular ( $M_w= 5000, 150000, 800000$ g/mol).	26
4	Conformación en disolución del poli(ácido acrílico) bajo diferentes condiciones de pH.	28
5	Determinación experimental del régimen de concentración semi – diluido para un polímero en disolución.	29
6	Efecto de la porosidad del material (adsorbente) en el proceso de adsorción de polímero (adsorbato) de alto y bajo peso molecular.	30
7	Mecanismo de quimisorción sugerido por Peng Liu et al. Para la modificación de superficies de arcillas.	31
8	Conformaciones más probables a lo largo de la estructura del copolímero de SBR.	32
9	Representación esquemática que propone el modo de adsorción del poli ácido acrílico sobre hematita bajo condiciones de pH 2.	38
10	Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación del etilbenceno sobre superficies de oxido de hierro.	39
11	Espectrofotómetro de Infrarrojo (IR - FT) modelo Magna – IR 750 Spectrometer Series II Marca Nicolet.	45
12	Espectrómetro de RMN Bruker de 400 MHz.	47
13	Cromatografo de permeabilidad en geles Agilent Technologies modelo HPLC 1200.	49

---

14	Difusión de la luz por una macromolécula en solución, donde $\theta$ es el ángulo de observación.	50
15	Equipo Malvern Zetasizer Nano empleado en la caracterización del polímero en solución.	51
16	Equipo de Difracción de Rayos X PANalytical modelo X Pert Pro.	53
17	Equipo de determinación de área superficial específica	54
18	Picnómetro de gas marca Micromeritics modelo AccuPyc 1330 Pycnometer.	55
19	Equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA).	56
20	Equipo de análisis por determinación de Carbón Total.	57
21	Representación esquemática de la metodología empleada para el estudio de adsorción de producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA® LIX.	63
22	Reactor empleado en el estudio de adsorción a altas temperatura y en atmósfera de N <sub>2</sub> .	65
23	Posible configuración del comonomero butadieno en el copolímero de SBR una vez que ha sido polimerizado a través de una reacción 1,2 de uno de sus dobles enlaces.	68
24	Oligómeros sintetizados por Sato et al para la elucidación estructural del copolímero de SBR.	69
25	Espectro de IR FT del producto comercial INTOIL®.	72
26	Espectro de <sup>1</sup> H – RMN para el producto comercial INTOIL®.	75
27	Ampliación de la región del espectro de <sup>13</sup> C RMN del producto comercial INTOIL®.	76
28	Espectro de <sup>13</sup> C RMN para el producto comercial INTOIL®.	79

---

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

---

29	Escisión de la cadena del copolímero INTOIL® por efecto de la descomposición térmica del material.	80
30	Ruptura homolítica por pirolisis de los enlaces a, b y c en la estructura principal del copolímero comercial INTOIL®.	81
31	Ilustración del radio de giro tomando el vector $r_i$ como $D_H/2$ .	83
32	Ilustración de la dispersión e hinchamiento de la macromolécula en solución y enmarañamiento físico de las cadenas en disolución.	85
33	Difractograma del material ORIMATITA® LIX.	88
34	Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG) para el material ORIMATITA® LIX.	90
35	Micrografía del producto comercial ORIMATITA® LIX (en la esquina superior derecha se presenta la transformada de Fourier de la zona enmarcada en el recuadro rojo)	91
36	Estudio cinético de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX.	94
37	Ilustración del efecto de la selectividad o no del solvente durante el proceso de adsorción.	95
38	Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en diferentes solventes orgánicos.	96
39	Proceso de adsorción selectivo en función de las unidades a fin a la superficie del adsorbente ( <i>gris claro</i> = unidades que prefieren interactuar con la superficie; <i>gris oscuro</i> =unidades que no prefieren interactuar con la superficie).	98
40	Efectos micro estructurales en las interacciones intracadena en función del tamaño de la molécula de solvente (–) cadena de polímero, (—) solvente.	99
41	Estudios comparativo y de adsorción del copolímero comercial SBR8113 sobre el material ORIMATITA® LIX.	100

- 
- |    |  |     |
|----|--|-----|
| 42 | Estudio por TEM indica mediante la nano partícula del producto ORIMATITA® en el recuadro la transformación de FeOOH a Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a través de una reacción topotáctica. | 102 |
| 43 | Efecto del tamaño de la cadena durante el proceso de adsorción en superficies de materiales poroso.  | 103 |
| 44 | Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX bajo condiciones de temperatura de 449,8 K (350 °F).  | 104 |
| 45 | Isotermas para el estudio de adsorción del copolímero comercial SBR8113 sobre Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenido de la calcinación del material ORIMATITA® LIX.                       | 107 |

www.bdigital.ula.ve

---

**INDICE DE ECUACIONES**

Ec.		Pág.
1	Ecuación de Freundlich	20
2	Reacción representativa del proceso de adsorción	20
3	Constante de equilibrio de la reacción representativa del proceso de adsorción	20
4	Isoterma de Lagmuir	21
5	Expresión alternativa de la ecuación de Lagmuir	21
6	Ecuación lineal de Lagmuir	21
7	Parámetro de flexibilidad termodinámico	32
8	Proceso cinético de adsorción del copolímero SBR de acuerdo a los estudios realizados por Sadakne et ál.	34
9	Ecuación del volumen de elución para cromatografía de permeación en geles	48
10	Ecuación del volumen de elución para cromatografía de permeación en geles en función de la concentración	48
11	Ecuación general desarrollada por Smoluchowsky y Einstein	51
12	Ley de W. L. Bragg	52
13	Isotermas BET (Brunauer/Emmett/Teller)	53
14	Reacción del carbonato de calcio con ácido fuerte	60
15	radio de giro cuadrático medio $\langle s^2 \rangle$	83
16	Relación porcentual de carbón en el polímero	93

---

## LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

### NOMENCLATURA

**INTOIL®** SBR (copolímero comercial de poli(estireno – co – butadieno) sintetizado en caliente)

**SBR** Styrene Butadiene Rubber (goma de estireno – co- butadieno)

**SBR8113** SBR 8113 (copolímero comercial de poli(estireno – co – butadieno) sintetizado en frío) bajo una presentación comercial diferente al SBR 1012

**ORIMATITA®** Mineral de hierro utilizado por la industria como agente densificante en Lodos de Perforación

**ORIMATITA® LIX** Mineral de hierro lixiviado en medio ácido para la remoción del carbón presente en el material en forma de  $\text{CaCO}_3$  por contaminación

**TEM** Microscopia Electrónica de Transmisión

**PB** Polybutadiene (polibutadieno)

**PS** Polistyrene (poliestireno)

**PE** Poliestireno

**$D_H$**  Diámetro hidrodinámico (diámetro de la esfera que encierra en su totalidad a la cadena de polímero en disolución)

**$R_H$**  Radio hidrodinámico (Radio de la esfera que encierra en su totalidad a la cadena de polímero en disolución)

**DLS** Dispersión de Luz Dinámica



www.bdigital.ula.ve  
CAPITULO  
INTRODUCCION

---

El fenómeno de adsorción tiende a ser descrito como un proceso bidimensional donde se adhieren átomos o moléculas a la superficie de ciertos materiales en estado sólido o a la interfase entre dos fluidos.

Durante este proceso la energía libre interfacial alcanza un mínimo, producto de que todos los sitios del sustrato han sido ocupados o debido al empaquetamiento de las moléculas adsorbidas que, generan fuerzas contrarias y establecen una condición de equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción/desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. El equilibrio entre ambas fuerzas (adsorción/desorción) tiene un carácter físico (algunas Kcal/mol o menos) y el proceso suele denominarse como fisisorción. En aquellos casos donde se produce un enlace químico (decenas de Kcal/mol) entre la molécula adsorbida (adsorbato) y el sustrato (adsorbente), el proceso suele denominarse quimisorción y es esencialmente irreversible con fuerzas intermoleculares más intensas ( $\Delta H_{ads} \geq 200$  kJ/mol) que las generadas durante el proceso de fisisorción [5].

En el caso de la adsorción de macromoléculas tenemos que este proceso difiere drásticamente del comportamiento que presentan moléculas de menor tamaño, principalmente por el gran número de configuraciones que pueden adoptarse a lo largo del proceso, por tal razón, se han realizado diferentes estudios que persiguen la comprensión de este fenómeno, a tal punto, de establecer correlaciones entre ensayos experimentales y métodos estadísticos que describen bajo diferentes condiciones el proceso de adsorción de macromoléculas [6 – 11].

Algunos de los criterios establecidos por diferentes autores [12; 13] plantean grandes avances en los estudios de adsorción de macromoléculas sobre superficies de materiales sólidos, los más resaltantes se enumeran a continuación:

- 
- a) En el caso de moléculas de menor tamaño la preferencia en la mayoría de los casos consiste en adherirse a la superficie del sustrato por un solo sitio activo, mientras que, en el caso de las macromoléculas los segmentos en contacto con la superficie del sustrato pueden llegar a ser aun mayores. Debido a la variedad de conformaciones que pueden adoptarse en la superficie del sustrato el proceso tiende a ser dinámico y reversible, es decir, diferentes segmentos de la cadena se encuentran en un constante proceso de adsorción/desorción, donde basta que se adsorba uno solo de estos segmentos para considerar a la macromolécula adherida a la superficie del material.
- b) Una macromolécula que cuente con pocos segmentos adheridos a la superficie del sustrato, presentara un mayor número de grados de libertad de aquellos segmentos no asociados a la superficie y por ende favorecerá la movilidad de estos en las proximidades del sustrato generando la formación de "lazos".
- c) El tamaño de la macromolécula estará directamente relacionado con el número de conformaciones que pueda adoptar en la interfaz, determinando así, la entalpía y entropía asociada al proceso de adsorción.
- d) Macromoléculas de alto peso molecular presentan un mayor número de segmentos adheridos a la superficie del sustrato, convirtiéndose en un efecto cooperativo que involucra una energía de adsorción mayor a pesar de que, cada una de las interacciones sean sumamente débiles.
- e) El proceso de difusión del polímero desde el seno del líquido, a la superficie del adsorbente, tiende a ser mucho menor en disoluciones de polímeros de alto peso molecular y en aquellos sustratos de alta porosidad.

Sin embargo muchos de los estudios realizados para describir el fenómeno de adsorción de macromoléculas sobre superficies de materiales en estado sólido, involucran los modelos planteados por Langmuir y Freundlich alrededor de 1916. Una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adherida de adsorbato con relación a la concentración del material en solución, fue realizada por Freundlich (Ec. 1).

$$m=kc^{1/n} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde **m** es la masa adherida por unidad de masa del adsorbente, **c** es la concentración y **k** y **n** son constantes. Midiendo **m** en función de **c** y representando gráficamente Log **m** Vs. Log **c**, es posible determinar los valores de **n** y **k** a partir de la pendiente y el intercepto de esta representación gráfica.

Por otra parte Langmuir propone una relación más simple para describir la cantidad de sustancia adherida a la superficie del material y aquella presente en el seno de la mezcla bajo condiciones de temperatura constante, a través de las isothermas que representan el proceso de adsorción y el cual podemos expresar por medio de la siguiente ecuación química.



Donde **A** es el adsorbato gaseoso, **S** un lugar desocupado sobre la superficie y **AS** representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio de esta reacción puede expresarse como:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_S P} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $x_{sp}$  es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie,  $x_s$  es la fracción mol de lugares libres en la superficie y  $p$  es la presión del gas. Es más común usar  $\theta$  para  $x_{sp}$ , entonces  $x_s = (1 - \theta)$  y la ecuación 3 puede escribirse como:

$$Kp = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad \text{Ec. 4}$$

Esta expresión no es más que la isoterma de Langmuir, donde  $K$  es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción y  $p$  en el caso de referirnos a una sustancia en solución puede expresarse como  $c$  correspondiente a la concentración molar del adsorbato. De esta manera la cantidad de sustancia adsorbida  $m$ , será proporcional a  $\theta$  para un adsorbente específico, donde  $m = b\theta$  y  $b$  es una constante, reordenando la ecuación 4 tenemos:

$$m = \frac{bkc}{1+kc} \quad \text{Ec. 5}$$

El inverso de esta expresión nos dice que

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bkc} \quad \text{Ec. 6}$$

Las isotermas de Langmuir son en general más acertadas para la interpretación de este tipo de procesos en comparación a las obtenidas a través de la ecuación de Freundlich, siempre y cuando se forme una monocapa sobre la superficie del adsorbente, por tal razón, Langmuir estableció ciertas condiciones para el desarrollo de su modelo, considerando que:

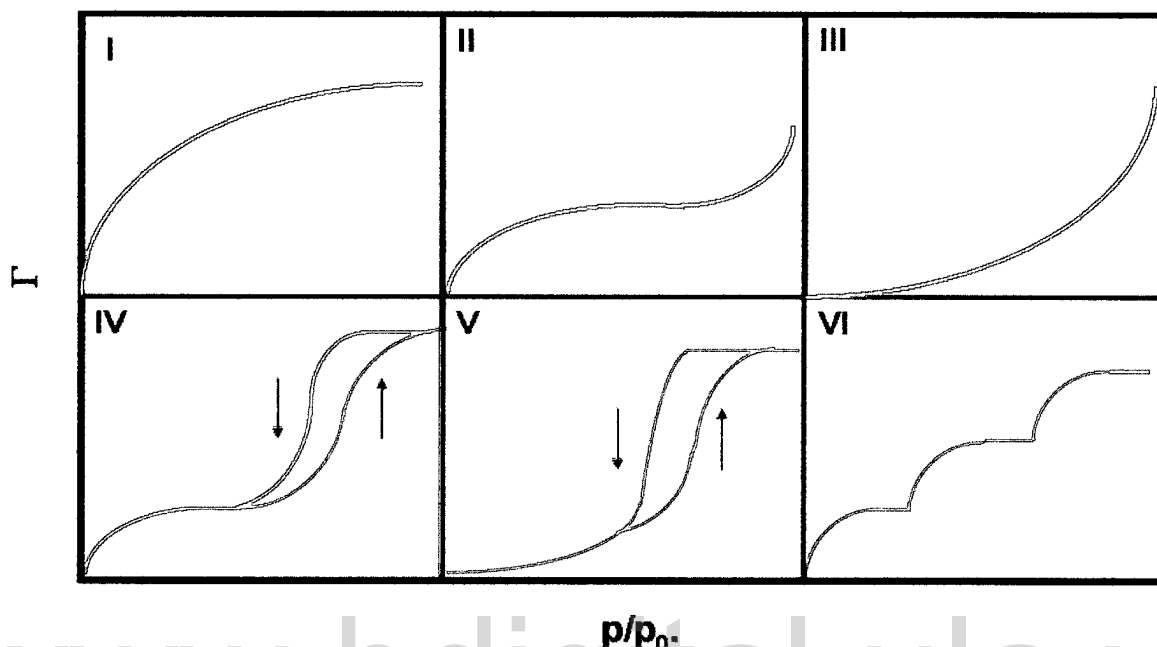
- La superficie es homogénea.
- Ambos soluto y solvente ocupan la misma área por molécula adsorbida, es decir por sitio interfacial.
- No existen interacciones laterales, es decir que la energía de desorción es constante.
- La adsorción máxima corresponde a una capa mono molecular.

Las principales diferencia entre ambos modelos son desarrolladas en la Tabla 1 presentada a continuación.

**Tabla 1.** Tabla comparativa de los criterios desarrollados por las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para el estudio de adsorción.

LAGMUIR	FREUNDLICH
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La superficie es homogénea.</li> <li>➤ Ambos soluto y solvente ocupan la misma área por molécula adsorbida, es decir por sitio interfacial.</li> <li>➤ No existen interacciones laterales, es decir que la energía de desorción es constante.</li> <li>➤ La adsorción máxima corresponde a una monocapa molecular.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Falla principalmente si es muy alta la concentración del adsorbato.</li> </ul>

La forma que adoptan cada una de estas isothermas varían según la composición de la mezcla y en aquellos sistemas en donde la solución presenta más de un componente, suelen generarse "isothermas compuestas" [11]. Algunas de las formas características de este tipo de isothermas se muestran a continuación en la Figura 1.



**Figura 1.** Isothermas más representativas de algunos procesos de fisisorción clasificadas de acuerdo a las recomendaciones establecidas por la IUPAC.

*Isotherma tipo I:* suele describirse a través de la ecuación de Langmuir y se caracterizan por presentar un Plateau horizontal aun en condiciones de alta presión, estas isothermas son características para aquellos procesos de adsorción en materiales microporosos, tales como: agua sobre zeolitas o vapores orgánicos ( $C_nH_{2n+1}$ ) sobre tamices moleculares.

*Isotherma tipo II:* describe la adsorción típica de materiales mesoporosos al generarse a baja presión la formación de monocapas sobre la superficie del adsorbente para luego en la región de alta presión cerca de la zona de saturación formar una adsorción en multicapas, sin generarse histéresis en el sistema. Este tipo isothermas puede apreciarse en sólidos dispersos, no porosos o únicamente macroporosos, como por ejemplo vapores de líquidos polares sobre tamices moleculares.

---

*Isoterma tipo III:* se presenta principalmente en aquellos sistemas donde las interacciones adsorbato – adsorbente (a – s) son muy pequeñas en comparación a las interacciones del tipo adsorbato – adsorbato (a – a), un ejemplo de ello son interacciones de moléculas de agua sobre carbón activado.

*Isoterma tipo IV:* describen el comportamiento de la adsorción de materiales mesoporoso que presentan una geometría de poros condensados. Además, presentan histéresis durante el proceso de adsorción y desorción del adsorbato. Un ejemplo de ello son las interacciones de vapor de agua con zeolitas hidrofílicas.

*Isoterma tipo V:* Suele describirse como ligera desviación de las isothermas tipo IV característico de sistemas agua/tamices moleculares de carbono.

*Isoterma VI:* característico del tipo de adsorción en monocapa donde a niveles de baja presión suelen incrementarse dicho fenómeno. Característico de sistemas tales como butanol/silicato de aluminio.

En general los aspectos más importantes al momento de realizar la interpretación de estas isothermas de adsorción son:

- Velocidad de adsorción.
- La forma de la isoterma.
- La “magnitud” del plateau en la isoterma.
- La magnitud de adsorción del solvente.
- La adsorción es en monocapa o se extiende en varias capas.
- La orientación de las moléculas adsorbidas.
- Efecto de la temperatura.
- La naturaleza de la interacción entre el sustrato y el adsorbato.



---

Por otra parte, muchos criterios son de vital importancia para el estudio de estos procesos, donde la competencia entre el solvente y moléculas del soluto por aquellos sitios del adsorbente juegan un rol decisivo a la hora de realizar la descripción de este tipo de procesos, así como, los posibles efectos atribuidos a la estructura química de la superficie que pueden definir el carácter final del proceso de adsorción.

## **1.1.- FACTORES QUE RIGEN LA ADSORCIÓN DE POLÍMEROS.**

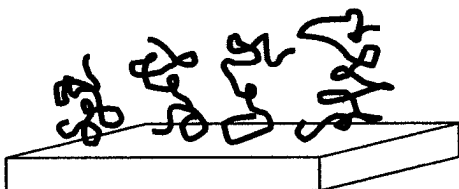
### **1.1.1.- Peso Molecular.**

Algunos de los efectos asociados a la distribución de peso molecular en el proceso de adsorción de polímeros de origen sintético, tiende a estar descrito en función del ordenamiento que puede adoptar cada una de estas cadenas en la superficie del material y estará en función de la naturaleza del adsorbente, así como de otros factores asociados al procesos. Un ejemplo de ello lo plantean Somasundaran et al. [12] al momento de describir la adsorción de surfactantes, polímeros y mezclas de surfactante/polímero sobre diferentes sustratos.

De acuerdo a estos autores, la máxima probabilidad de encontrar a la macromolécula en la interfaces sólido/líquido corresponde aquella conformación que favorece la mayor interacción de los segmentos de la cadena con la superficie del material producto de un proceso inicial donde, uno de los segmentos de la cadena interactúa con la superficie para generar una mayor probabilidad en la adsorción de los otros segmentos vecinos distribuidos a lo largo de la cadena.

Este tipo de comportamiento estará en función de la flexibilidad de la cadena y el tamaño de la macromolécula, favoreciéndose así la conformación del polímero en la interfaces sólido/líquido en forma de trenes (train), lazos (loops) y colas (tail) en la superficie del material (Figura 2).

POLÍMERO DE BAJO PESO MOLECULAR



POLÍMERO DE ALTO PESO MOLECULAR

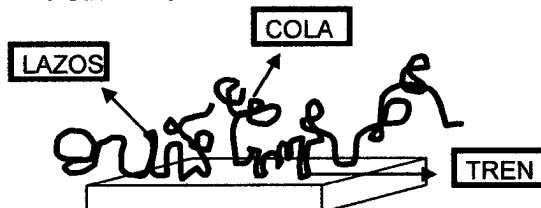


Figura 2. Representación esquemática de un polímero de alto y bajo peso molecular adherido a una superficie plana.

Otro de los efectos asociados a la distribución de peso molecular durante el proceso de adsorción de macromoléculas sobre superficies de materiales porosos y no-porosos, corresponde a la capacidad de adsorción ( $\Gamma_{ads}^m$ ). Esto genera en el mayor de los casos un incremento de  $\Gamma_{ads}^m$  en función del peso molecular para superficies no-porosas; mientras que, en materiales porosos el comportamiento es inverso. Un ejemplo de ello lo plantean Somasundaran et al. al estudiar la adsorción del poli(ácido acrílico) sobre Alúmina (AKP50 y linde); los resultados de sus trabajos se ilustran a continuación en el siguiente gráfico de la Figura 3.

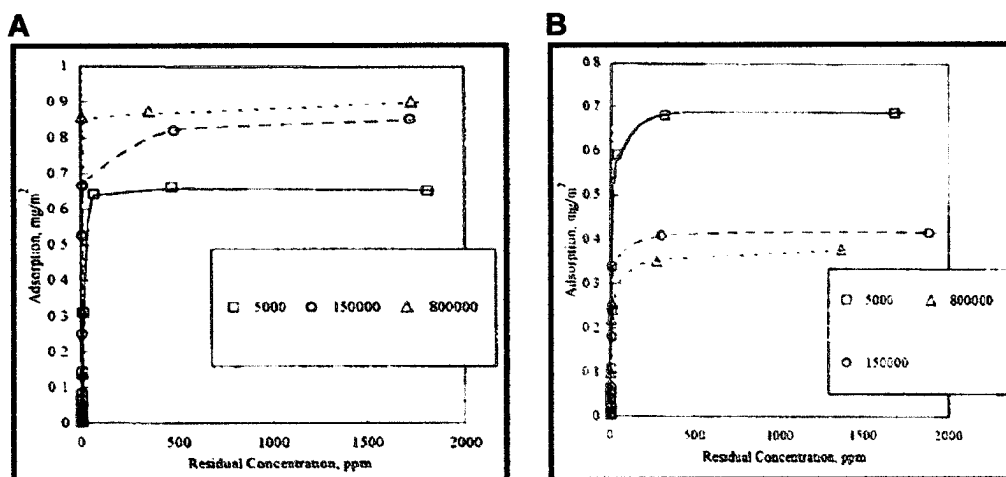


Figura 3. Estudios de adsorción del poli(ácido acrílico) sobre superficies de Alumina (A=material no poroso y B= material poroso) bajo diferentes condiciones de peso molecular ( $M_w = 5000, 150000, 800000$  g/mol).

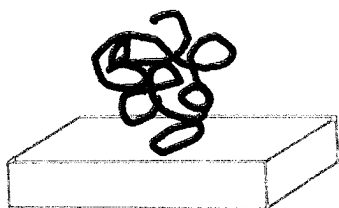
### 1.1.2.- Solvente.

La magnitud con la cual se genera la adsorción de un determinado polímero sobre la superficie de cualquier adsorbente, estará principalmente determinada por las siguientes fuerzas de interacción: polímero – solvente, polímero- sustrato y solvente – sustrato.

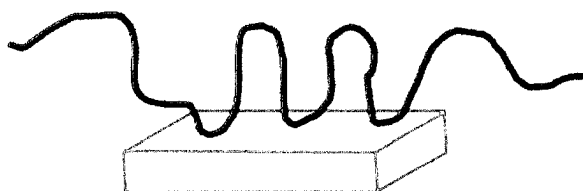
En el caso de las interacciones polímero – solvente la calidad del solvente determinara el comportamiento de la macromolécula en disolución, generándose así conformaciones y regimenes de concentración muy particulares para cada uno de los solventes en los que se lleve a cabo el proceso de adsorción (Figura 5). En condiciones de un solvente compatible termodinámicamente (condiciones de buen solvente), la conformación de la macromolécula tendera a crear un incremento en las interacciones polímero – solvente en comparación a polímero – polímero, generándose así, una expansión del ovillo que favorecerá el incremento del volumen hidrodinámico (incremento de la distancia extremo – extremo) de la cadena de polímero, ocasionando con ello una posible exposición de aquellos sitios afines a la superficie del sustrato presentes a los largo de la estructura de la macromolécula.

Bajo condiciones de mal solvente, la calidad de las interacciones polímero – solvente decaen considerablemente a tal punto de favorecer las interacciones polímero – polímero, generando con ello una contracción del ovillo (disminución del volumen hidrodinámico y la distancia extremo – extremo) que, ocasionara un decrecimiento en la cantidad de puntos de contacto del polímero con la superficie del sustrato en comparación a las condiciones de buen solvente. Una ilustración de este tipo de comportamiento lo plantean Somasundaran et al., al trabajar bajo diferentes condiciones de pH la adsorción del poli(ácido acrílico) sobre superficies de Alúmina (Figura 4).

CONFORMACIÓN DEL POLI(ÁCIDO  
ACRILICO) BAJO CONDICIONES DE PH<7



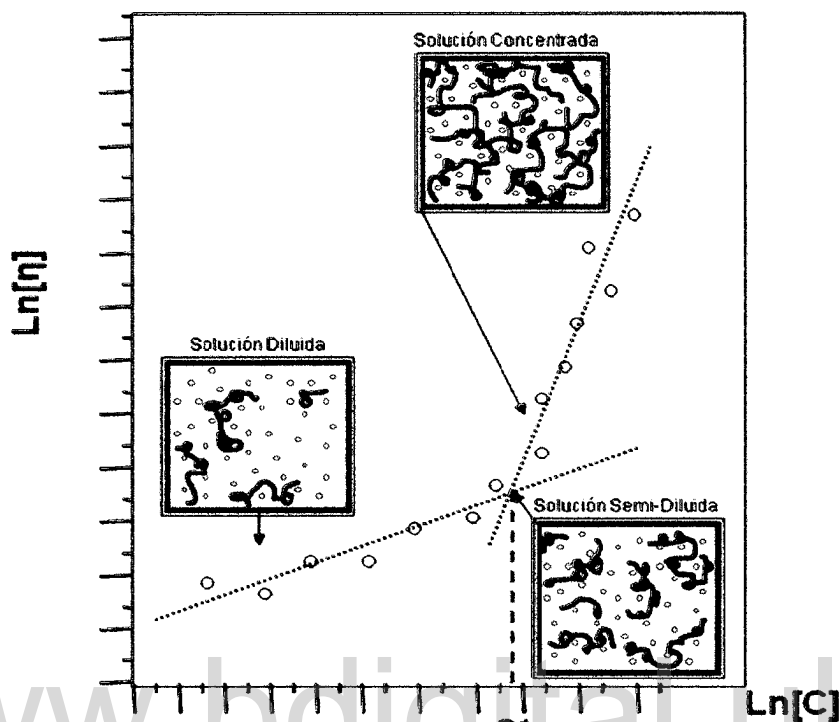
CONFORMACIÓN DEL POLI(ÁCIDO ACRILICO)  
BAJO CONDICIONES DE PH>7



**Figura 4.** Conformación en disolución del poli(ácido acrílico) bajo diferentes condiciones de pH.

La descripción de este comportamiento para polímeros en disolución, es posible a través de la interpretación del parámetro  $\chi$  (Chi) de Flory Huggins que, puede ser también descrito en función de los parámetros de solubilidad de Scatchard – Hildebrand ( $\delta$ ). Cada uno de estos parámetros contribuye de una manera precisa a la descripción de la macromolécula en disolución.

La difusión de la macromolécula del seno de la solución a la superficie del sustrato, es un fenómeno sumamente complejo y su descripción e interpretación dependerá entre otros factores del régimen de concentración de soluto involucrado. En condiciones de dilución infinita suelen ser despreciables las interacciones entre cadenas, cada partícula adquiere un comportamiento de entidad independiente que estará prácticamente desvinculado de los valores de concentración; sin embargo, cuando la concentración de la macromolécula en disolución aumenta, comienzan a interactuar hidrodinámicamente y aparecerán variaciones, aun si se considera que la interpenetración o solapamiento entre distintos dominios macromoleculares es mínima (Figura 5).



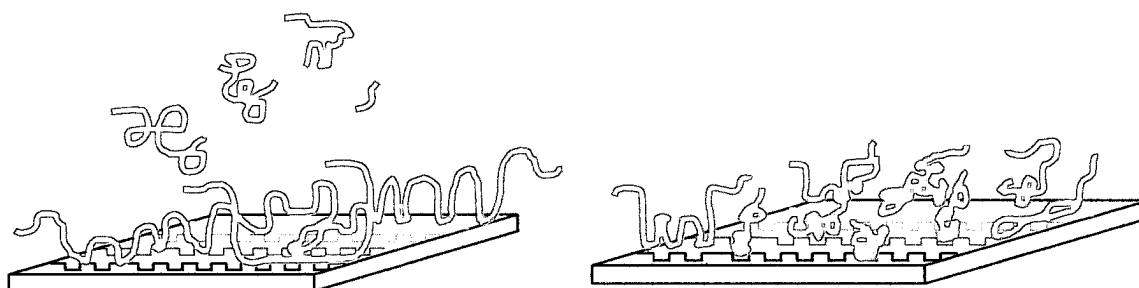
**Figura 5.** Determinación experimental del régimen de concentración semi – diluido para un polímero en disolución.

### 1.1.3.- Sustrato (o adsorbente).

Cualquier estudio de adsorción, debe involucrar cierta información fisicoquímica de la superficie del material sobre el cual se desea realizar el proceso de adsorción ó absorción. No obstante, una de las características más importantes en la caracterización del sustrato (o adsorbente) es la presencia o ausencia de porosidad, el área superficial del material y la naturaleza química del sustrato. En base a estos estudios es posible determinar el área efectiva disponible para el proceso de adhesión del polímero a la superficie del material, siendo un proceso más crítico en aquellos materiales porosos donde las macromoléculas de alto peso molecular podrían presentar una mayor dificultad durante el proceso de adsorción (Figura 6).

DISTRIBUCIONES DE ALTO PESO MOLECULAR DIFICULTAN EL ACCESO DE LAS CADENAS DE MENOR TAMAÑO A LA SUPERFICIE DEL MATERIAL

DISTRIBUCIONES DE BAJO PESO MOLECULAR PERMITEN LA DIFUSIÓN DE LAS CADENAS DE MENOR TAMAÑO AQUELLOS SITIOS MAS IMPEDIDOS DE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL

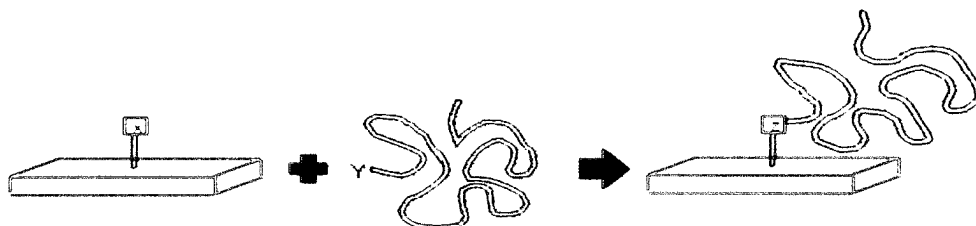


**Figura 6.** Efecto de la porosidad del material (adsorbente) en el proceso de adsorción de polímero (adsorbato) de alto y bajo peso molecular.

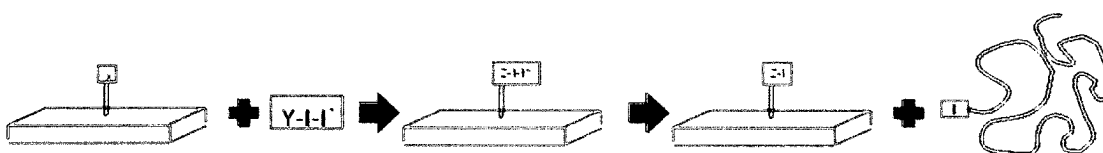
Ahora bien el proceso de adsorción tenderá en el mayor de los casos a la saturación de los sitios activos en la superficie del adsorbente, generando un estado de equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto denominado desorción. Sin embargo, este tipo de equilibrio tiende a estar sujeto al tipo de interacción adsorbato – adsorbente, que en el mayor de los casos suele estar asociado a la reactividad de los grupos presentes en ambas fases (sólido y líquido ver figura 7).

Interacciones del tipo London – Van der Waals involucran fuerzas de carácter físico adsorbato/adsorbente, que generan un “*equilibrio dinámico reversible*” durante el proceso de adsorción denominado fisorción, mientras que, en otros casos se producen enlaces químicos entre moléculas de adsorbato/adsorbente que generan un proceso irreversible denominado quimisorción.

## a) Método de injerto en un paso



## b) Método de injerto en dos pasos



**Figura 7.** Mecanismo de quimisorción sugerido por Peng Liu et al. Para la modificación de superficies de arcillas.

#### 1.1.4.- Estructura del polímero (Tacticidad).

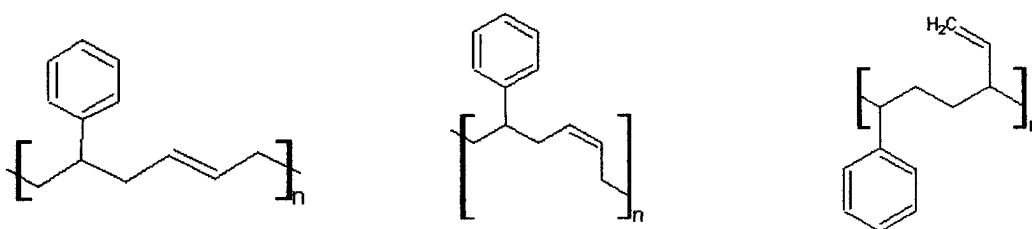
Los estudios asociados a posibles efectos conformacionales de la macromolécula sobre el fenómeno de adsorción han sido un tema de relativa importancia durante los estudios de adsorción de macromoléculas sobre superficies en estado sólido, principalmente por la diversidad de variables que están asociadas a dicho fenómeno y en donde la tacticidad de la macromolécula tiende a soslayarse frente a otros efectos (peso molecular, solvente, etc). Sin embargo, estudios presentados por Huang Lee et ál. [13] plantean un efecto de *adsorción preferencial* en el estudio de mezclas PMMA (poli metil metacrilato) isotactico y sindiotactico sobre superficie de gel de sílice. En años recientes Lipatov et ál. [14] han buscado explicación a los fenómenos de adsorción del politriacetato de celulosa (CTA) y polibutadieno (PB) sobre superficies de Aerosil, a través de sus propiedades estructurales, utilizando el parámetro de flexibilidad termodinámico que se deriva de la relación del tamaño de la

cadena no-perturbada  $(h_{\theta}^2)^{1/2}$  y el tamaño de la rotación libre de todos enlaces a lo largo de la cadena polimérica  $(h_{free}^2)^{1/2}$  (Ec. 7).

$$\sigma = \frac{(h_{\theta}^2)^{1/2}}{(h_{free}^2)^{1/2}} \quad \text{Ec. 7}$$

La interpretación de los resultados obtenidos por Lipatov sugiere una contribución por parte del arreglo estructural del polímero, que favorece en una etapa inicial la adsorción de la macromolécula de CTA a la superficie del sustrato en comparación al PB.

Otras modificaciones en la estructura de la macromolécula tales como la presencia de grupos ionizables o secciones en el polímero a fines a la superficie del sustrato, que favorezcan significativamente la adsorción de la macromolécula a la superficie del adsorbente contribuirán al proceso de adsorción. Estudios realizados por Barrios et ál. [15] acerca de la adsorción de poli(estireno-co-butadieno) sobre superficies de gel de sílice, indican la adsorción preferencial de aquellas cadenas del copolímero donde la relación del comonomero estireno en la estructura final del copolímero SBR (Figura 8) se encuentra en mayor proporción.



**Figura 8.** Conformaciones más probables a lo largo de la estructura del copolímero de SBR.



---

## 1.2.- ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.

Los elastómeros son materiales no metálicos muy versátiles y de una amplia aplicación en diferentes áreas de la industria, un ejemplo de ello lo constituyen las gomas. El termino goma fue introducido por Joseph Priestley en 1761, luego de desarrollar lo que hoy conocemos como “*goma de borrar*” y que se encuentra en cada uno de los lápices que utilizamos diariamente.

La industrialización de este material se catapulto gracias al descubrimiento realizado por Charles Goodyear en el año 1839, cuando revela el proceso de vulcanización del caucho. Entrado los años 1910 - 1914 y con ello la crisis del caucho natural durante la primera guerra mundial, se genera en Alemania los primeros conatos de síntesis de caucho sintético y con ello la patente introducida por Tschunker y Bock en 1920 para la producción del copolímero de poli(estireno – co – butadieno) en emulsión directa. Este nuevo material ha logrado situarse en diferentes áreas de la industria, principalmente por su alta resistencia a la abrasividad, siendo en la industria automotriz donde se han albergado los mayores avances en cuanto al desarrollo tecnológico de este material una vez vulcanizado [16], otras aplicaciones lo incluyen en la fabricación de suelas de zapato, goma de mascar, selladores de contenedores de alimentos, llantas, bandas transportadoras, artículos de esponja, adhesivos y masillas, alfombras de automóviles, mangueras, juguetes, aislamiento de cables y revestimiento, productos farmacéuticos, quirúrgicos, productos sanitarios, envases de alimentos, entre otros.

Estudios realizados en la década de 1960 para reforzar gomas de estireno – co – butadieno con partículas de negro de humo, plantean la interacción química de las funciones acidas en la superficie del material con sitios alcalinos en la estructura del polímero [17], la presencia de estos grupos en la superficie del material son

productos de la oxidación de la superficie a alta temperatura. Sin embargo, es en 1973 que Sadakne et ál. [18] mencionan algunos estudios de adsorción del copolímero estireno – co – butadieno sobre superficies de carbón activado de entre 1000 a 1100 m<sup>2</sup>/g y con un diámetro de partícula de 0.08 – 0.10 cm (las cavidades de este material son establecidas entre 50 – 500 Å). Los resultados presentados por estos autores describen un proceso cinético de adsorción del copolímero SBR sobre la superficie del carbón activado, que tiende a regirse de acuerdo a la Ec. 8, donde se sugiere la caída en la concentración del polímero “n” en función del tiempo, para cada uno de los solventes empleados (Tolueno, Cumeno, Decalina y Metil Etil Cetona).

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_i (c - c^*) \quad \text{Ec. 8}$$

Donde n es la cantidad de polímero adsorbido por unidad de masa de carbón activado, c es la concentración en gramos por unidad de volumen y c\* es la concentración de equilibrio de adsorción. De acuerdo a los resultados obtenidos por Sadakne et ál. la adsorción del polímero a la superficie del material se favorece a través de ciertas condiciones experimentales tales como:

- Un aumento en la concentración del polímero, genera una mayor adsorción en la superficie del material.
- La difusión del polímero del seno de la solución a la superficie del material tiende a favorecerse a través de agitación continua.
- El uso de solventes pobres para la disolución del polímero, favorece en el caso del estireno – co – butadieno la adsorción a la superficie del material.
- La tasa de adsorción k<sub>i</sub> tiende a incrementarse con la disminución de la concentración del polímero en la mezcla y varía de acuerdo al disolvente.

---

En 1983 Kawaguchi, M. et. ál. [19] continúan reforzando la goma estireno – co – butadieno a través de la adsorción del SBR sobre superficies de sílice de  $141 \text{ m}^2/\text{g}$  y con un diámetro de partícula de  $160 \text{ \AA}$ , variando la relación del comonomero estireno en cada uno de los polímeros evaluados (SBR10 10%, SBR30 30%, SBR50 50% y SBR70 70% molar de estireno). Los resultados obtenidos por estos autores sugieren la interacción del polímero con la superficie del material, a través de los anillos aromáticos presentes en el comonomero estireno distribuido a lo largo de la estructura del copolímero (Figura 8) que, interactúan con los grupos silanoles presentes en superficie de gel de sílice. El plateau de adsorción para cada uno de estos copolímeros en contacto con la superficie del gel de sílice, donde se empleo ciclohexano como disolvente, incrementa progresivamente a medida que aumenta la relación del comonomero estireno en la estructura del copolímero. Finalmente una acotación realizada por Kawaguchi et ál., sugiere efectos de carácter estérico por parte del copolímero de estireno – co – butadieno (debido a las conformaciones cis, trans, y vinil alrededor del doble enlace del comonomero butadieno) que generan una complejidad durante el proceso de adsorción del polímero a la superficie de gel de sílice.

En el mismo año Barrios, A. et. ál. realizan estudios de adsorción de la goma de estireno – co – butadieno (SBR) sobre la superficie de gel de sílice de diferente área superficial ( $130, 200, 300$  y  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ), empleando tetracloruro de carbono como disolvente. Los resultados alcanzados por estos autores guardan estrecha relación con los obtenidos por Kawaguchi, et. ál., principalmente al verificar mediante estos estudios que, la adsorción del copolímero incrementa por efecto de un aumento en la relación del comonomero estireno en la estructura final del copolímero SBR, además sugieren una proporcionalidad en la adsorción del copolímero SBR y el área superficial específica del gel de sílice, tal y como se ilustra a continuación en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Plateau de adsorción para el estudio de adsorción del copolímero de SBR sobre superficies de Aerosil en tetracloruro de carbono a 25°C.

Área superficial específica del Aerosil	A <sub>∞</sub> mg polímero/g SiO <sub>2</sub>				
	BR	SBR-1	SBR-2	SBR-3	PS
130	76	106	105	102	137
200	76	129	174	171	229
300	59	134	180	196	235
380	92	141	191	207	259

BR=goma de butadieno

SBR-1= relación de estireno 27%

PS= goma de estireno

SBR-2= relación de estireno 45%

SBR-3= relación de estireno 70%

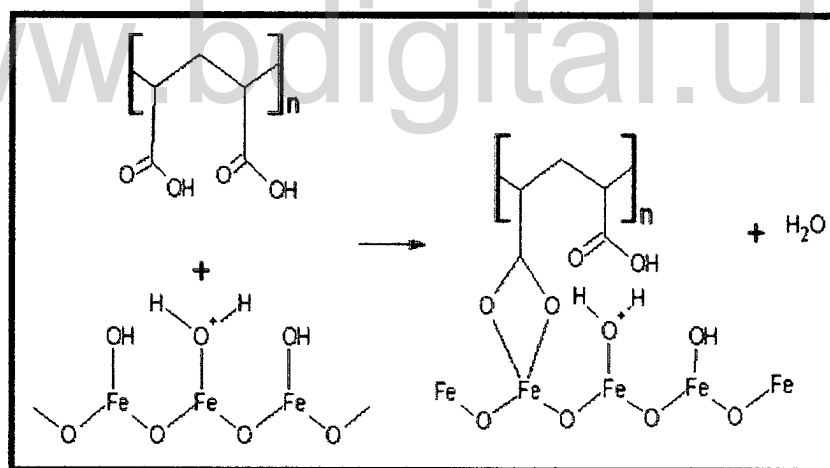
Sin embargo, en años recientes la utilidad de la goma de SBR a penetrado diferentes áreas de la industria [20 – 24] que van más allá de reforzar este material con aditivos de origen orgánico o inorgánico. En el 2008 Borowski et. ál. [25] desarrollaron estudios para el SBR en el área de polímeros conductores argumentando las bondades de bajo costo y disponibilidad de síntesis a bajas temperaturas, que innovarían la demanda creciente de polímeros modificados con compuestos de litio utilizados en la producción de baterías con aditivos poliméricos. Sin embargo, los resultados obtenidos para diferentes mezclas de SBR/MgCl<sub>2</sub> ó NiCl<sub>2</sub> ó ZnCl<sub>2</sub>/carbón activado no presentaron los valores de conductividad esperados.

En el caso de la industria petrolera los procesos de perforación involucran la formulación de diferentes fluidos para alcanzar los depósitos subterráneos de este tipo de recursos naturales, tales como gas y crudo. El fluido se inyecta a través de una tubería desde la superficie y se expulsan por la mecha de perforación, así este fluido circula desde el fondo de la perforación hacia la superficie. Estos fluidos suelen estar compuestos por una serie de aditivos químicos que son capaces de:

- 
1. Transportar los recortes de la perforación desde el fondo del agujero hacia la superficie.
  2. Mantener fría y limpia la mecha de perforación.
  3. Mantener la estabilidad de las secciones no soportadas del agujero.
  4. Funcionar como elemento transportador de cortes de formación.
  5. Prevenir la pérdida de fluido hacia las rocas permeables perforadas.
  6. Formar una especie de cubierta de bajo espesor y poca permeabilidad (llamado revoque) en las paredes del agujero, para sellar los poros y otras aberturas en las formaciones penetradas por el perforador.
  7. Mantener en suspensión los recortes y derrumbes en el espacio anular cuando se detiene la operación de perforación.

Entre uno de los aditivos para fluidos de perforación base aceite tenemos al SBR (INTOIL®), que desempeña funciones básicas en la formulación de lodos de perforación, tales como: sellar las formaciones permeables y controlar la filtración (pérdida de filtrado). Sin embargo en los actuales momentos la industria nacional plantea aprovechar las propiedades del SBR [26], para introducir en el mercado un nuevo producto para la formulación de fluidos base aceite. Este nuevo material compuesto principalmente por mineral de hierro [4] (óxido de hierro férrico:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), presenta una mayor atricción a las herramientas de perforación en comparación a otros aditivos tales como el  $\text{BaSO}_4$ . No obstante, la inserción del SBR en la formulación de estos fluidos ha demostrado la viabilidad de emplear la ORIMATITA® como agente densificante en fluidos de perforación base aceite.

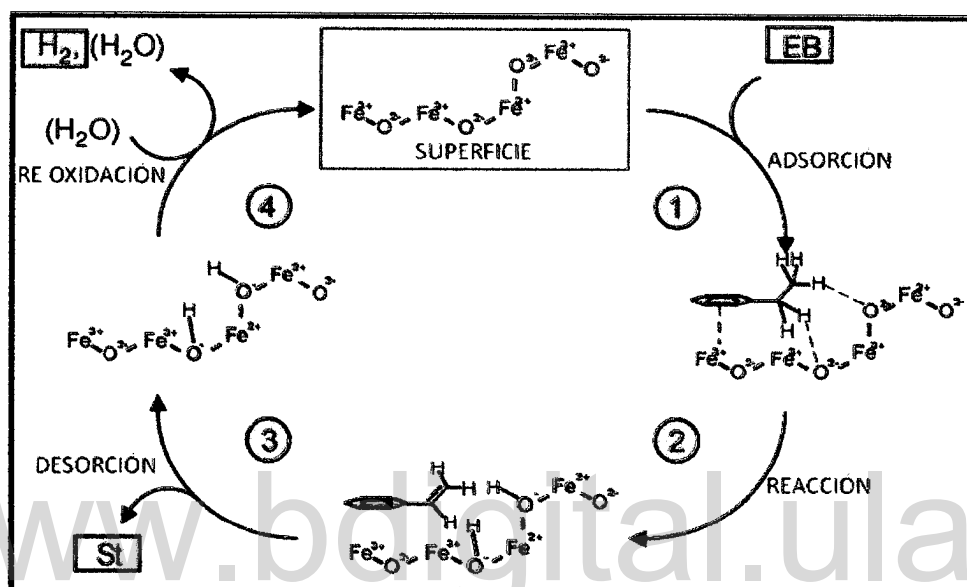
Los estudios realizados para la adsorción de macromoléculas sobre superficies de mineral de hierro, principalmente óxido de hierro férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), han estado vinculados al fenómeno de adsorción de cadenas de polielectrólitos en disoluciones acuosas [27 – 28] apuntando hacia un mecanismo de interacción electrostática entre la superficie cargada del mineral [29] y secciones de la cadena contentivas de grupos ionizables (principalmente de carácter aniónico) que, tienden a verse afectadas por las variaciones del pH, fuerza iónica del medio y concentración del polielectrólito en disolución [1]. Estos autores describen este tipo de fenómenos de forma más detallada, al plantear la interacción de grupos carboxilatos presentes en la estructura del poliácido acrílico, con sitios activos en la superficie del óxido de hierro (Hematita), generando una combinación de estructuras en la superficie del mineral en función del pH [28] (Figura 9).



**Figura 9.** Representación esquemática que propone el modo de adsorción del poli ácido acrílico sobre hematita bajo condiciones de pH 2.

Sin embargo, la descripción de este fenómeno en disolventes orgánico, no ha sido reportada por otros autores y los mecanismo asociados a una posible interacción de moléculas mas pequeñas en comparación al SBR sobre superficies de óxido de

hierro [30], plantean la interacción de aquellos sitios disponibles en la superficie del óxido de hierro con moléculas que presentan disponibilidad de pares electrones en su estructura, que permiten establecer criterios ácido – base de Lewis (Figura 10).



**Figura 10.** Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación del etilbenceno sobre superficies de óxido de hierro.

Por tal razón y en base a estos criterios establecidos para la adsorción sobre superficies de óxido de hierro de moléculas de menor tamaño, es que en el presente trabajo desarrollaremos el estudio de adsorción de la goma SBR sobre la superficie del mineral de hierro componente mayoritario del producto comercial ORIMATITA®, esperando establecer el mecanismo de adsorción del polímero a la superficie del material, a través, de una posible deslocalización de los electrones  $\pi$  presentes en el comonomero estireno, por efecto de las cargas puntuales presentes en el ion metálico inmerso en la estructura del mineral de hierro.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

CAPÍTULO II

# PLANTEAMIENTO

### **HIPOTESIS.**

El estudio de adsorción de polielectrolitos sobre superficies de óxido de hierro férrico (Hematita) en disoluciones acuosas, demuestran la importancia de cargas en la estructura del polímero para generar la interacción con la superficie cargada del óxido de hierro. En solventes orgánicos los estudios de adsorción de compuestos aromáticos plantean la interacción entre cargas presentes en los sitios activos de la superficie del óxido de hierro u otras superficies cargadas como la arcilla, por una posible deslocalización de la densidad electrónica del anillo aromático, por tal razón, podría esperarse que la deslocalización de ciertos grupos presentes en la estructura del copolímero INTOIL ® , generen la posible interacción de estos grupos con sitios activos presentes en la superficie del óxido de hierro.

---

## **2.1.- OBJETIVOS.**

### **2.1.1.- Objetivo general.**

- Evaluar la adsorción del INTOIL® sobre el material ORIMATITA®, a través del desarrollo de una metodología que permita evidenciar la presencia del polímero en la superficie de material y su cuantificación.

### **2.1.2.- Objetivos específicos.**

- Determinar la técnica de análisis que permita identificar la adsorción del polímero sobre el sustrato.
- Determinar la técnica de análisis que permita cuantificar la adsorción del polímero sobre el sustrato.
- Realizar la cinética de adsorción del INTOIL® sobre el producto comercial ORIMATITA® considerando la relación concentración del polímero en disolución/área del sustrato.
- Efecto de la dispersión e hinchamiento del polímero sobre su adsorción en el sustrato.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

### 3.1.- INTRODUCCIÓN.

La adsorción de polímeros comprende una variedad de tópicos, que son de gran importancia en diversas áreas tecnológicas que abarcan desde el estudio de adhesión y lubricación hasta la estabilización y control de floculación de dispersiones coloidales. Además, de contar con grandes avances en el área de la biología y medicina.

La descripción de este tipo fenómenos ha sido desarrollada por diferentes investigadores a lo largo de estos años, mediante técnicas instrumentales que contribuyen a la descripción detallada de la macromolécula en la superficie del adsorbente [7; 31]. Es así como recientemente, muchos autores con la ayuda de herramientas computacionales [8], han descrito las diferentes conformaciones que adopta la macromolécula sobre la superficie del adsorbente (tren, lazos y cola); además, de llegar a cuantificar su distribución en la superficies del adsorbente [8].

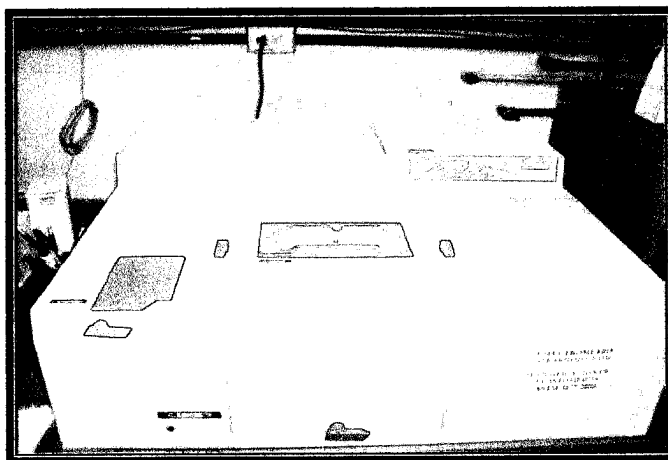
La metodología empleada contempla el seguimiento del proceso de adsorción a través, de dos metodologías: 1) método directo y 2) método indirecto. El método indirecto se basa en el seguimiento de la disminución de la concentración del adsorbato en el sobrenadante, mientras que, el método directo implica el análisis del adsorbente una vez retirado del sobrenadante por decantación o centrifugación de la mezcla. Los ensayos realizados a través del método directo sugieren una mayor precisión en comparación al método indirecto, ya que logran evitarse errores sistemáticos los cuales, en el mayor de los casos, son introducidos al momento de realizar la dilución sucesiva del sobrenadante para ajustar las condiciones de la solución a la ventana operacional del equipo o la técnica de caracterización que se valla a emplear [32].

## 3.2.- TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO.

### 3.2.1.- Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR - FT).

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y de las microondas. De enorme uso por el químico orgánico en la región de los  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $666\text{ cm}^{-1}$ .

La utilidad de la espectroscopia infrarroja proviene del hecho de que cada grupo funcional muestra una absorción característica en la región del infrarrojo medio. El sincronismo de la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico, se traduce comúnmente en flexión o alargamiento de los enlaces, los cuales se requiere que posean un momento dipolar para que de esta forma vibren a una frecuencia más alta ya que la intensidad de absorción tiene relación directa con el momento dipolar. Esta absorción se cuantifica en el espectro de vibración como bandas y no como líneas, debido a que estos cambios de energía vibracional simple van acompañado de varios cambios de energía rotacional [33].



**Figura 11.** Espectrofotómetro de Infrarrojo (IR - FT) modelo Magna – IR 750 Espectrometer Series II Marca Nicolet.

---

En el presente trabajo los espectros fueron tomados en un equipo de FT-IR modelo Magna – IR 750 *Espectrometer Series II* Marca Nicolet (Figura 11) para la toma de cada uno de los espectros mostrados en este trabajo, se considero una masa de la muestra de entre 0.5 a 1.0 mg en 100 mg de KBr y en películas de los polímeros obtenidas por evaporación del disolvente empleado.

### 3.2.2.- Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ RMN y $^{13}\text{C}$ RMN.

Un núcleo que contiene un número impar de protones o de neutrones (o de ambos) tiene espín y es magnéticamente activo. Algunos de los núcleos que satisfacen estos requerimientos, son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . De acuerdo a las exigencias de la mecánica cuántica, cuando un núcleo con un espín neto es colocado en un campo magnético grande, su orientación con respecto al campo magnético externo define estados de energías cuantizados para el núcleo (Efecto Zeeman). En el caso de los núcleos con espín de 1/2 (como el  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), son posibles dos orientaciones: la alineación a favor del campo externo o en contra del mismo. La alineación a favor del campo es ligeramente más favorable que la alineación en contra del campo externo, esto genera dos niveles de energía donde la transición entre ambos estados de espín, proporciona abundante información acerca del ambiente que rodea a los núcleos de la molécula. Bajo estas consideraciones es como el espectro de  $^1\text{H}$  RMN proporciona sus cuatro elementos de información más importantes que son: el número de señales distintas, el desplazamiento químico, el patrón de desdoblamiento y la integración de la intensidad de las señales. Por su parte, un espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN proporciona dos elementos básico de información: el número de señales distintas (que corresponden a diferentes átomos de carbonos con desigual ambiente químico) y el desplazamiento químico de cada señal, que está determinado por el entorno molecular de cada carbono [33].



En este trabajo los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN de las muestras del polímero se efectuaron en  $\text{C}_6\text{D}_6$  en un valor de concentración de 20 % p/v empleando un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una consola *Avance 400*, operando a frecuencias de 400.01 y 100.01 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente (Figura 12).



Figura 12. Espectrómetro de RMN Bruker de 400 MHz.

### 3.2.3.- Cromatografía de Permeabilidad en Geles (GPC).

La técnica de Cromatografía de Permeabilidad en Geles, consta de una columna rellena de un material constituido por partículas porosas densamente empaquetadas. Admitiendo que esta fase estacionaria es inerte para el soluto, la separación de los componentes de la muestra viene determinada por un mecanismo de exclusión por tamaño basado en la distribución de moléculas de soluto entre el disolvente exterior a las partículas porosas del relleno (fase móvil con un volumen intersticial  $V_o$ ) y el disolvente que ocupa los poros (fase estacionario con un volumen de poro  $V_p$ ). De esta forma el cambio que recorre cada componente de la muestra viene dado por su propio volumen y por la distribución de volumen de poros de la fase estacionaria. Bajo estas condiciones, cuando la muestra que se desea separar es arrastrada por la

fase móvil o eluyente y se encuentra con la fase estacionaria porosa se pueden producir tres situaciones que son:

- a) Partículas cuyo tamaño es superior al de los poros de la fase estacionaria. Para ellas el único camino posible es el que queda entre los intersticios generados por el empaquetamiento de éstas y eluirán a un volumen igual a  $V_0$ .
- b) Las partículas cuyo tamaño es igual o inferior al tamaño más pequeño de los poros de la fase estacionaria: estas podrán penetrar en todos los poros y eluirán a un volumen  $V_0 + V_p$ .
- c) Partículas intermedias entre las situaciones anteriores. Estas podrán penetrar solo en algunos de los poros y su volumen de elución será intermedio entre  $V_0$  y  $V_0 + V_p$ .

Por lo tanto, el volumen de elución  $V_e$  requerido para que atraviese la columna un componente particular de la muestra, definido como el volumen de líquido eluido de la columna desde el instante de la inyección de la muestra hasta su salida, viene dado por la ecuación 9:

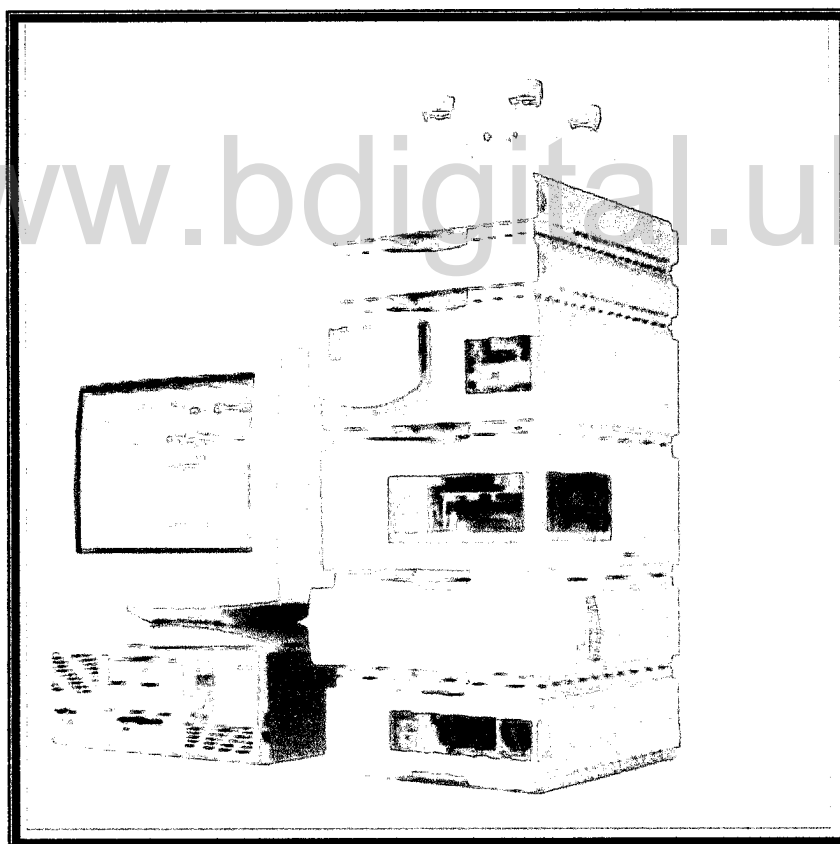
$$V_e = V_0 + K_{SEC} V_0 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $V_e$ ,  $V_0$  son el volumen de elución e intersticial respectivamente, mientras  $K_{SEC}$  es un coeficiente de distribución que gobierna la fracción de volumen de poros  $V_p$  que es accesible a este soluto:

$$V_e = \frac{\text{Concentración del soluto en } V_p}{\text{Concentración del soluto en } V_0} \quad \text{Ec. 10}$$

$K_{SEC}$  tiene valores comprendidos entre 0 y 1. Las moléculas muy grandes tendrán un valor de  $K_{SEC} = 0$ , puesto que su tamaño prohíbe la difusión del soluto en los poros

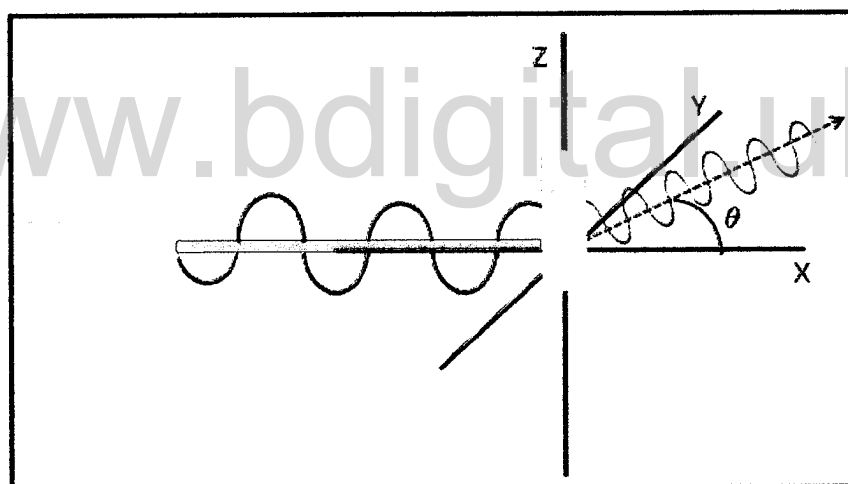
del gel, entonces  $V_e = V_o$ . Las moléculas muy pequeñas, tendrán acceso libre tanto a la fase estacionaria como a la móvil, de forma que  $K_{SEC}=1$  y  $V_e = V_o + V_p$  [11]. Los cromatogramas obtenidos en este trabajo se realizaron en un equipo marca *Agilent Technologies* modelo HPLC 1200, con un detector de índice de refracción y un procesador de datos basado en el software *ChemStation* para GPC. Empleando dos columnas en serie Marca *Varian* PLGel 5 $\mu$ m (tamaño de partícula) MIXED-C y 100 Å (300x7,5 cm) compuestas por gel estireno – divinilbenceno (Figura 13), trabajando soluciones del polímero de entre 0.4 – 0.6 mg/mL con un volumen de inyección de 30 y 40  $\mu$ L a una temperatura de 40 °C y bajo un caudal de 1 mL/min.



**Figura 13.** Cromatografo de permeabilidad en geles *Agilent Technologies* modelo HPLC 1200.

### 3.2.4.- Difusión de luz (DLS).

Los estudios de la difusión de luz por parte de disoluciones macromoleculares, son una pieza clave en el entendimiento de las propiedades de la macromolécula en solución, que permiten obtener valores de peso molecular y segundo coeficiente del virial. El principio de esta técnica se fundamenta en el fenómeno de difusión de Rayleigh, el cual establece que cuando un haz de luz se propaga a través de un medio macroscópicamente homogéneo no absorbente, la mayor parte de la luz lo atraviesa sin cambio en su longitud de onda o polarización. Sin embargo, parte de la radiación es difundida en todas las direcciones conservando la longitud de onda de la radiación original (Figura 14).

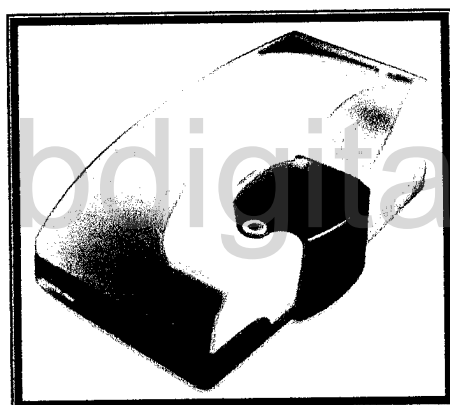


**Figura 14.** Difusión de la luz por una macromolécula en solución, donde  $\theta$  es el ángulo de observación.

En soluciones macromoleculares este efecto de inhomogeneidad se ve magnificado considerablemente con la concentración y para soluciones reales la dispersión total será debida a las fluctuaciones de densidad del solvente y las fluctuaciones de concentración del soluto, que pueden ser representadas a través de la siguiente ecuación general desarrollada por Smoluchowsky y Einstein [34].

$$\frac{K^*C(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_\theta^0} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + 2A_2 \overline{M_w} c \right] \quad \text{Ec. 11}$$

A partir de gráficos de  $K^*c(1+\cos^2\theta)/\Delta R_\theta^0$  versus  $c$ , es posible calcular la distribución del peso molecular promedio en peso ( $\overline{M_w}$ ) y el valor del segundo coeficiente de virial, ( $A_2$ ). Para efectuar la caracterización del polímero en solución, se emplearon soluciones en un rango de concentración de 0.040 hasta 0.500 g/L utilizando tolueno como solvente a una temperatura promedio de 25 °C en un equipo *Zetasizer Nano Series* modelo *nano ZS* (Figura 15).



**Figura 15.** Equipo Malvern Zetasizer Nano empleado en la caracterización del polímero en solución.

### 3.3.- TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIMATITA®.

#### 3.3.1.- Difracción de rayos X (XRD).

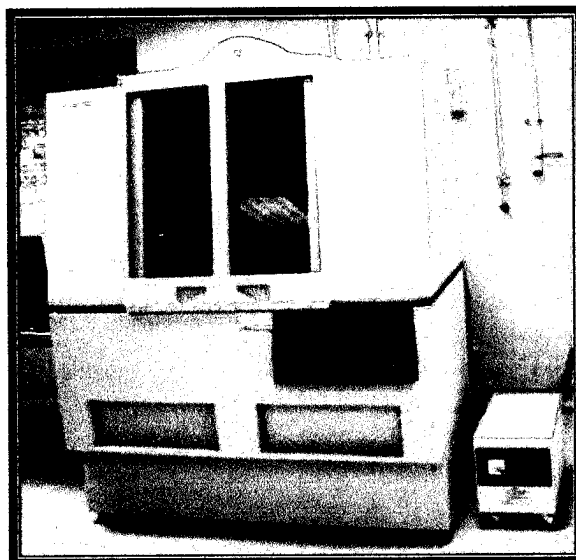
La difracción es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre las ondas dispersadas por un medio luego de producirse la interacción de las ondas incidentes con ese medio. Cuando un haz de

rayos X incide sobre un átomo, sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, en acuerdo con la teoría electromagnética, como fuente de radiación de la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión coherente) y bajo condiciones experimentales se tienen fundamentalmente procesos de dispersión coherente. La conformación cristalina de un material puede ser representada por un número infinito de celdas unidades idénticas conectadas entre sí. Por ello para describir este tipo de materiales, es suficiente describir solo una de esas celdas, la celda unidad. Como las dimensiones de la celda unidad son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación de la región de los rayos X, es posible observar interferencias constructivas siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada por la ley de W. L. Bragg (Ecuación 12).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 12}$$

Las distintas técnicas de difracción emplean arreglos para asegurar que la condición de Bragg se cumple cuando un haz de rayos X incide sobre un monocristal o sobre un agregado policristalino.

En nuestro caso todos los difractogramas mostrados en este trabajos son desarrollados en un equipo marca *PANalytical* modelo *X Pert Pro* (Figura 16) a una temperatura controlada de 298 K (25 °C) y en un rango de desplazamiento angular  $2\theta$  de 5 a 70 grados. Los estudios de difracción a través de este equipo facilita el análisis de muestras pulverizadas, donde el soporte gira de tal manera de aumentar la aleatoriedad en la orientación de los cristales obteniéndose así un diagrama de difracción mediante un barrido automático [35].



**Figura 16.** Equipo de Difracción de Rayos X PANalytical modelo X Pert Pro.

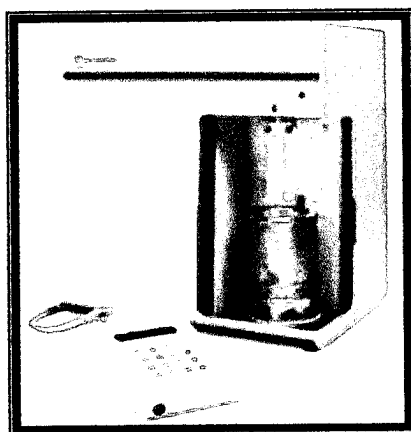
En este caso el haz procedente de un tubo de Rayos X se filtra para producir un haz casi monocromático el cual es colimado al pasar a través de un tubo estrecho. La muestra se coloca en el centro del haz mediante un soporte ajustable que posterior a la incidencia del haz origina un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

### 3.3.2.- Análisis de área superficial efectiva (BET).

Las isothermas BET nombradas así por las letras iniciales de sus descubridores (S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller), son isothermas obtenidas considerando la posibilidad de que la monocapa adsorbida en una isoterma de Langmuir pueda actuar como sustrato sobre el que se adsorban nuevas capas, tiene la forma:

$$\frac{V}{V_{mom}} = \frac{cz}{\{1 - z(1 - [1 - c]z)\}} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $z = p/p^*$  ( $p^*$  es la presión de vapor sobre una capa macroscópica gruesa de líquido en la superficie),  $V_{\text{mon}}$  es el volumen correspondiente a la superficie cubierta por una monocapa,  $V$  y  $p$  son el volumen y la presión del gas y  $c$  es una constante. El uso de las isothermas BET suministra una buena aproximación en rangos de presión intermedia para procesos de fisisorción. A través de esta técnica de adsorción de gases el equipo somete a una serie de presiones controladas una muestra previamente criogenizada, a medida que avanza la adsorción el espesor de la película aumenta, cualquier microporo en la superficie se llenan primero, luego la superficie libre se cubre completamente, y por último, los poros de mayor tamaño se llenan por la condensación capilar. Una vez lograda la saturación por adsorción, el proceso de desorción comienza cuando la presión se reduce de forma sistemática resultando en la liberación de las moléculas adsorbidas. Al igual que con el proceso de adsorción, se cuantifica el cambio en volumen de gas en la superficie sólida para cada una de las presiones de equilibrio disminuyendo. Estos dos conjuntos de datos describen las isothermas de adsorción y desorción. El análisis de la forma de las isothermas suministra información acerca de los rendimientos de la superficie interna y las características de los poros del material. Los ensayos se realizaron en un equipo marca Micromeritics modelo Tristar 3000 (Figura 17) [36].



**Figura 17.** Equipo de determinación de área superficial específica.



### 3.3.3.- Densidad por picnómetro de gas (Helio).

La picnometría de gas emplea el método por desplazamiento en donde dos cámaras (una de estudio y otra de referencia) son sometidas a la presión de un gas (Helio) que evalúa por diferencia de volumen la densidad de un sólido, una vez conocida la masa y el volumen desplazado por dicha muestra. Los estudios así realizados corresponden a la determinación de la densidad absoluta del material. Las densidades determinadas en este trabajo se realizaron en un equipo marca Micromeritics modelo AccuPyc 1330 Pycnometer (Figura 18).



**Figura 18.** Picnómetro de gas marca Micromeritics modelo AccuPyc 1330 Pycnometer.

### 3.3.4.- Análisis Termogravimétrico (TGA).

El Análisis Termo Gravimétrico (TGA) es la técnica por la cual la pérdida de masa de una muestra es monitoreada en función de la temperatura, en condiciones de atmosfera específica y bajo un programa de calentamiento. El equipo empleado para ello se denomina termobalanza.

Ahora con el interés de realzar algunos pasos en el análisis, se traza adicionalmente una curva diferencial del termograma (DTG), recordando siempre que este gráfico corresponde a la relación en el cambio de masa con el tiempo ( $\delta m/\delta t$ ), para de esta manera obtener una mayor descripción de los componentes presentes en el material [37].



Figura 19. Equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los termogramas mostrados en este trabajo se desarrollaron en un equipo marca SETSYS modelo *Evolution12* (Figura 19) en atmósfera de gas Argón (Ar) bajo un caudal de 20 mL/min. a una velocidad de 10 y 20 °C/min. y trabajando con una masa de la muestras de entre 30 a 80 mg.

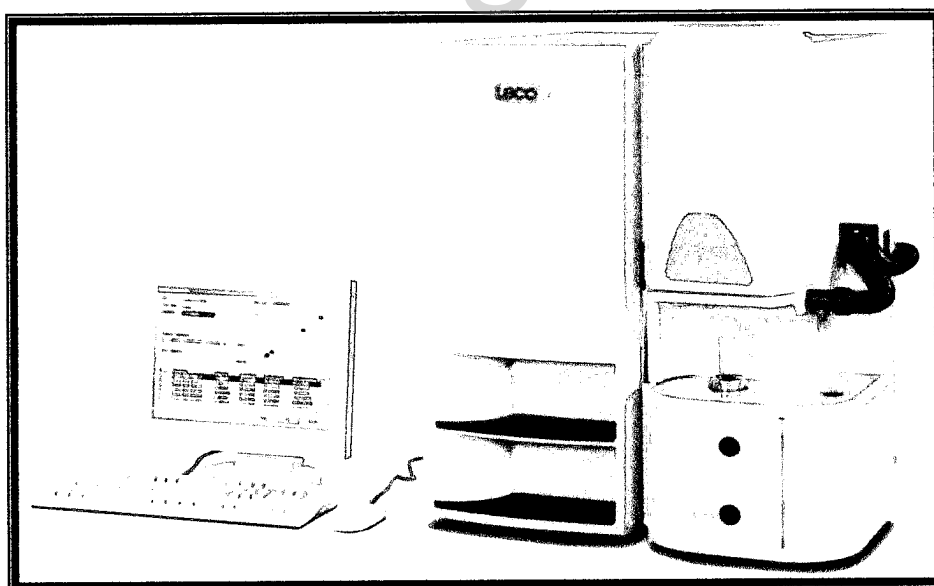
### 3.4.- TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ORIMATITA® EN CONTACTO CON DISOLUCIONES DEL POLÍMERO INTOIL®.

#### 7.5.1.- Determinación de Carbón Total.

El equipo de análisis por determinación de carbón LECO CS600 (Figura 20) cuenta con una celda de cromo/niquel capaz de resistir altas temperaturas (850°C) y

detectar la radiación electromagnética en la región IR, provenientes de aquellas muestras que posterior a su calcinación generan dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y monóxido de carbón ( $\text{CO}$ ) como subproductos, entre otros. Las muestras previamente pesadas (de entre 100 y 1000 mg) en el interior de un crisol previamente calcinado y dotado de un acelerador de combustión que promueve la calcinación total de la muestra, son expuestas a una atmósfera de  $\text{O}_2$  puro. Durante la combustión todos los elementos de la muestras pasan a formar sus respectivos oxidados, en el caso del carbón es posible reducir algunas especies a  $\text{CO}$ , por tanto, un sistema catalítico en el interior del equipo promueve la conversión de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ .

La caracterización del material requirió un uso de entre 100 a 1000 mg de la muestra ORIMATITA®, que fueron depositados en el interior de un crisol cerámico contentivo de una cantidad aproximada de 580,0 a 1000 mg de un acelerador de combustión de carbón (Iron Chip Accelerator 501 – 077).



**Figura 20.** Equipo de análisis por determinación de Carbón Total.

### 3.5.- MATERIALES Y REACTIVOS.

#### 3.5.1.- Adsorbato.

##### 3.5.1.1.- INTOIL®.

Este copolímero comercial fue suministrado por la empresa International Specialty Products (ISP) a través de la Gerencia técnica de Exploración y Producción de PDVSA – Intevep.

La presentación de este producto comercial fue en forma de “migajas” (pequeña porción del polímero de consistencia blanda en comparación a otras presentaciones) y la técnica de síntesis empleada para su producción a escala industrial, de acuerdo a las especificaciones técnicas, corresponde a un proceso de polimerización en emulsión. Algunas especificaciones técnicas de este polímero son suministradas por la casa comercial y presentadas a continuación en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Especificaciones de la hoja técnica del copolímero comercial INTOIL®.

Nombre Comercial	Agente antiaglomerantes	Gravedad específica	% peso de ácidos orgánicos	Soluciones viscosas	% peso de enlaces estirenicos
SBR1012CRUMB	CaCO <sub>3</sub>	0,99	4,00 -6,00	A partir del 5% en peso en Tolueno	22,5 – 24,5

La caracterización del polímero por FTIR, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, análisis termogravimétrico y dispersión de luz, contribuyó a la descripción del material y fue una herramienta fundamental en la discusión del proceso de adsorción de este copolímero comercial sobre el producto ORIMATITA® LIX.

### 3.5.2.- Adsorbente.

#### 3.5.2.1.- ORIMATITA®.

Las muestras del mineral de hierro fueron suministradas por la CVG – FMO (Corporación Venezolana de Guayana y Ferrominera del Orinoco) y procesado a través de la línea 2 de producción de  $\text{CaCO}_3$  de la empresa Micronizados Caribe. La materia prima, con un tamaño de partículas que no excede los 6 mm ( $6000 \mu\text{m}$ ) alimenta, mediante una cinta transportadora provista de un separador magnético, al sistema de molienda seguido de un molino tipo pendular. Finalmente un separador/clasificador dinámico permite separar las partículas menores o iguales a  $45 \mu\text{m}$  y retornar las partículas de tamaño superior al molino. Algunas especificaciones de este producto comercial son presentadas a continuación en la Tabla 4.

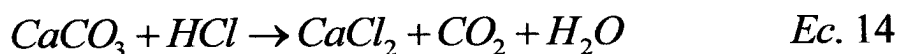
Tabla 4. Especificaciones técnicas del producto comercial ORIMATITA®.

Nombre comercial	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{FeOOH}$	% $\text{SiO}_2$	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Densidad (g/cc)	% de Humedad	Tamaño de partícula (mm)
ORIMATITA®	85	14	1	0	4.8	5	0.038

No obstante, el micronizado del material a través de la línea dos de producción de  $\text{CaCO}_3$  por parte de Micronizados Caribe, generó una contaminación del producto comercial ORIMATITA® con  $\text{CaCO}_3$ . Por tal razón, la remoción de esta impureza en el producto comercial se realizó a través de un proceso de lixiviado (Ver ecuación 14), bajo las condiciones de temperatura y presión del cuarto de laboratorio.

Mediante la determinación de carbón total a través del equipo marca *LECO* modelo CS600, se cuantificó por triplicado el porcentaje de carbono presente en el material

ORIMATITA®. A partir de este valor se estimó por relación estequiométrica de la ecuación 14, la cantidad necesaria de HCl para remover el CaCO<sub>3</sub> presente en el material ORIMATITA®.



%ORIMATITA®	%CaCO <sub>3</sub>	moles de HCl/mol de CaCO <sub>3</sub>
(0.81 ± 0.03)	(5.61 ± 0.03)	0.136

Una vez removidas las impurezas en el material se procede a caracterizar la ORIMATITA®LIX, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia de Difracción de rayos X (EDX), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia de Infrarrojo (IR- FT) y análisis Termogravimétrico (TGA).

### 3.5.3.- Solventes.

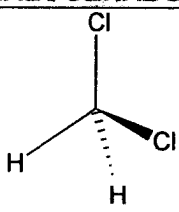
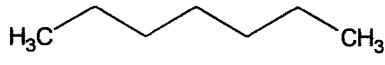
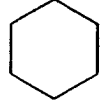
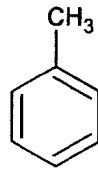
Todos los solventes empleados en este trabajo fueron de grado HPLC y manejados de acuerdo las especificaciones que suministró el proveedor (Tabla 5).

**Tabla 5.** Especificaciones suministradas por el proveedor para cada uno de los solventes utilizados en la dispersión e hinchamiento del copolímero de INTOIL®.

Solvente	Casa comercial	Grado de pureza
n-Hexano	J. T. Baker®	99,0%
n – Heptano	B & J Brand®	99,0 %
Diclorometano	Fisher Scientific®	99,9 %
Ciclohexano	J. T. Baker®	100,0 %
Tolueno	Riedel – de Haën®	99,7 %

Cada uno de estos solventes fue seleccionado de acuerdo a las propiedades de solubilidad que sugieren los parámetros de Flory – Huggins ( $\chi$ ) y Scatchard – Hildebrand ( $\delta$ ) para el copolímero de SBR (Tabla 6). A través de estas condiciones experimentales se pretende establecer los posibles efectos en el proceso de adsorción, generados por las diferentes conformaciones del ovillo en solución.

**Tabla 6.** Solventes empleados en la dispersión e hinchamiento del copolímero de SBR.

HALOGENADOS	PARAFINA	CICLICOS	AROMÁTICO
			
Diclorometano PM=84,93 g/mol PE=40,1°C $\chi=0,47$ $\delta=19,8$	n – Heptano PM=100,20 g/mol PE=98,4°C $\chi=0,59$ $\delta=15,1$	Ciclohexano PM=84,159 g/mol PE=83,0°C $\chi=0,48$ $\delta=16,8$	Tolueno PM=92,14 g/mol PE=110,7°C $\chi=0,31$ $\delta=18,2$

\*PE: Punto de Ebullición

### 3.6.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN.

#### 3.6.1.- Preparación de soluciones del producto comercial INTOIL®.

Con la finalidad de garantizar la mayor dispersión e hinchamiento del polímero en disolución, cada una de las soluciones fue sometida a agitación magnética continua a una velocidad promedio de 250 rpm por espacio de 24 hrs. Además, para verificar la concentración final en la mezcla, se procedió a determinar gravimétricamente la cantidad de polímero en solución. Luego, a través de una alícuota de la disolución del polímero, que fue trasvasada a pequeñas bandejas de metal previamente pesadas y luego de ser sometido a una temperatura constante ( $\sim 373 \pm 1$  K), se determinó por diferencia de pesada la concentración del polímero en disolución.

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

### 3.6.2.- Cinética de adsorción del copolímero INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX.

Disoluciones del copolímero fueron preparadas en diferentes solventes orgánicos en un rango de concentración de 20 a 8000 mg/L. Los ensayos de adsorción a la temperatura del cuarto de laboratorio fueron realizados en frascos de vidrio de 250 cm<sup>3</sup> de capacidad herméticamente sellados.

Un volumen de 50 cm<sup>3</sup> de una disolución polimérica de 2000 mg/L, es contactado con una masa de 2000 mg del adsorbente por espacio 24 hrs. bajo agitación magnética constante a una velocidad de 500 rpm. Posteriormente en diferentes intervalos de tiempo (Tabla 7) son retirados cada uno de los frascos de la plancha de agitación y separado el sobrenadante del sólido por centrifugación de la mezcla a 3300 rpm por espacio de 20 min.

**Tabla 7.** Condiciones experimentales del estudio cinético de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA®.

Solvente	Concentración de la solución polimérica (mg/L)	Volumen de la alícuota en contacto con la ORIMATITA® (mL)	Tiempo de contacto (min.)	% Rendimiento promedio
Diclorometano	(2083 ± 70,7)	(50,0 ± 0,1)	180	95,1
			360	94,9
			480	94,4
			1440	92,7
N – Heptano	(1507 ± 10,6)	(50,0 ± 0,1)	180	99,1
			360	99,7
			480	99,0
			1440	99,4
Tolueno	(1880 ± 0,1)	(50,0 ± 0,1)	180	71,0
			360	90,6
			480	94,8
			1440	92,3

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

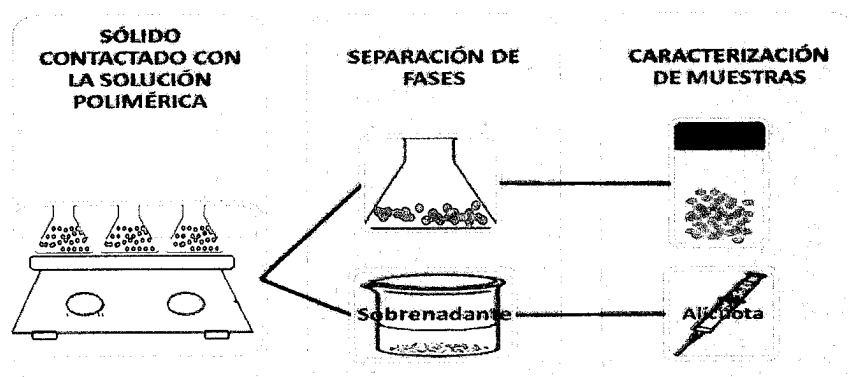


El sólido recuperado es lavado con pequeñas porciones del solvente y llevado a la estufa a una temperatura de  $373 \pm 1$  K ( $99,8$  °C) por espacio de 16 hrs. para remover trazas del solvente. Finalmente la caracterización del material se realizó a través de la técnica de determinación de carbón total.

### 3.6.3.- Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en un rango de concentración.

Bajo condiciones de temperatura y presión del cuarto de laboratorio fueron realizados estudios de adsorción del copolímero INTOIL® sobre el producto comercial ORIMATITA® LIX en un rango pre establecido de concentración y tomando una masa de 2000 mg del adsorbente.

Diferentes soluciones del polímero se mantuvieron en contacto con el material ORIMATITA® LIX por intervalo de 24 hrs (1440 min.) bajo agitación magnética constante de 500 rpm. Una vez transcurrido el tiempo máximo de adsorción, es separado el sobrenadante del material sólido por centrifugación de la mezcla a 3300 rpm por espacio de 20 min. y lavado con pequeñas porciones del solvente (Figura 21).



**Figura 21.** Representación esquemática de la metodología empleada para el estudio de adsorción de producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA® LIX.

Las condiciones de cada uno de estos ensayos son mostradas a continuación en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones experimentales del estudio de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA®.

Solvente	Concentración de la solución polimérica (mg/L)	Volumen de la alícuota en contacto con la ORIMATITA® (mL)	% Rendimiento promedio
Diclorometano	0	(50,0 ± 0,1)	89,5
	200		92,0
	360		83,7
	520		82,7
	670		88,5
N – Heptano	0	(50,0 ± 0,1)	89,5
	200		92,0
	360		83,7
	520		82,7
	670		88,5
Ciclohexano	0	(50,0 ± 0,1)	89,2
	200		74,6
	360		74,0
	520		83,2
	670		79,0
Tolueno	0	(50,0 ± 0,1)	90,2
	200		89,1
	360		86,5
	520		92,3
	670		82,5

#### 3.6.4.- Efecto de la temperatura en el fenómeno de adsorción del material INTOIL® sobre el producto comercial ORIMATITA® LIX.

El estudio de adsorción bajo condiciones de alta temperatura se realizó en un horno de rodillos a una temperatura promedio de 422,0 y 449,8 K (148,9 y 176,7 °C) durante 24 hrs., empleando reactores de metal específicamente diseñados para la industria que constan de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con capacidad de 500 cm<sup>3</sup> y una tapa también de acero inoxidable en la cual va inserta una válvula

especial cuya geometría permite adaptarse a una tubería de gas nitrógeno y mantener así al sistema bajo alta presión, garantizando la mínima evaporación del solvente; además, se empleó un “revestimiento” de teflón adaptados a estas celdas de metal, que permitieron mantener presurizado y aislado el sistema (Figura 22).



**Figura 22.** Reactor empleado en el estudio de adsorción a altas temperaturas y en atmósfera de  $N_2$ .

Una vez preparada la solución del polímero se procede a contactar la mezcla con una masa equivalente a 4000 mg del adsorbente del material ORIMATITA® LIX, en reactores de metal con revestimiento de Teflón (figura 22). Posteriormente fueron sellados y presurizados a 6,8 atm (100 psi) para ser llevados al horno de rodillos a una temperatura promedio de 422,0 y 449,8 K (148,9 y 176,7 °C).

Luego el reactor es retirado del horno y dejado a temperatura ambiente, ya que una vez estabilizada la temperatura se procede a retirar el sobrenadante del sólido en

suspensión por centrifugación de la mezcla a 3300 rpm por espacio de 20 min. En el caso particular del sobrenadante cabe resaltar que la apariencia de cada uno de estos líquidos fue muy particular, al mostrar una coloración naranja que solía variar de acuerdo al solvente empleado, intensificándose a media que incrementaba la concentración del polímero en disolución y que solía mantenerse aun después de centrifugada la mezcla. Por tal razón, el seguimiento del proceso de adsorción a través del decrecimiento de la concentración del adsorbato en el sobrenadante, fue severamente obstruido por la presencia de este fenómeno.

El material sólido removido de la mezcla por centrifugación, fue lavado con pequeñas porciones solventes para remover cualquier vestigio de polímero depositado sobre la superficie del material ORIMATITA® LIX y así garantizar la única presencia en la superficie del polímero adherido. La caracterización del material se llevo a cabo por determinación de carbón total.

Las condiciones de cada uno de estos ensayos son mostradas a continuación en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Condiciones experimentales del estudio de adsorción del producto comercial INTOIL® sobre ORIMATITA® LIX en un valor de temperatura de 449,8 K (176,7°C).

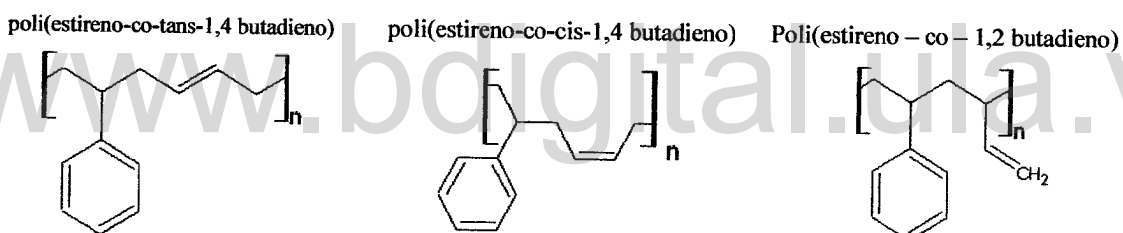
Solvente	Concentración de la solución polimérica (mg/L)	Volumen de la alícuota en contacto con el material (mL)	Temperatura (K)	%R
Tolueno	290	100	449,8	78,2
	555	100	449,8	78,0
	795	100	449,8	90,0

www.bdigital.ula.ve

ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1.- CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO COMERCIAL INTOIL®.

Cuando se trata de un polímero que contiene átomos de carbono asimétricos, su caracterización requiere, además de la determinación de su pureza química, el peso molecular y la determinación de su estereoquímica. La distribución espacial de los sustituyentes en los átomos de carbono asimétricos influye en muchas de sus propiedades. Es así como en el caso del copolímero SBR, la inserción de las unidades de comonomero a la cadena en crecimiento puede generar diferentes configuraciones, ya sea por ejemplo en el caso del butadieno que, se genere la inserción de otra unidad constitucional a la cadena en crecimiento a través del carbón 1,4 o 1,2 del comonomero butadieno generando diferentes arreglos configuracionales a lo largo de la cadena del copolímero.



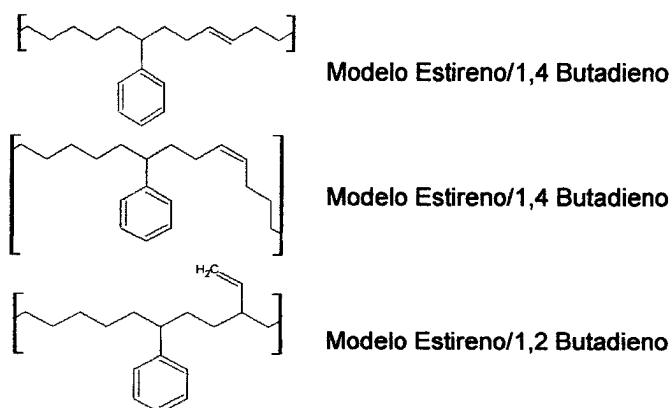
En el caso particular del copolímero SBR, es posible encontrar dos configuraciones adicionales, asignadas al ordenamiento *meso (m)* o *racemico (r)* de la unidad vinílica, producto del crecimiento de la cadena a través de una combinación 1, 2 (Ver Figura 23).



**Figura 23.** Posible configuración del comonomero butadieno en el copolímero de SBR una vez que ha sido polimerizado a través de una reacción 1,2 de uno de sus dobles enlaces.

Debido al ordenamiento aleatorio de estas unidades durante un proceso de polimerización vía radical libre, es que diferentes autores han presentado a lo largo de estos años una variedad de artículos en donde se pretende ubicar mediante diferentes técnicas instrumentales (IR FT;  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN) las señales más características de ciertos ordenamientos estructurales. Es así como Nava D, et al. [38] mediante estudios por IR FT de oligómeros de polibutadieno (cis-, trans- y vinil hepteno y hexeno), asignan de una manera precisa las bandas más representativas para diferentes configuraciones alrededor del doble enlace del comonomero butadieno, mientras que, Sato H, et al. [39] interpretan cada una de las señales obtenidas por RMN- $^{13}\text{C}$  para muestras de oligómeros de SBR polimerizado vía radical libre (Figura 24), que posteriormente son ajustadas a cada una de las señales del copolímero, a través de las constantes de acoplamiento conocidas para este tipo de interacciones.

Marcajes isotópicos, son realizados por estos autores para cadenas de oligómeros de Estireno/cis 1,4 butadieno, Estireno/trans 1,4 butadieno y Estireno/1,2 butadieno, que confirman cada una de estas señales.



**Figura 24.** Oligómeros sintetizados por Sato et al para la elucidación estructural del copolímero de SBR.

#### 4.1.1.- Caracterización por IR – FT.

##### 4.1.1.1.- Vibración de Tensión =C-H.

En la figura 25 podemos apreciar el espectro de IRFT para el producto comercial INTOIL®, el cual presenta en la región de  $3062\text{ cm}^{-1}$  una señal de mediana intensidad correspondiente a la vibración de tensión característica del grupo =C-H presente en el 1,2 butadieno (Figura 13). Un hombro de mediana intensidad en la región de los  $3026 - 3004\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión característica del grupo =C-H correspondiente al anillo aromático de la cadena del copolímero SBR. Las bandas de mayor intensidad presentes en al región de  $2917 - 2846\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión C-H de los grupos metilenos distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena del copolímero SBR.

##### 4.1.1.2.- Vibración de tensión C=C.

En la región de los  $1639\text{ cm}^{-1}$  una banda aguda de mediana intensidad asociada a la vibración de tensión -C=C-, se asocia de acuerdo a los espectros de IRFT estudiados por Nava et al., a un ordenamiento del tipo 1,2 del comonomero butadieno (Figura 23). Mientras que, el solapamiento con otros picos de igual intensidad en la región de  $1493 - 1540\text{ cm}^{-1}$ , indican la presencia del comonomero estireno en el producto comercial INTOIL®.

En la región de  $1436\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda de mayor intensidad asociada a la vibración deformación C-H de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes en la estructura del copolímero de SBR.

##### 4.1.1.3.- Deformación “en el plano” =C-H.

La deformación en el plano de los grupos =C-H presentes en la estructura del comonomero butadieno, se muestran en el espectro como un ligero hombro en la



región de  $1307\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al *rocking* simétrico característico del grupo *cis*-1,4 butadieno.

En el caso del comonomero estireno, tenemos que la señal característica de la deformación en el plano de grupos =C-H presentes en el anillo aromático, se ubica en la región de  $1075 - 1000\text{ cm}^{-1}$  como una banda de picos muy agudos que logra desdoblarse.

#### 4.1.1.4.- Deformación “fuera del plano” =C-H.

La deformación fuera del plano de aquellos grupos =C-H presentes a lo largo de la estructura del copolímero comercial INTOIL®, puede apreciarse en la región de los  $966\text{ cm}^{-1}$  como una banda intensa, que de acuerdo a los ensayos realizados por Nava et al., corresponde a la deformación fuera del plano de los grupos =C-H presentes en el comonomero butadieno, específicamente para aquellas unidades que adoptan una conformación del tipo *cis*- y *trans*- y que tienden a ubicarse en la región de los  $966\text{ cm}^{-1}$ .

En otra región del espectro se ubican las bandas de mayor intensidad correspondientes a la deformación fuera del plano de los grupos =C-H característico de los isómeros *trans*- y *vinil* del comonomero butadieno, que se ubican en la región de  $911 - 876\text{ cm}^{-1}$  y  $759 - 700\text{ cm}^{-1}$ .

De la interpretación del espectro de IRFT para el copolímero comercial INTOIL®, cabe resaltar que la composición de este copolímero corresponde únicamente a unidades del tipo estireno y butadieno, donde los grupos *vinil* y *cis*- a lo largo de la estructura del copolímero parecen predominar en comparación al isómero *trans*-. Además, muchas de las bandas asignadas en la interpretación de este espectro se

superponen con señales tomadas por IRFT a estándares de SBR de diferente composición de comonomero estireno (Apéndice A1).

Mediante estos espectros se puede apreciar como, a medida que incrementa la alimentación de comonomero estireno a la cadena del copolímero SBR, se definen los sobretonos y bandas de combinación asociados a la presencia del comonomero estireno en la estructura del copolímero, que en el caso del espectro del producto comercial INTOIL® aparecen en la región de los 2000 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  y en comparación con los espectros del apéndice A1 guardan mayor relación con el espectro 77/23 del copolímero SBR.

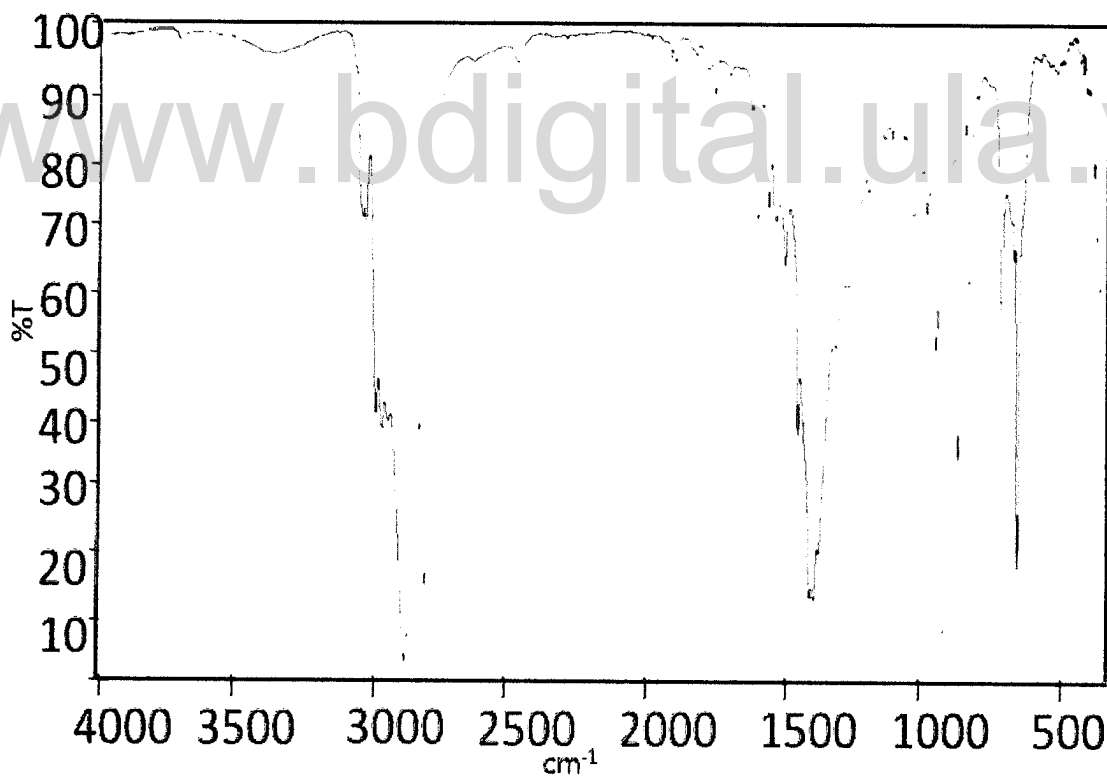


Figura 25. Espectro de IR FT del producto comercial INTOIL®.

#### 4.1.2.- Caracterización por $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ RMN.

##### 4.1.2.1.- RMN- $^1\text{H}$ .

La interpretación del espectro de  $^1\text{H}$  – RMN para el producto comercial INTOIL®, se siguió a través de la simulación por *Chem Draw Ultra 9.0.*, del espectro para un oligómero de SBR diseñado mediante el software *ChemSketch*, con una relación de comonomero estireno/butadieno 3:9 y asumiendo la inserción de las unidades a la cadena en crecimiento del tipo cabeza – cola (Ver Apéndice A2).

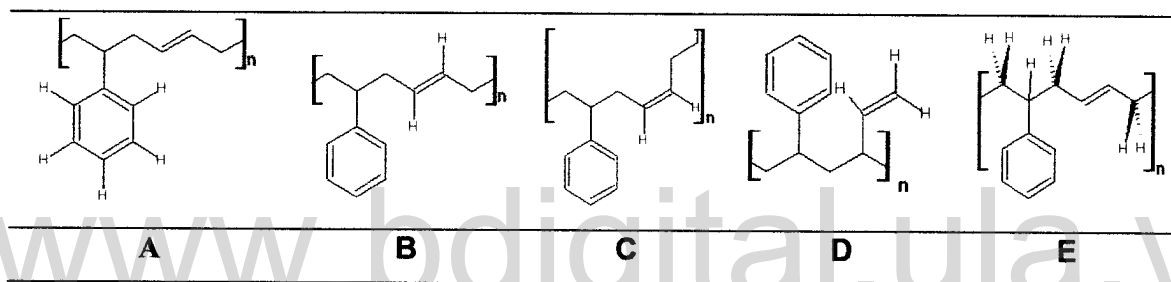
En la figura 26 se presenta el espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el producto comercial INTOIL®, las señales a campo bajo (6,8 – 8 ppm), corresponden a los protones presentes en el anillo aromático del comonomero estireno (Tabla 8A), que se desplazan a campo alto debido a los efectos electrónicos de los sustituyentes en el anillo, los cuales modifican la densidad electrónica, afectando el campo magnético que actúa sobre dichos hidrógenos. La multiplicidad de esta señal se atribuye al efecto magnético que ejercen los núcleos de hidrógenos contiguos sobre el hidrogeno en resonancia, que hacen presumir una distribución asimétrica de estas unidades a lo largo de la estructura del copolímero de SBR.

Las señales de mayor intensidad en la región de 5,4 y 2,1 ppm sugieren que el comonomero 1,4 - butadieno es el componente principal a lo largo de la estructura del copolímero, con algunas trazas del isómero 1,2 butadieno (Tabla 10BCD). Al comparar estas señales con las obtenidas mediante el programa de simulación, podemos apreciar que no hay diferencias significativa entre el desplazamiento químico de los hidrógenos que se encuentren en configuración *cis-* o *trans-*.

A campo alto se aprecia el solapamiento de varias bandas asociadas a átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  (Tabla 10E). La señal en 2,2 ppm corresponde a los

protones de los grupos  $-\text{CH}_2-$ , distribuidos a lo largo de la cadena del copolímero, mientras que, un pequeño pico de baja intensidad se ubicado en la región de 2,75 ppm, se encuentra posiblemente asociado a los grupos metinos ( $\text{R}_3\text{C}-\text{H}$ ) presentes en la estructura del comonomero estireno. Finalmente en la región de 1,0 – 1,8 ppm se aprecian las señales de mediana intensidad asociadas a grupos terminales del tipo  $-\text{CH}_3$  presentes en las terminaciones de la cadena del copolímero.

**Tabla 10.** Diferente tipo de protones ubicados a lo largo de la estructura del copolímero de SRR A) aromáticos; B) trans vinil; C) cis vinil; D) vinil; D) alifáticos.



La interpretación de las señales obtenidas por RMN- $^1\text{H}$  para el producto comercial INTOIL®, sugieren la presencia del comonomero estireno en la estructura del polímero comercial INTOIL®. La multiplicidad de esta señal ubicada en 7,1 ppm, propone una distribución aleatoria y no simétrica de estas unidades a lo largo de la estructura del copolímero.

En el caso de las señales atribuidas al comonomero butadieno, podemos mencionar que la distribución de los sustituyentes alrededor del doble enlace, en el caso de las configuraciones *cis*- y *trans*-, no generan efectos significativos que alteren la densidad electrónica del doble enlace, de manera que se generen diferentes señales que permitan identificar por RMN- $^1\text{H}$  el desplazamiento químico de cada uno de estos isómeros.

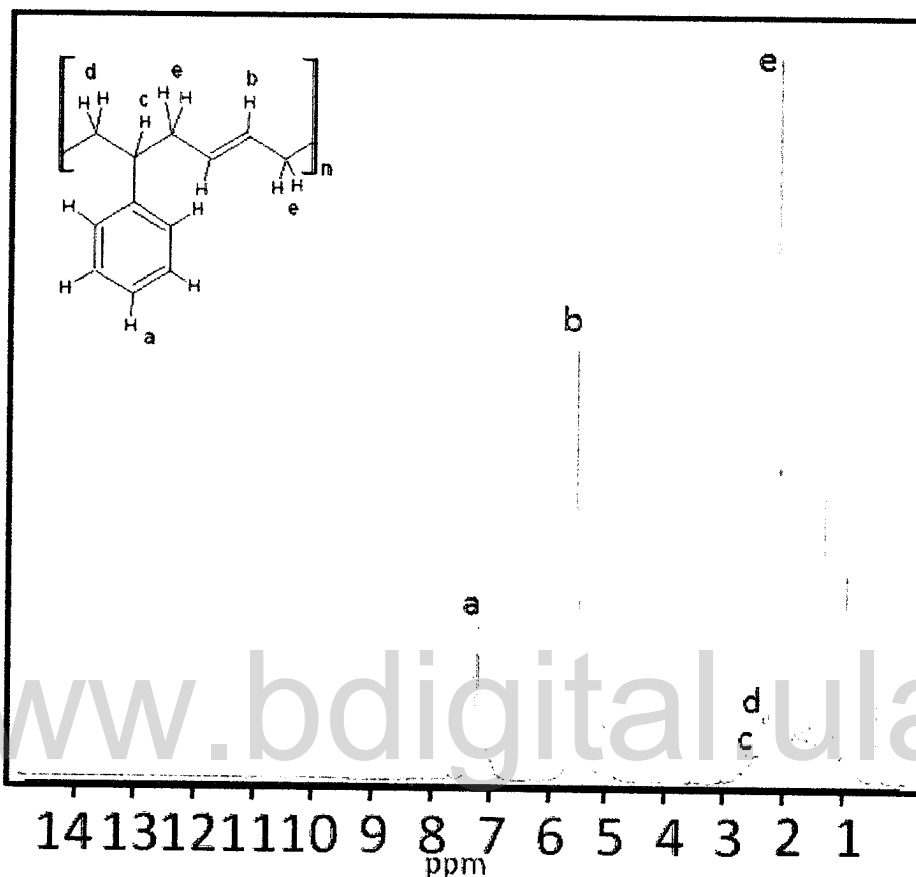


Figura 26. Espectro de <sup>1</sup>H – RMN para el producto comercial INTOIL®.

#### 4.1.2.2.- RMN-<sup>13</sup>C.

En la Figura 28 se presenta el espectro de RMN-<sup>13</sup>C para el producto comercial INTOIL®. En la región 130 – 138 ppm se superponen las señales asociadas a los carbonos aromáticos y vinílicos del copolímero de SBR con las señales generadas por el solvente (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Por tal razón, nos enfocaremos en estudiar la región de campo alto del espectro (Figura 27), con la finalidad de realizar comparaciones con los resultados obtenidos por Sato et al. y algunas simulaciones realizadas por el software *Chem Draw Ultra 9.0* (Apéndice A3).

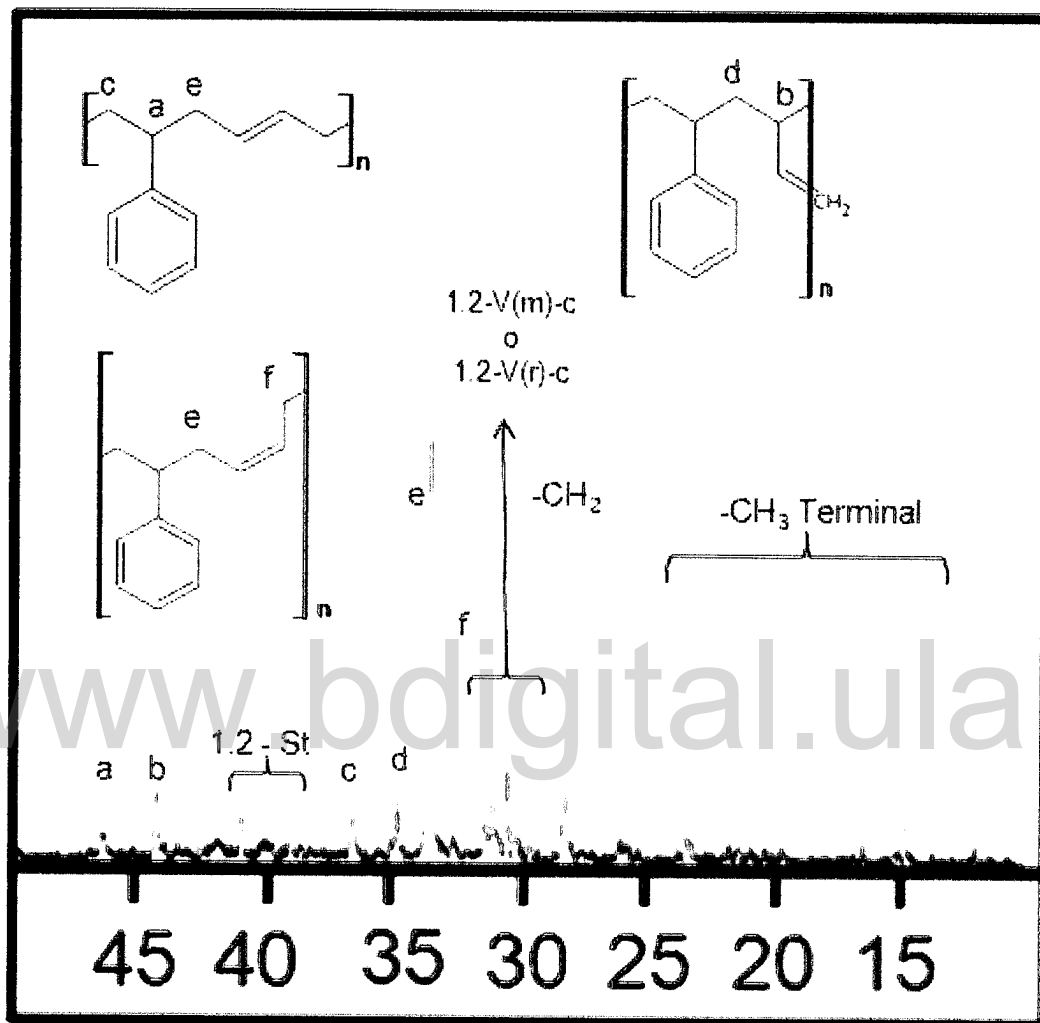
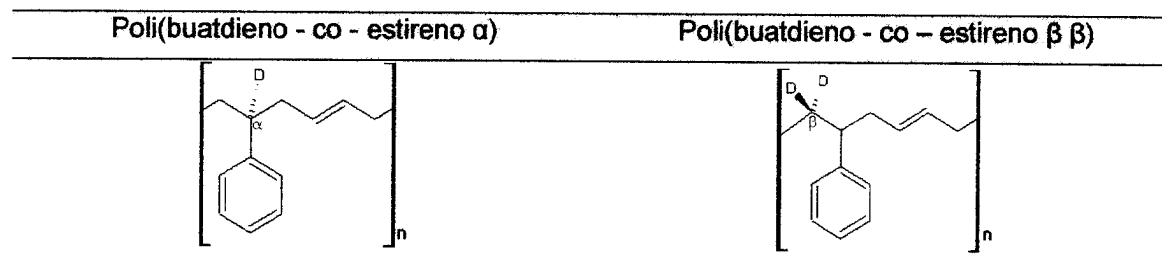


Figura 27. Ampliación de la región del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del producto comercial INTOIL®.

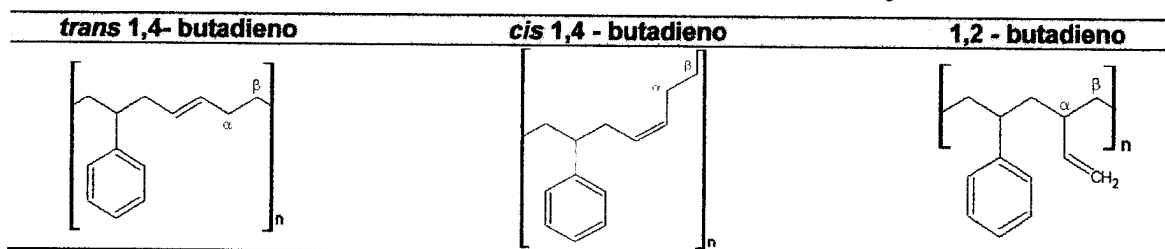
En los espectros obtenidos por Sato *et al.* para el SBR, el marcaje isotópico del comonomero estireno (Tabla 11) revela algunas variaciones en las intensidades de las señales obtenidas para este tipo de copolímeros, con relación a espectros de SBR sin marcaje isotópico. Estos resultados permiten describir la secuencia de estas unidades en la estructura final del copolímero.

**Tabla 11.** Marcaje isotópico en el copolímero de SBR realizado por Sato, H.; et al para identificación de señales asociados a estas carbonos por  $^{13}\text{C}$  – RMN.



De acuerdo a estos resultados podemos interpretar para el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del producto comercial INTOIL®, que las señales ubicadas en 46,0 y 36,8 ppm corresponde al carbono  $\alpha$  y  $\beta$  del comonomero estireno respectivamente, mientras que, las señales en 44,5 y 35,0 ppm, son asignadas al carbono  $\alpha$  y  $\beta$  de la pequeña proporción de unidades 1,2–butadieno presente lo largo de la estructura del copolímero. A campo alto (32,5 – 28,5 ppm) se asignan las señales correspondientes al carbono  $\alpha$  y  $\beta$  del isómero *cis*- y *trans*- de la unidad 1,4 butadieno (Tabla 12).

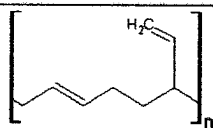
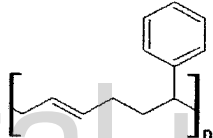
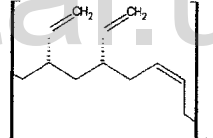
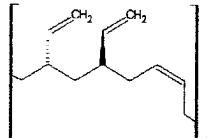
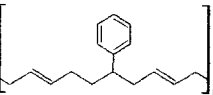
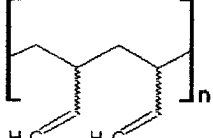
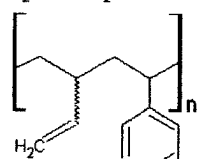
**Tabla 12.** Carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  en el comonomero de 1,4 – butadieno y 1,2 – butadieno.



Este tipo de asignaciones, junto a los resultados presentados por Sato H, et al, contribuyen a sugerir algunas señales de resonancia que pueden ser asignadas a diadas iso- (m) y sindiotacticas (r) en orden decreciente del campo, con desplazamientos químicos en el carbono terciario de la cadena principal de entre 33,5 y 31,5 ppm. De esta manera, para cada una de las bandas del espectro de la

Figura 28, se han asignado las posibles secuencias de comonómeros en la estructura principal del copolímero INTOIL® (Tabla 13).

**Tabla 13.** Posible secuencia de las unidades de comonómero en la estructura final del polímero comercial INTOIL®, donde la nomenclatura utilizada corresponde a: t, *trans*-; c, *cis*-; 1,4, polimerización vía 1,4; 1,2, polimerización vía 1,2; St, Estireno; V, vinil; V(m) Vinil Eritro; V(r) Vinil Treo.

Desplazamiento químico (ppm)	Secuencia de las unidades en la estructura final del copolímero	Ordenamiento estructural en la cadena del copolímero INTOIL®
30,1 ± 0,2	t1,4-1,2	
30,8 ± 0,2	t1,4-St	
31,5 ± 0,2	1,2-V(m)-c	
33,5 ± 0,2	1,2-V(r)-c	
36,8 ± 0,2	1,4-St-1,4	
39,0 ± 0,2	1,2-V	
41,0 ± 0,2	1,2-St	

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS



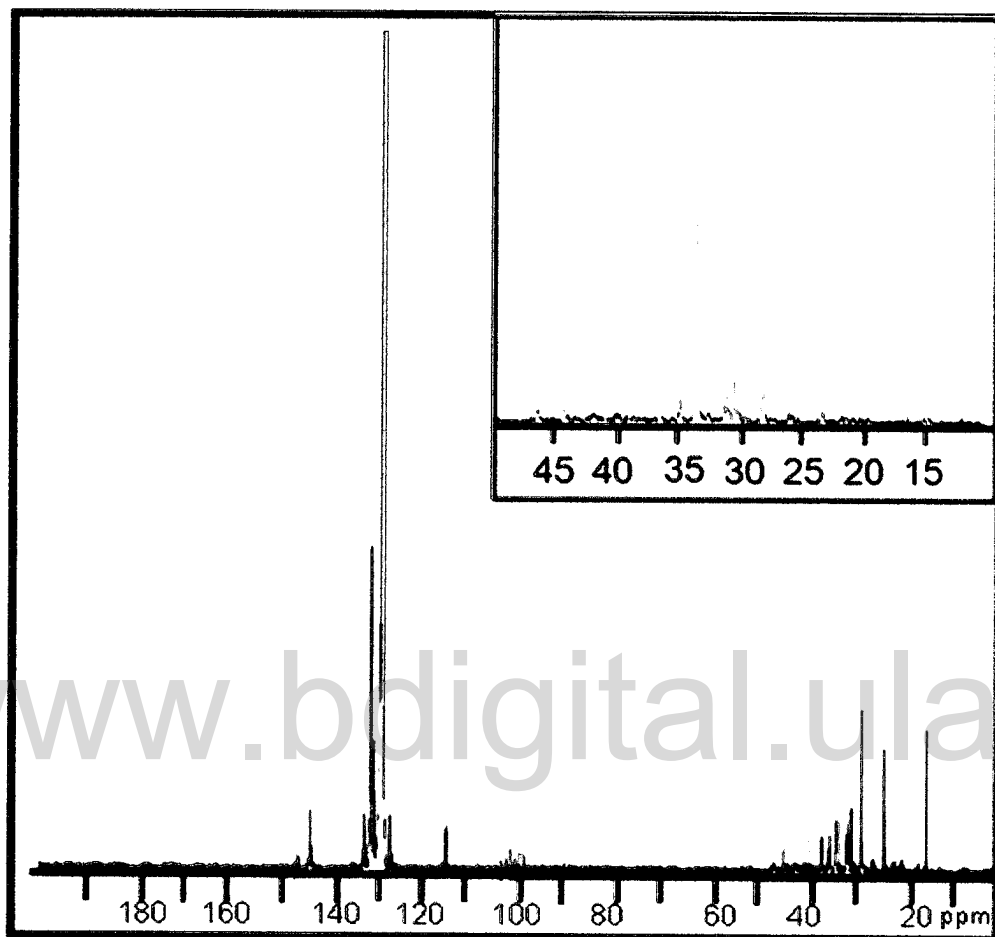


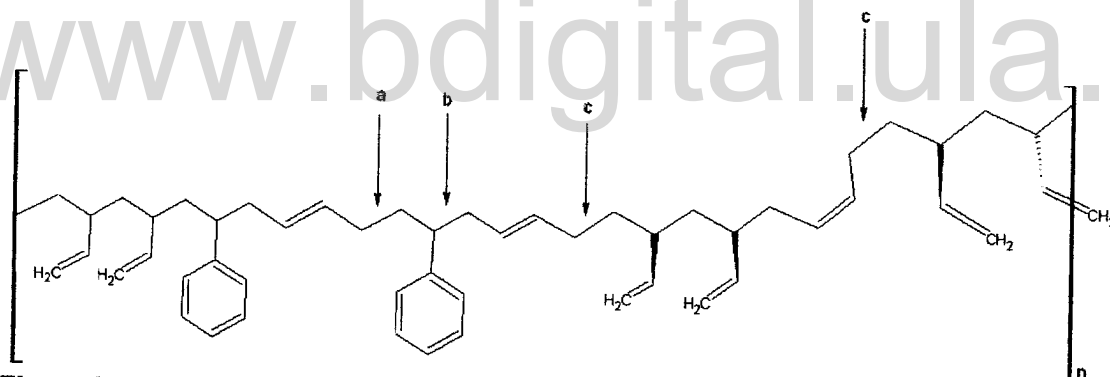
Figura 28. Espectro de  $^{13}\text{C}$  – RMN para el producto comercial INTOIL®.

Estos resultados, junto con la asignación de las señales realizada al espectro de RMN- $^1\text{H}$  del producto comercial INTOIL®, sugieren que el copolímero es principalmente atáctico, con micro dominios que presentan configuraciones del tipo iso- y sindiotácticas de los sustituyentes 1,2 o vinil a lo largo de la estructura del copolímero. Además, señales a campo bajo (entre 25 y 15 ppm) sugieren que los grupos terminales en la cadena del copolímero corresponden a grupos metilos ( $-\text{CH}_3$ ), producto probablemente de un proceso de terminación de la cadena de copolímero por desproporcionamiento.

### 4.1.3.- Análisis térmico (TGA).

#### 4.1.3.1.- Análisis termogravimétrico (TGA).

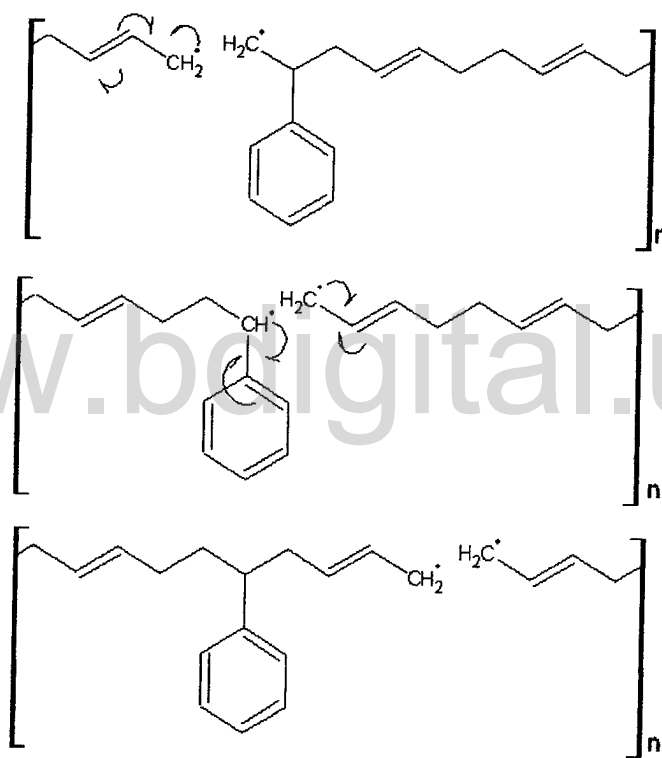
El análisis termogravimétrico del producto comercial INTOIL®, muestra un cambio abrupto en la pendiente del termograma en la región de 533,95 – 536,35 K (259,8 – 262,9 °C), que podría estar asociados a residuos del solvente donde se sintetizó este material polimérico. Posterior a esta región se aprecia la pérdida en porcentaje en peso correspondiente a la descomposición térmica o pirólisis del producto comercial INTOIL® que, de acuerdo a la estructura propuesta para este copolímero comercial (secciones 4.1.2.1 y 4.1.2.2), sería de esperar la escisión de la cadena principal, a través de tres zonas de mayor probabilidad de ruptura de los enlaces químicos y estas son representadas a continuación en la Figura 29.



**Figura 29.** Escisión de la cadena del copolímero INTOIL® por efecto de la descomposición térmica del material.

La ruptura homolítica del enlace **c** generara un radical mucho más reactivo en comparación a la ruptura de los enlaces **a** y **b**, que puede ocasionar la escisión de otras cadenas o verse interrumpida por el choque con otra especie radicalaria, así como también, puede generar la remoción de un protón cercano al centro activo que culmine la propagación del macro radical. Sin embargo, es en el caso de los enlaces **a** y **b**, que existe una mayor estabilidad por resonancias de estas especies (Figura

30). Por tal razón, esta contribución adicional a la estabilidad del macro radical genera, en una primera etapa, la salida temprana de los grupos aromáticos presentes a lo largo de la estructura del copolímero. Adicionalmente, se observa en termograma un ligero hombro en la región de 619,15 – 689,15 K (345,6–415,6 °C), correspondiente a la pérdida en porcentaje en peso de las unidades del comonomero estireno presente a lo largo de la estructura del copolímero (Ver Apéndice A4).



**Figura 30.** Ruptura homolítica por pirolisis de los enlaces a, b y c en la estructura principal del copolímero comercial INTOIL®.

Como una continuación de la pérdida en porcentaje en peso correspondiente a la pirolisis del producto comercial INTOIL®, se genera la ruptura de los enlaces *b* y *c* propios de la unidad de comonomero butadieno, las cuales, como podemos apreciar

en el termograma, se encuentran en mayor porcentaje a lo largo de la estructura del copolímero comparación a las unidades de estireno.

#### 4.1.4.- Determinación de peso Molecular (GPC y DLS).

##### 4.1.4.1.- Cromatografía de Permeabilidad en Geles (GPC).

Empleando la técnica de Cromatografía de Permeabilidad en Geles se determinaron las distribuciones de peso molecular  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_z$  para el producto comercial INTOIL®.

El cromatograma representado en el apéndice A5, indica tres picos correspondientes a cada una de las diferentes distribuciones en peso presentes en el producto comercial INTOIL®. Las variaciones marcadas en el peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ), corresponden al efecto de las diferentes fracciones en peso que se aprecian en cada una de las distribuciones del cromatograma, que afectan significativamente los valores de  $\bar{M}_n$ .

En la Tabla 14 podemos apreciar como la distribución de cada una de los pesos promedios sigue el siguientes orden  $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ , típico de una distribución no gaussiana y polidispersa.

**Tabla 14.** Distribuciones de peso molecular para el producto comercial INTOIL® obtenidas por GPC.

Polímero	Señal (mL)	Distribución de peso molecular obtenidas por GPC			Polidispersidad $M_w/M_n$
		$\bar{M}_w$ ( $\times 10^{-5}$ )	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-5}$ )	$\bar{M}_z$ ( $\times 10^{-5}$ )	
INTOIL®	2,83 – 7,18	--	--	--	--
	7,86 – 12,62	1,3129	1,2996	1.3530	9.9
	12,661 – 17,422	0,0041	0,0011	0,0303	2.7

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

#### 4.1.3.2.- Difusión de luz (DLS).

Soluciones del polímero comercial INTOIL® en tolueno, permitieron corroborar los valores de peso molecular obtenidos por GPC y además conocer con precisión la distribución de peso molecular promedio en peso ( $\overline{M}_w$ ), el segundo coeficiente del virial ( $A_2$ ) y diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) para este polímero comercial.

Los estudios realizados por esta técnica permiten evaluar en función del tiempo las fluctuaciones en la difusión de la luz producto del movimiento *Browniano* propio de la macromolécula en disolución. El parámetro así obtenido denominado **diámetro hidrodinámico**, guarda cierta relación con otro parámetro utilizado para describir las dimensiones de macromoléculas en disolución denominado **radio de giro cuadrático medio**  $\langle s^2 \rangle$  (Ec. 15) [12].

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{D_H}{2} \right) \right]^2 \quad \text{Ec. 15}$$

Donde  $n$  es el número de segmentos de la cadena y  $[(D_H/2)]^2$  es el radio hidrodinámico ( $R_H$ ) que representaría la distancia cuadrática media del  $i$ -ésimo segmento al centro de masa de la macromolécula (Figura 31).

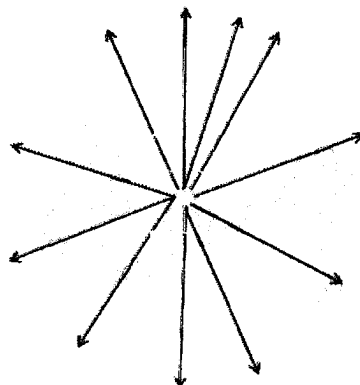


Figura 31. Ilustración del radio de giro tomando el vector  $r_i$  como  $D_H/2$ .

En base a esta interpretación, durante el desarrollo de este trabajo se tomará el valor de  $R_H$  como el parámetro que se empleara para la discusión de los resultados.

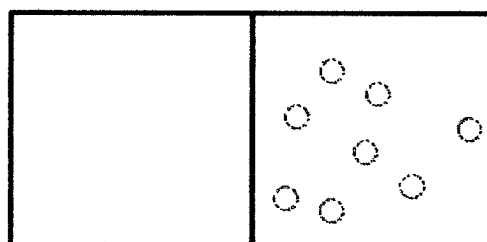
En la Tabla 15 se presentan los valores de diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ), obtenidos para disoluciones del producto comercial INTOIL® en tolueno y ciclohexano. De estos resultados podemos inferir que al favorecerse las interacciones de los segmentos de cadena con moléculas del solvente, bajo condiciones de buen solvente ( $A_2 > 0$ ), se beneficia la dispersión e hinchamiento de las fracciones de alto peso molecular, cuyos valores de  $D_H$  son  $> 100$  nm, en comparación a soluciones preparadas en ciclohexano, donde las fracciones de bajo peso molecular tienden a desplazar la distribución hacia valores de  $D_H < 100$  nm, favorecen la dispersión e hinchamiento de aquellas cadenas de bajo peso molecular (ver histograma en el apéndice A6).

Tabla 15. Diámetro hidrodinámico del polímero comercial INTOIL® en diferentes solventes orgánicos.

Polímero	Solvente en el cual se realizó la determinación	Señal	Diámetro hidrodinámico $D_H$ (nm)	Radio hidrodinámico ( $R_H$ )
INTOIL®	Tolueno	1	$438,8 \pm 0,8$	219,4
		2	$92,7 \pm 0,2$	46,4
		3	$29,08 \pm 0,06$	14,5
INTOIL®	Ciclohexano	1	---	---
		2	$176,7 \pm 0,4$	88,4
		3	$33,72 \pm 0,07$	16,86

Es importante resaltar que, estudios realizados a soluciones de patrones de poliestireno (PE) en tolueno, con un valor de  $\overline{M}_w = 470000$  y  $\overline{M}_w = 1130000$  g/mol, indican un ligero aumento del diámetro hidrodinámico en función de  $\overline{M}_w$ , bajo condiciones de buen solvente, al obtenerse para cada uno de estos patrones valores de  $D_H$  de 63,37 y 75,00 nm respectivamente. En el caso del copolímero comercial

INTOIL®, la distribución de  $\overline{M}_w$  es superior y valores de  $D_H$  por encima de 75,00 nm son factibles; sin embargo, no se descarta que valores muy altos de  $D_H$  correspondan a una combinación de fracciones de alto peso molecular y enmarañamiento físico de las cadenas del polímero (Figura 32).



**Dispersión e hinchamiento de la macromolécula**      **Enmarañamiento físico de las cadenas de polímero**

**Figura 32.** Ilustración de la dispersión e hinchamiento de la macromolécula en solución y enmarañamiento físico de las cadenas en disolución.

El gráfico de *Debye* presentado en el apéndice A7 para soluciones de este copolímero comercial en tolueno sugieren una condición de buen solvente ( $A_2 > 0$ ), para disoluciones de este tipo copolímero comercial en tolueno (Tabla 6). Además, se evidencia que el peso molecular promedio en peso ( $\overline{M}_w$ ), para este copolímero comercial, sobrepasa los patrones utilizados en la curva de calibración por GPC (patrones de PE de  $\overline{M}_w = 1215000$ ), al obtenerse un valor de  $\overline{M}_w$  de  $4990 \times 10^3$  g/mol (Tabla 16).

**Tabla 16.** Determinación de peso molecular para el producto comercial INTOIL®.

Polímero	Solvente en el cual se realizó la determinación	Distribución promedio de peso Molecular $\overline{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	Segundo coeficiente del Virial $A_2 \times 10^4$ (mol cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> )
INTOIL®	Tolueno	$4990 \pm 348$	$2.67 \pm 0,57$

#### 4.2.- CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO COMERCIAL ORIMATITA®.

El hierro es el cuarto elemento en abundancia y se encuentra presente en la naturaleza en forma de óxido, entre sus principales formas cristalinas tenemos las siguientes mostradas a continuación en la Tabla 17.

Tabla 17. Diferentes formas cristalinas de óxido de hierro férrico anhídrido e hidratado.

NOMBRE COMÚN	FORMULA QUÍMICA	TIPO DE HIERRO	CELDA UNIDAD
Goethita	$\alpha$ - FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	Ortorrómbica
Lepidocrocita	$\gamma$ - FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	Ortorrómbica
Akaganeita	$\beta$ - FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	Tetragonal
Feroxihita	$\delta$ - FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	Hexagonal
ferrihidrita	Fe <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	-----
Hematita	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Hexagonal o romboédrica
Hematita	$\beta$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Ortorrómbica
Hematita	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> y Fe <sup>2+</sup>	Cúbica
Wüstita	Fe <sub>1-x</sub> O		-----

Las especificaciones técnicas del producto comercial ORIMATITA®, sugieren únicamente la presencia de las siguientes formas cristalinas del óxido de hierro férrico: hematita y un mínimo porcentaje de goethita. No obstante, un análisis más detallado de la composición química de este producto comercial fue realizado, con la finalidad de obtener una mayor información acerca de los principales componentes en de este adsorbente de origen comercial. Además se intentó verificar la calidad de los sitios activos presente en la superficie del material, para generar así la adherencia del producto comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA®.



#### 4.2.1.- Determinación de área superficial (BET) y densidad por picnometría de gas Helio.

El material ORIMATITA®, una vez que ha sido sometido al proceso de lixiviación, es caracterizado nuevamente por determinación de carbón total, apreciándose un decrecimiento en el porcentaje de carbono total de  $0.69 \pm 0,01$  %, con relación al producto comercial sin lixiviar (Tabla 18). Los resultados obtenidos por BET indicaron un área superficial específica del material de  $5,10 \pm 0,9$  m<sup>2</sup>/g, con una densidad de  $4,80 \pm 0,2$  g/cm<sup>3</sup>.

**Tabla 18.** Remoción de CaCO<sub>3</sub> presente en el producto comercial ORIMATITA ®.

Muestra	%C	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
ORIMATITA ®	$0,81 \pm 0,04$	8,06	4,74
ORIMATITA ® LIX	$0,08 \pm 0,02$	5,10	4,81

De acuerdo a los resultados mostrados por Cornell *et al.* [29], el área superficial del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) con diferente morfología (esférica, cúbica, etc.), sugiere valores comprendidos entre 2,8 y 27,4 m<sup>2</sup>/g; por encima de estos valores podría insinuarse la presencia de otras formas cristalinas del óxido de hierro tales como: Goethita, Lepidocrocita, Akaganeita, Feroxihita entre otras. En el caso del material ORIMATITA®, el área tiende a decrecer luego del proceso de lixiviación, producto de la remoción de partículas de CaCO<sub>3</sub> (Ver Ec. 6), que se observa como una caída de los valores de %C. Sin embargo, el área final para este material esta comprendida dentro del rango presentado por Cornell et al [29], descartándose otras especies con un área superior a 27,4 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.2.2.- Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD).

En la Figura 33 se muestra el difractograma de polvo del material ORIMATITA® LIX tomado a 298 K (25°C), el análisis del patrón de difracción de rayos-x indica la

presencia de dos fases cristalinas para el óxido de hierro, al establecerse comparaciones de estos resultados con patrones de difracción indexados en la base de datos ICDD DDView+ -PDF-4+2008 RDB.

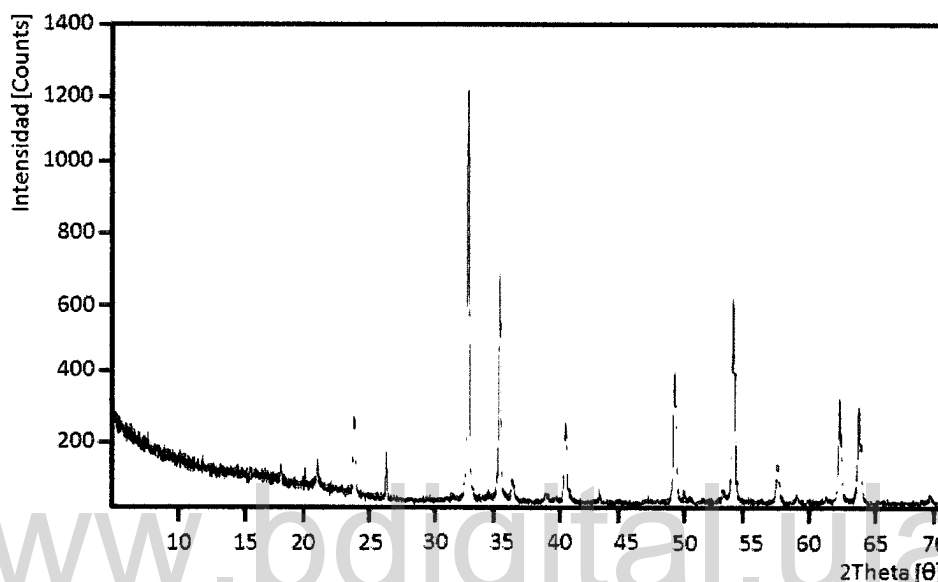
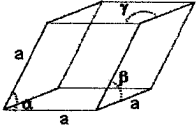
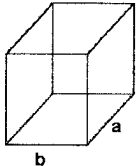


Figura 33. Difractograma del material ORIMATITA® LIX.

El primer patrón de difracción es asignado al óxido de hierro férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o hematita (Ver apéndice B1), donde la geometría del cristal presente en el producto comercial ORIMATITA®, se ordena espacialmente en un sistema romboédrica con parámetros de celda unidad mostrados en la tabla 19, mientras que, la fase hidratada del óxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) sugiere, de acuerdo al patrón de difracción indexado en la base de datos ICDD DDView+ -PDF-4+2008 RDB, que este tipo de cristal corresponde a un sistema ortorrómbico y parámetros de celda unidad mostrados en la tabla 19.

Estudios por XRD plantean la presencia minoritaria del  $\text{FeOOH}$  en comparación a cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , además de una ligera heterogeneidad del material con un polimorfismo en las diferentes formas cristalinas del óxido de hierro férrico.

**Tabla 19.** Parámetros de celda unidad obtenidos para las estructuras cristalinas presentes en el material ORIMATITA® LIX.

Nombre común y fórmula química	Sistema	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	romboédrico	5,0320	5,032	13,7330	 <p><math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p>
Goethita (FeOOH)	ortorrómbico	5,0353	5,0353	13,7495	

#### 4.2.3.- Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA).

En el termograma de la figura 34 para el material ORIMATITA® LIX, se puede apreciar cómo, al someter a calentamiento desde temperatura ambiente, comienza a observarse la pérdida en masa en aproximadamente  $56,4 \pm 0,1$  °C, asociado a la salida del agua en la superficie del material. A mayor temperatura, 267,6 °C, el agua estructural presente en la red del cristal de goethita comienza a desprenderse, hasta alcanzar una temperatura pico de 295,7 °C. La pérdida en porcentaje en peso asociado a esta transformación no supera el 1,5% de la masa total del material, por lo que se considera mínima la cantidad del cristal FeOOH, en comparación al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El desdoblamiento de este pico se atribuye a la sustitución de los átomos de Fe<sup>3+</sup> de la red cristalina de goethita por átomos de Al<sup>3+</sup> que, bajo condiciones naturales de cristalización del óxido de hierro, suele generarse [29; 40]. La presencia de átomos de Al<sup>3+</sup> se estudió por difracción de rayos-x (EDX) y el espectro se presenta en el apéndice B2 de este trabajo.

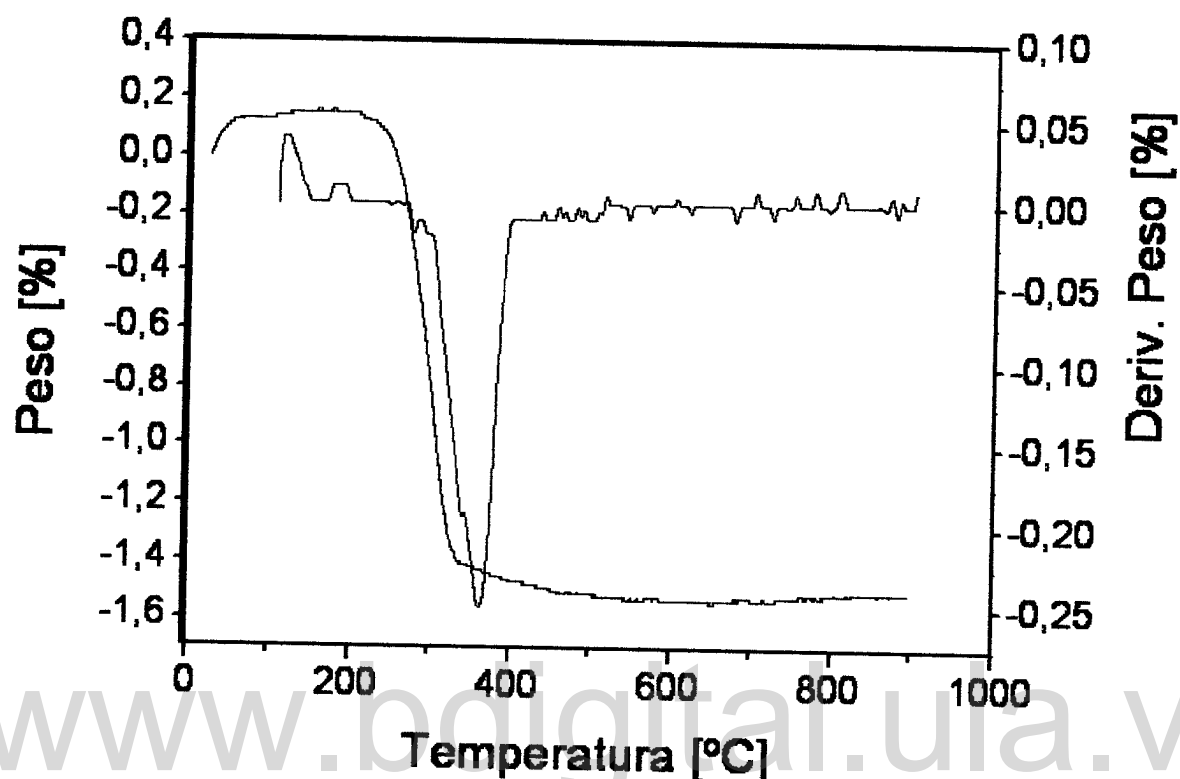
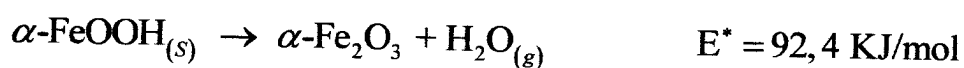


Figura 34. Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG) para el material ORIMATITA® LIX.



La energía de activación asociada a esta transformación en el material ORIMATITA® LIX, se determinó a través de los estudios realizados por Fan H, *et al* [41] para muestras de goethita de origen sintético, tomando un modelo de difusión en tres dimensiones sugerido por estos autores para el análisis cinético no isotérmico de la transformación de goethita/hematita (Ver apéndice B3). El valor así obtenido discrepa del reportado por estos autores (112,8 KJ/mol), posiblemente debido a su origen natural, lo cual podría alterar algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

#### 4.2.4.- Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio realizado por MET para diferentes muestras del material ORIMATITA® LIX, se resume a través de las micrografías mostradas en la Figura 35 y en el apéndice B4 de este trabajo. Los resultados obtenidos determinaron la presencia del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como un sistema romboédrico, con parámetros de celda unidad que se aproximan a tres posibles estructuras indexadas en la base de datos PCPDFwin (Tabla 18).



**Figura 35.** Micrografía del producto comercial ORIMATITA® LIX (en la esquina superior derecha se presenta la transformada de Fourier de la zona enmarcada en el recuadro rojo)

**Tabla 20.** Estructuras posibles para el cristal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente en el producto comercial ORIMATITA® LIX.

Registro en la base de datos	Nombre	Formula Química	Peso molecular (g/mol)	Volumen	sistema	Parámetros de la celda unidad		
						a	b	c
85-0599	Oxido de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,69	99.81	Romboédrico -centrada	5,420	--	--
73-0603	Oxido de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,69	301,75	Romboédrico -centrada	5,034	--	--
85-0987	Oxido de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,69	100,02	Romboédrico -centrada	5,420	--	--

En la parte superior derecha de esta micrografía se muestra la correspondiente transformada de Fourier del modelo de difracción de electrones para una nano partícula del material ORIMATITA® LIX, que contribuye a describir la morfología del mineral de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  componente principal del producto comercial ORIMATITA® LIX.

Otras estructuras asociadas a la forma hidratada del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se lograron apreciar por TEM y son presentadas en el apéndice B4 de este trabajo.

#### 4.3.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO COMERCIAL INTOIL® SOBRE EL MATERIAL ORIMATITA® LIX.

##### 4.3.1.- Estudio cinético de adsorción.

En la Figura 36 se presentan las isothermas del estudio cinético de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX. Cada una de estas isothermas se construyo en base a la interpretación de los resultados obtenidos por determinación de carbón total y el área superficial específica obtenida por BET para el material ORIMATITA® LIX (Tabla 21).

**Tabla 21.** Datos extraídos de la determinación de carbón total para la construcción de la isoterma adsorción en función del tiempo.

Estudio de adsorción	%C de la muestra	%C del polímero en la muestra	polímero adherido (mg)	mg de SBR/m <sup>2</sup> de ORIMATITA® LIX	%R
INTOIL	0,36	0,27	6,83	0,57	95,1
®/ORIMATITA®	0,41	0,32	7,87	0,66	94,9
LIX/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,43	0,34	8,49	0,71	92,7
INTOIL	0,61	0,52	12,91	1,08	99,1
®/ORIMATITA®	0,70	0,61	15,17	1,27	99,7
LIX/C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,90	0,81	20,21	1,69	99,4
INTOIL	0,17	0,08	1,88	0,16	71,0
®/ORIMATITA®	0,17	0,08	1,96	0,16	90,6
LIX/C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,26	0,17	4,12	0,34	94,8

\*Los datos resaltados en rojo corresponden a un tiempo máximo de 1440 min.

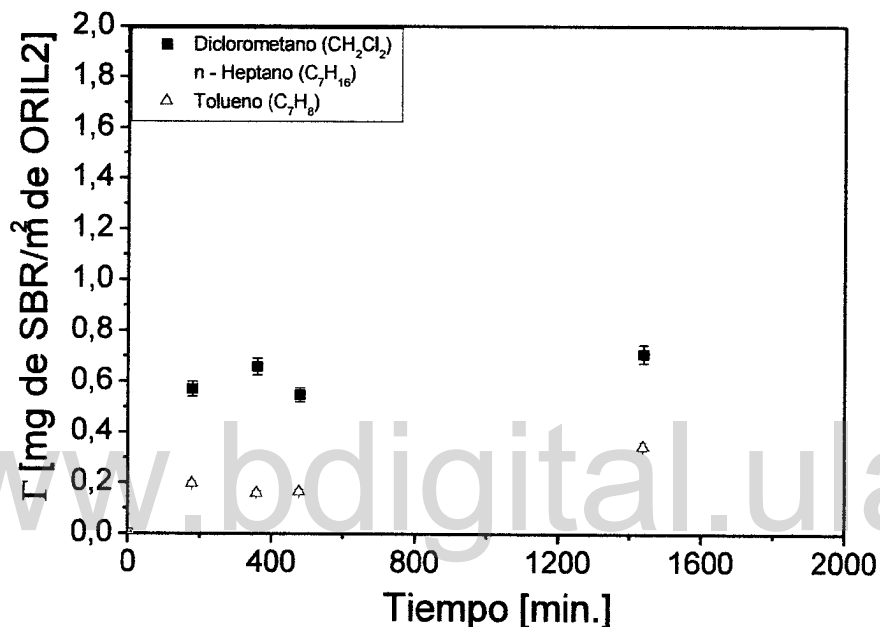
El porcentaje de carbono asociado al polímero se determinó sustrayendo del porcentaje total de la muestra, la cantidad de carbono asociado al material ORIMATITA® LIX, mientras que, la masa de polímero asociada a la adsorción se determino a través de la ecuación 8.

$$\%C = \frac{\text{masa de carbón del polímero}}{\text{masa total del polímero}} \times 100 \quad \text{Ec. 16}$$

Donde la masa de carbono del polímero se determinó a partir de la pendiente de la curva: %C vs. 1/masa total del polímero (ver apéndice B5).

En el gráfico de la Figura 36 se puede apreciar como se genera un incremento de la masa de polímero en el material ORIMATITA® LIX una vez que el tiempo de contacto entre la solución polimérica y el material aumentan ( $\delta\Gamma/\delta t$ ). Una extrapolación del comportamiento de  $\Gamma$  para pequeños intervalos de tiempo ( $t < 200$  min.), hace presumir una alta afinidad de la superficie por el material polimérico. A medida que se prolonga el tiempo de contacto a 960 min., se genera un ligero incremento en la masa de polímero sobre la superficie del material, que se mantiene

constante hasta un valor de  $t_{\max} = 1440$  min. Este valor de  $t_{\max}$  fue tomado como el tiempo necesario para la saturación de la superficie en cada uno de los ensayos realizados en este trabajo.



**Figura 36.** Estudio cinético de adsorción del copolímero comercial INTOIL<sup>®</sup> sobre el material ORIMATITA<sup>®</sup> LIX.

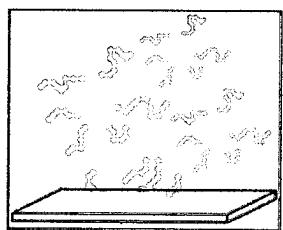
Este tipo de comportamiento es fácil de visualizar si consideramos que el gradiente de difusión para soluciones de polímero de alto peso molecular es muy pequeño, principalmente por la dificultad que presentan las cadenas de polímero para difundir del seno de la solución a la superficie del material, generando con ello una disminución del tiempo necesario para el proceso de adsorción. Aun considerando que para cada uno de estos ensayos se mantuvo la mezcla en agitación constante, para facilitar el proceso de difusión de la macromolécula a la superficie del material, existe la probabilidad de generar cierta turbulencia en el seno de la solución que



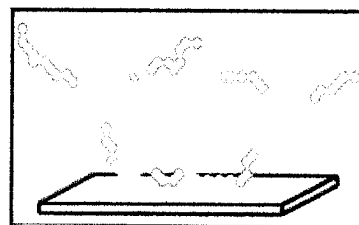
ocasiona choques o puntos de contactos infructuosos de los segmentos de la cadena con sitios en la superficie del material, que limiten el proceso de adsorción en intervalos de tiempos cortos. Por esta razón se genera un ligero incremento en la masa del polímero sobre el material ORIMATITA® LIX a intervalos de  $t > 600$  min.

En la parte inicial del gráfico de la figura 36, se observan ligeras fluctuaciones asociadas posiblemente al tiempo de relajación necesario para alcanzar la configuración de equilibrio en la superficie del material por parte de las cadenas de polímeros de alto peso molecular (INTOIL®  $\overline{M}_w = 4990 \pm 348 \times 10^3$  g/mol), que tiende a incrementarse considerablemente con relación a las de bajo peso molecular [42], ocasionando la disparidad en la cuantificación del polímero sobre la superficie del material.

La selectividad por parte del solvente hacia favorecer la disolución de los diferentes segmentos (A=estireno y B=butadieno) de la cadena [32], ocasiona variaciones significativas en la cantidad de polímero total sobre la superficie del material ORIMATITA® LIX. Bajo condiciones de selectividad o mal solvente, los segmentos de la cadena no afines a las moléculas de solvente tenderán a migrar a la superficie del material, ocupando con un mayor número de cadenas la superficie del adsorbente (Figura 37).



**SOLVENTE SELECTIVO**



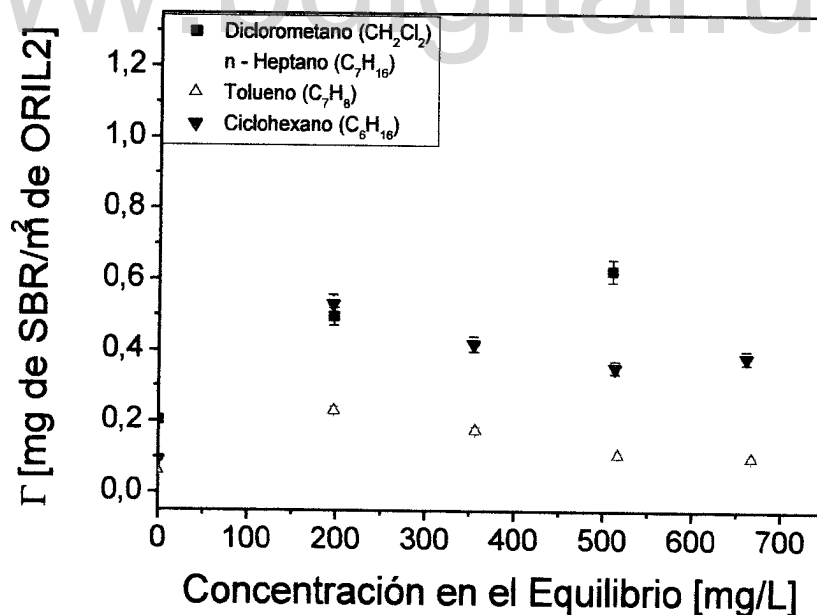
**SOLVENTE NO SELECTIVO**

**Figura 37.** Ilustración del efecto de la selectividad o no del solvente durante el proceso de adsorción.

Soluciones del copolímero comercial INTOIL® en *n*-heptano ilustran este fenómeno de selectividad por parte del solvente, que favorece principalmente la disolución de segmentos de cadena de origen alifático, exigiendo de esta manera la migración de los segmentos aromáticos a la superficie del material.

#### 4.3.2.- Isotermas de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en diferentes solventes orgánicos.

En el gráfico de la Figura 38 se presenta el estudio de adsorción realizado sobre el material ORIMATITA® LIX para diferentes disoluciones del copolímero comercial INTOIL®. La tendencia de cada una de estas isotermas discrepa de los modelos planteados por Freundlich y Lagmuir [36], al presentar una forma que no se ajusta correctamente a estos modelos (Figura 1).

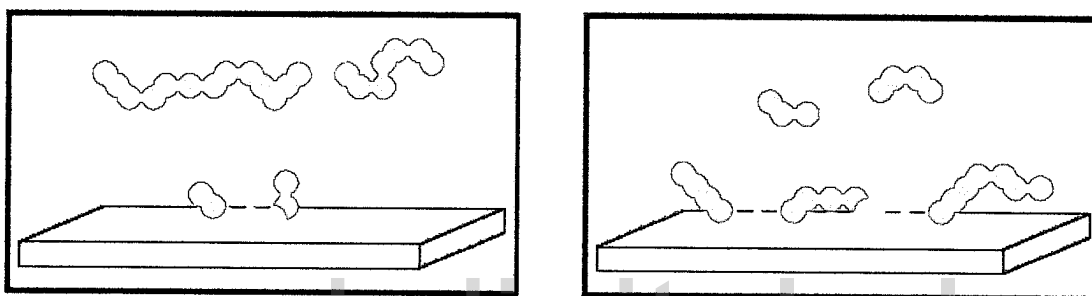


**Figura 38.** Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX en diferentes solventes orgánicos.

Estudios realizados por Fleer *et al.* [32] acerca del efecto de la polidispersidad en pruebas realizadas a disoluciones de poliestireno en ciclohexano sobre superficies de gel de sílice, propone isotermas muy similares a las que se muestran en este trabajo. La explicación para este tipo de *pseudo* isotermas, corresponde a una adsorción preferencial de las cadenas de bajo peso molecular, que tiende a verse favorecida en regímenes de baja concentración. En base a esta afirmación y, tomando en cuenta el tratamiento previo que se le suministró a cada una de estas disoluciones, es factible inferir que la caída que se aprecia en las pseudo isotermas del gráfico de la figura 28 (para el estudio de adsorción en ciclohexano y tolueno), se deba principalmente a este fenómeno de adsorción de cadenas de bajo peso molecular, que ocasiona un comportamiento similar al mostrado por Fleer *et al.*

Estudios estadísticos por DLS para disoluciones de este copolímero comercial en ciclohexano y tolueno, muestran que la distribución de tamaño de cadena en disoluciones de ciclohexano corresponden a valores de  $R_H < 50$  nm (ver apéndice A6), mientras que, en el caso de disoluciones preparadas en tolueno la distribución es más amplia y los efectos asociados a la polidispersidad de la mezcla tienden hacerse presente. Sin embargo, estudios de adsorción realizados para copolímeros polidispersos, sugieren un comportamiento regido esencialmente por la composición de las unidades afines a la superficie del material en la estructura principal de la cadena, es decir, en el caso de los copolímeros predomina la composición de los comonomeros afines a la superficie en la estructura principal del polímero antes que una adsorción selectiva con relación a la longitud de la cadena. Es por ello que Barrios *et al.* [15] en sus estudios de adsorción para el copolímero SBR sobre superficie de gel de sílice, plantean un incremento de  $\Gamma$  a medida que aumenta la relación del comonomero a fin (estireno) a la superficie del adsorbente.

En el caso del copolímero comercial INTOIL® las variaciones en la composición del copolímero viene dadas por las diferentes distribuciones de cadenas presentes en la mezcla, y la relación en la cual se encuentren distribuidos estos segmentos a fines a la superficie a lo largo de la estructura del copolímero en las diferentes distribuciones, favorecerá la adsorción de cadenas de alto o bajo peso molecular (Figura 39).



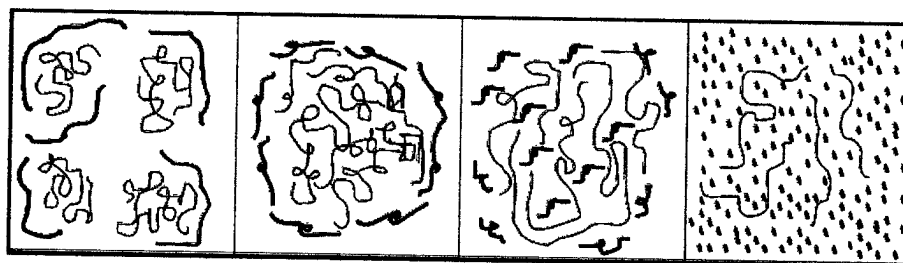
**Figura 39.** Proceso de adsorción selectiva en función de las unidades a fin a la superficie del adsorbente (*gris claro*= unidades que prefieren interactuar con la superficie; *gris oscuro*=unidades que no prefieren interactuar con la superficie).

El distanciamiento de cada una de las *pseudo* isotermas, es atribuido a los efectos por parte del disolvente que, bajo condiciones de  $A_2 > 0$  para el copolímero comercial INTOIL®, se genera un valor máximo de  $R_H$  indicativo de un incremento del volumen hidrodinámico de la cadena en disolución. Este tipo de variaciones en  $R_H$  sugiere que en aquellos casos donde la relación del comonomero afín a la superficie del adsorbente sea mayor, en comparación a las unidades que presentan una menor preferencia a interactuar con la superficie del adsorbente y corresponda a cadenas de alto peso molecular, el impedimento estérico por parte de la macromolécula hacia la inserción de nuevas unidades a la superficie del adsorbente generará un decrecimiento en la masa de polímero, tal y como se observa en las *pseudo* isotermas de adsorción de soluciones del copolímero comercial INTOIL® en tolueno.

En el caso de la adsorción de soluciones del copolímero INTOIL® en ciclohexano, la selectividad por parte del solvente hacia la dispersión e hinchamiento de distribuciones de cadena de bajo peso molecular (Ver apéndice A6), favorece el ordenamiento de un mayor número de unidades en la superficie del adsorbente generando el incremento de la masa de polímero asociada al fenómeno de adsorción.

Los estudios realizados en  $C_7H_{16}$  y  $CH_2Cl_2$  guardan un ligero compromiso con relación al tamaño de las moléculas de solvente, debido a que moléculas de  $CH_2Cl_2$ , con un tamaño evidentemente inferior a las de  $C_7H_{16}$ , logra irrumpir en aquellos sitios de difícil acceso para moléculas de  $C_7H_{16}$ , generando variaciones considerables en la micro-estructura del polímero que afectan significativamente el estudio de adsorción.

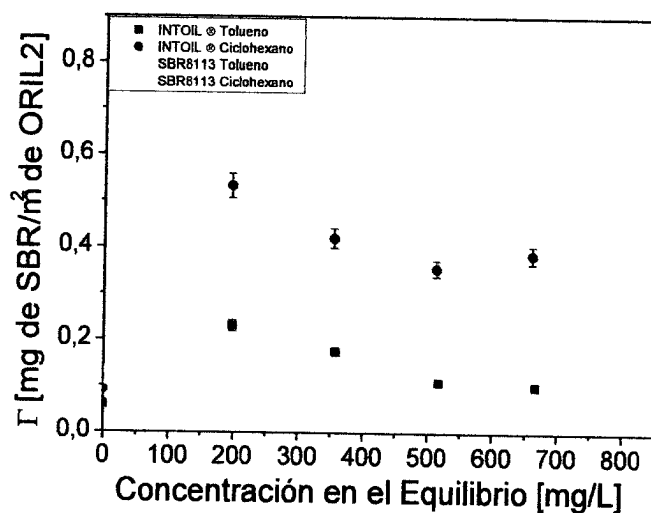
En la Figura 40 se ilustra este fenómeno estudiado por Li *et al* [43], donde se corroboran el decrecimiento en la calidad del solvente a medida que incrementa el tamaño de la molécula generando, en el caso particular del estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL®, una cantidad de masa de polímero mayor en el solvente de mayor tamaño molecular ( $C_7H_{16}$ ), en comparaciones a las realizadas en  $CH_2Cl_2$ , donde la cantidad de masa de polímero asociada al proceso de adsorción fue menor.



**Figura 40.** Efectos micro estructurales en las interacciones intracadena en función del tamaño de la molécula de solvente (—) cadena de polímero, (---) solvente.

Debido a algunos inconvenientes asociados principalmente a la presentación del copolímero comercial INTOIL®, que ocasionan cierta inquietud con relación a la calidad de la dispersión e hinchamiento del polímero en disolución, se recurrió al estudio comparativo y de adsorción del copolímero comercial SBR8113 sobre el material ORIMATITA® LIX. Este polímero fue suministrado por la empresa *International Specialty Products (ISP)*, bajo una presentación comercial diferente al copolímero INTOIL®, que suele denominarse “bala” (corresponde a un aglomerado del polímero en forma de panela). Algunas de las especificaciones son mostradas en el apéndice A8 de este trabajo.

Los resultados de adsorción obtenidos para esta nueva presentación del copolímero SBR son mostradas a continuación en el gráfico de la Figura 41, donde nuevamente se pone de manifiesto un mayor valor de  $\Gamma$  (mg de polímero/m<sup>2</sup> de adsorbente) para soluciones del copolímero SBR8113 en ciclohexano, en comparación a disoluciones preparadas en tolueno.



**Figura 41.** Estudios comparativo y de adsorción del copolímero comercial SBR8113 sobre el material ORIMATITA® LIX.

Estos resultados confirman los estudios realizados por DLS donde, disoluciones del copolímero SBR en ciclohexano, tiende a favorecer la dispersión e hinchamiento de las distribuciones de cadena de bajo peso molecular, generando un mayor número de cadenas por metro cuadrado del adsorbente en comparación a disoluciones preparadas en tolueno. No obstante, al realizar la comparación de estos resultados con los obtenidos para el copolímero comercial INTOIL®, vemos un distanciamiento de las *pseudo* isothermas para un mismo solvente que, de acuerdo a estudios realizados por Somasundaran *et al.*, corresponden a la adsorción de cadenas de alto peso molecular. Esta interpretación de las *pseudo* isothermas del gráfico de la figura 41, tendría validez si consideramos que el proceso de difusión de las cadenas de alto peso molecular en disoluciones de polímero de bajo peso molecular (soluciones de SBR8113) se favorecen en comparación a disoluciones de alto peso molecular soluciones de INTOIL®.

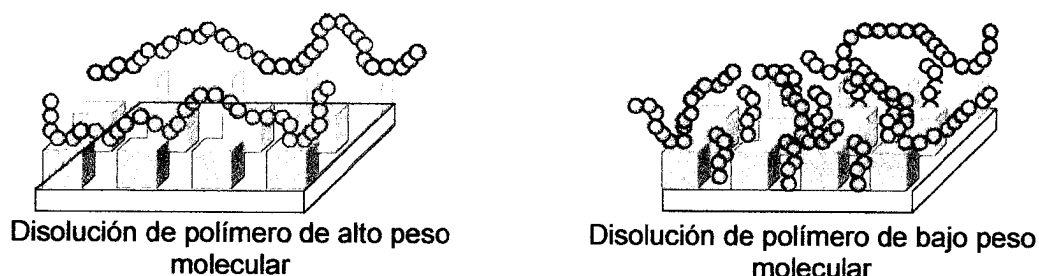
Las interpretaciones esgrimidas hasta ahora para la descripción de las *pseudo* isothermas de las figuras 38 y 41, se plantean sobre la base de la disolución del polímero, sin considerar aun los efectos provocados por la morfología del adsorbente, que de acuerdo a los estudios realizados por Somasundaran *et al.*, indican ciertas derivaciones asociados a la porosidad del material, que generan efectos contrarios a los obtenidos para la adsorción de disoluciones del polímero de diferente peso molecular sobre superficies no porosas. En base a esta visión general y considerando que el adsorbente ORIMATITA® LIX proviene de un proceso de molienda o cizallamiento mecánico, donde posiblemente se genere la salida abrupta del agua en la estructura del cristal de FeOOH, por el efecto del calor generado durante el cizallamiento, que ocasiona la transformación de un porcentaje considerable de FeOOH a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, causando la mesoporosidad del material (diámetro de poro entre 2 a 50 nm), tal y como se observó en algunas imágenes obtenidas por TEM para el material ORIMATITA® (Figura 42) [44].



**Figura 42.** Estudio por TEM indica mediante la nano partícula del producto ORIMATITA® en el recuadro la transformación de  $\text{FeOOH}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a través de una reacción topotáctica.

Existe entonces la probabilidad del decrecimiento de las isothermas obtenidas para disoluciones del copolímero comercial INTOIL® en comparación a las obtenidas para el copolímero SBR8113 bajo las mismas condiciones del disolvente, correspondiente al efecto por parte del adsorbente, sumándose a los efectos discutidos anteriormente para disoluciones del copolímero de alto y bajo peso molecular sobre la superficie del adsorbente (Figura 43). No obstante, en disoluciones de polímero de bajo peso molecular el número de cadenas en la superficie del adsorbente aumenta una vez que los posibles efectos estérico disminuyen.





**Figura 43.** Efecto del tamaño de la cadena durante el proceso de adsorción en superficies de materiales poroso.

Con la finalidad de visualizar el mecanismo de adherencia a la superficie del material ORIMATITA® LIX, se realizaron pruebas de adsorción de disoluciones de poliestireno en tolueno bajo diferentes concentraciones sobre el material ORIMATITA® LIX. Los resultados que se presentan a continuación en la Tabla 22 indican un incremento en el porcentaje de carbono total de la muestra con relación al adsorbente puro, asociado a la adherencia de este polímero a la superficie del material que sugiere la interacción de estos grupos (con una basicidad de Lewis mucho mayor en comparación a las unidades del comonomero butadieno), con sitios ácidos aleatoriamente distribuidos en la superficie del adsorbente [3; 45; 46].

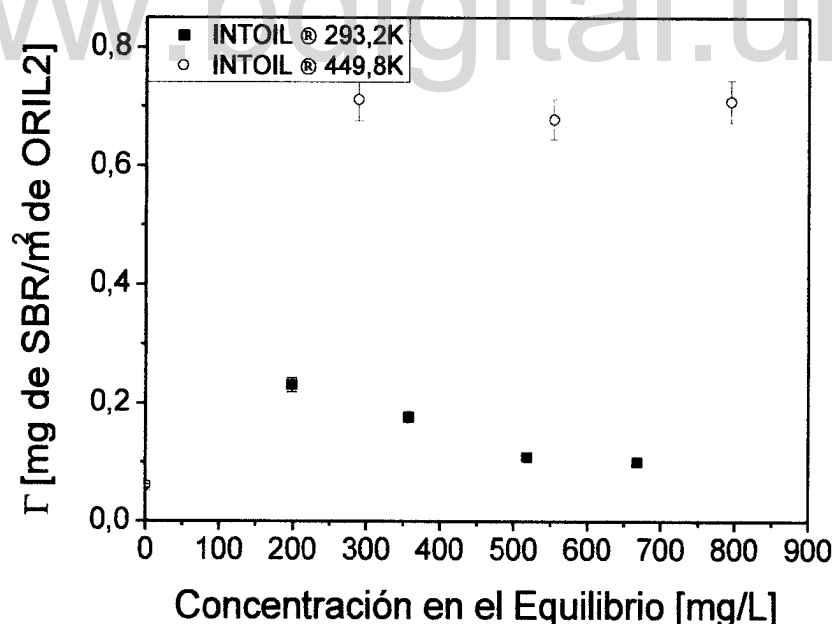
**Tabla 22.** Estudio de adsorción de patrones de poliestireno con  $\overline{M}_w = 470 \times 10^3$  y  $1130 \times 10^3$  g/mol sobre el material ORIMATITA® LIX.

Estudio de adsorción	Concentración de la solución (mg/L)	%C de la muestra	%C del polímero en la muestra	%R
ORIMATITA ® LIX	---	$0,08 \pm 0,02$	---	---
PE470/ORIMATITA ® LIX/C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	160	0,16	0,08	94,5
	240	0,14	0,06	88,3
	800	0,14	0,06	94,2
PE1130/ORIMATITA ® LIX/C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	240	0,08	---	90,1
	400	0,10	0,02	84,1
	800	0,13	0,05	92,8

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

#### 4.3.3.- Efecto de la temperatura en el estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX.

Considerando que la aplicación de estos aditivos en fluidos de perforación, implican diferentes condiciones de temperatura, volumen y presión. Es conveniente evaluar el comportamiento del fenómeno de adsorción bajo condiciones de fondo de pozo. Por esta razón, se realizaron estudios de adsorción de disoluciones del copolímero comercial INTOIL® en tolueno sobre el material ORIMATITA® LIX bajo condiciones de temperatura de 422,0 y 449,8 K (148,9 y 176,7 °C). Sometiendo al proceso de adsorción bajo estas condiciones de temperatura, acorde a las empleadas comúnmente por la industria durante la evaluación de este tipo de fluidos y seleccionando al tolueno como el solvente más adecuado, principalmente por su facilidad para la dispersión e hinchamiento del polímero en disolución.



**Figura 44.** Estudio de adsorción del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX bajo condiciones de temperatura de 449,8 K (350 °F).

Los resultados del gráfico de la Figura 44 indican un efecto por parte de la temperatura al proceso de adsorción que favorece, bajo condiciones de alta temperatura 449,8 K (176,7 °C), la adsorción de disoluciones del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX, en comparación a estudios realizados a 293,2 K (20,0 °C).

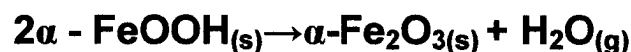
Este tipo de comportamiento es descrito por Hernández *et al.* [42] a través de simulaciones realizadas por el método *Monte Carlo* para disoluciones poliméricas en régimen semi – diluido de diferente composición (mezcla polidispersa), en un rango de temperatura de 300 – 450 K y próximo a la superficie de un material sólido. Los resultados obtenidos por simulación dinámica sugieren un incremento del radio cuadrático medio  $\langle r^2 \rangle$  y la disminución del coeficiente de difusión, a medida que incrementa la temperatura, viéndose favorecido el alargamiento de la cadena en dirección a la superficie del material sólido. La comparación de estos resultados con los obtenidos en este trabajo, sugieren que en el caso de la adsorción de disoluciones del copolímero comercial INTOIL® sobre el material ORIMATITA® LIX, los efectos asociados a la temperatura del medio favorecen la interacción de los segmentos de la cadena de alto peso molecular con moléculas de solvente que ocasiona la óptima dispersión e hinchamiento de esta distribución de alto peso molecular, en comparación a las que se lograrían bajo condiciones de temperatura del laboratorio, favoreciendo la adsorción preferencial de cadenas de alto peso molecular bajo condiciones de 449,8 K (176,7 °C).

Estudios realizados bajo condiciones de 422, 0 K (148,9 °C) no presentaron efectos tan marcados como los obtenidos para este copolímero comercial en condiciones de 449,8 K (176,7°C). Además, de verse favorecido bajo estas condiciones un mayor número de grados de libertad para diferentes conformaciones de la macromolécula en disolución, que contribuyan aun más al ordenamiento del polímero en la superficie

del adsorbente en comparación a estudios realizados bajo condiciones de temperatura del cuarto de laboratorio.

#### 4.4.- ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO COMERCIAL SBR8113® SOBRE OXIDO DE HIERRO FERRICO DE ORIGEN SINTETICO.

Debido a que el componente mayoritario en el producto comercial ORIMATITA® corresponde al óxido de hierro férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y en años recientes diferentes autores han considerado el estudio de deshidratación de Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) para la obtención del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mediante la siguientes reacción química [40]:

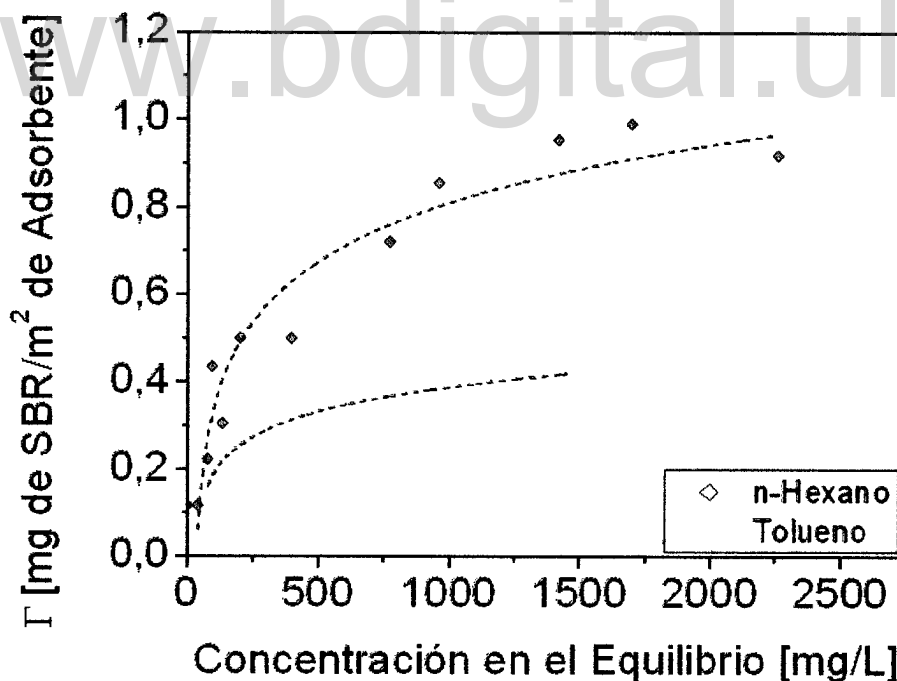


Se procedió a realizar la transformación de aquellas fracciones del cristal de  $\text{FeOOH}$  presente en el producto comercial ORIMATITA® LIX. Al someter este material a una rampa de calentamiento progresivo de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , bajo condiciones de temperatura de  $450 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  por espacio de 1440 min. (24 hrs). De esta manera se garantiza la mayor transformación del  $\text{FeOOH}$  presente en el producto comercial ORIMATITA® LIX, tal y como lo sugiere Gonzales et al. [44] en sus trabajos desarrollados para la transformación mecánico-química del  $\text{FeOOH}$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (los resultados de caracterización para este  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de origen sintético se presentan en el apéndice C1 de este trabajo).

Los resultados del estudio de adsorción para este copolímero comercial (SBR8113) sobre el adsorbente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintético, se presenta a continuación en el gráfico de la Figura 45, en donde se evaluó además, el efecto asociado a la dispersión e hinchamiento de este copolímero comercial en disolventes orgánicos. Estos resultados indican un ajuste significativo a los modelos planteados por Lagmuir y

Freundlich para describir este tipo de fenómenos (ver resultados en el apéndice C2 de este trabajo), en comparación a estudios realizados para el copolímero comercial INTOIL® sobre el adsorbente ORIMATITA® LIX. (Figura 38) y para el copolímero SBR8113 sobre el producto comercial ORIMATITA® LIX (Figura 41).

Mediante estos estudios de adsorción se logró demostrar los posibles efectos asociados a la óptima dispersión e hinchamiento del copolímero en disolución que, logran minimizarse al trabajar con disoluciones del copolímero SBR8113. Además, mediante la transformación térmica de aquellas fracciones de FeOOH presentes en el producto comercial ORIMATITA® LIX, se alcanzó a homogeneizar la calidad de los diferentes sitios activos presentes en el adsorbente, minimizando de esta manera la contaminación por otras especies en el adsorbente.



**Figura 45.** Isotermas para el estudio de adsorción del copolímero comercial SBR8113 sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenido de la calcinación del material ORIMATITA® LIX.

Finalmente, a partir de la interpretación de estos resultados podemos inferir que, sobre el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , componente mayoritario del producto comercial ORIMATITA®, ocurre la adsorción del copolímero SBR (INTOIL® y SBR8113), donde un posible mecanismo de interacción, plantea la deslocalización de los electrones- $\pi$  presentes en el anillo aromático del comonomero estireno del SBR, por efecto de los átomos de hierro(III) terminales en la superficie del cristal hematita [47]. Esto se manifiesta a través de la adsorción del copolímero SBR8113 sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintético y de diferentes disoluciones de poliestireno en tolueno sobre el material ORIMATITA® LIX.

Sin embargo, la presencia de otras especies en la composición del adsorbente ORIMATITA® LIX, genera una superficie irregular [47] que podría involucrar un mecanismo concertado, entre sitios disponibles en la superficie del adsorbente y aquellas configuraciones favorables en el copolímero que contribuyan a una interacción óptima de los anillos aromáticos (base de Lewis), con sitios de acidez Lewis [3, 48] en la superficie del material. En el caso particular del copolímero comercial INTOIL®, la complejidad en la estructura del copolímero (Ver Figura 19), así como la calidad en la dispersión e hinchamiento de la macromolécula en disolución, dificultan la óptima interacción de los anillos aromáticos distribuidos a lo largo de la cadena del copolímero, con aquellos sitios de acidez Lewis distribuidos aleatoriamente a lo largo de la superficie del material (ORIMATITA® LIX) ocasionando, bajo condiciones de temperatura del laboratorio, una mínima adsorción en comparación a estudios realizados bajo condiciones de alta temperatura (176,7 °C). Sin embargo, trabajando disoluciones del copolímero SBR8113 de menor peso molecular, en comparación al copolímero comercial INTOIL®, bajo condiciones de "buen solvente" ( $A_2 > 0$ ), en regímenes de baja concentración, es posible ajustar significativamente estos resultados a los modelos planteados por Langmuir y Freundlich (Apéndice C1). Evidenciándose que, en el caso del estudio de adsorción INTOIL/ORIMATITA®, existen posibles efectos atribuidos a la impurezas en el

adsorbente (presencia de FeOOH en el producto comercial ORIMATITA® LIX), así como, la dependencia en la calidad de la dispersión e hinchamiento del copolímero en disolución, que generan la desviación de estos resultados con relación a los modelos planteados para describir este tipo de fenómenos.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

www.bdigital.ula.ve

CABITULO V  
CONCLUSIONES



- El estudio de adsorción para diferentes presentaciones del copolímero comercial SBR, sintetizado vía emulsión y suministrado por la casa comercial *Specialty Products* (ISP), se llevó a cabo en diferentes solventes orgánicos sobre el producto comercial ORIMATITA®. Los resultados del estudio de adsorción, sugieren un efecto durante la disolución del polímero comercial INTOIL® que altera significativamente el fenómeno de adsorción, en comparación a otras versiones de este copolímero comercial (SBR8113) donde, un ligero decrecimiento en la distribución de peso molecular, así como, la presentación comercial de este copolímero SBR8113, favorecen considerablemente la dispersión e hinchamiento de la macromolécula en disolución, mejorando significativamente los resultados durante el proceso de adsorción.
- La interferencia de otras especies en el adsorbente ORIMATITA®, ocasionaron alteraciones durante el estudio de adsorción, que se pusieron de manifiesto al realizar estudios de adsorción del copolímero SBR8113 sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenido a partir del tratamiento térmico del producto comercial "ORIMATITA® lixiviado", que provocó la transformación total de aquellas fracciones de FeOOH aun presentes en este material. De esta manera, se determinó, con la ayuda de los modelos planteados por Lagmuir y Freundlich, la adsorción del copolímero SBR al mineral Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la salvedad de que las constantes de afinidad de Lagmuir (**b = K**) para ambas condiciones de disolventes orgánicos (n-Hexano  $\chi=0,66$ ; Tolueno  $\chi=0,31$ ) fueron muy bajas.
- Los valores de  $\Gamma_{ads}^{max}$  (mg de polímero/m<sup>2</sup> del adsorbente) obtenidos, se encuentran en función del área superficial específica conseguida a través la técnica BET. Sin embargo, la caracterización del adsorbente sugiere la mesoporosidad del material (diámetro de poro entre 2 a 50 nm) que, al ser

comparado con los valores de  $R_H$  para este copolímero comercial, se observa que el tamaño de poro es mucho menor a las dimensiones que presenta la macromolécula en disolución (bajo condiciones de buen solvente). Es por tal razón que, los valores de  $\Gamma$  presentados en este trabajo podrían incrementarse considerablemente al asumir la esfericidad de la partícula del adsorbente, realizando mediciones a través de la ecuación de Stokes – Einstein, mediante estudios de DLS, donde el área de la partícula generada sería menor en comparación a la ya obtenida mediante la técnica BET y correspondería al “área efectiva” del adsorbente vista por la macromolécula en disolución.

- Bajo diferentes condiciones de calidad del disolvente para la disolución del copolímero SBR; tales como: *n*-hexano ( $\chi=0,66$ ), *n*-heptano ( $\chi=0,59$ ), diclorometano ( $\chi=0,47$ ), ciclohexano ( $\chi= 0,48$ ) y tolueno ( $\chi=0,31$ ), se obtuvieron diferentes valores de  $\Gamma_{ads}^{max}$  (mg de polímero/m<sup>2</sup> del adsorbente), que fueron incrementando a medida que decrece la calidad del disolvente para el copolímero SBR en disolución.
- Estudios de adsorción realizados para disoluciones del copolímero comercial INTOIL® sobre el adsorbente ORIMATITA®, bajo condiciones de 449,8 K (176,7 °C) y 6,8 atm (100 psi), empleando tolueno como disolvente, demostraron un incremento en los valores de  $\Gamma$  con relación a otros estudios realizados bajo condiciones de menor temperatura
- Estudios de adsorción realizados para disoluciones de poliestireno en tolueno, en regímenes de baja concentración sobre el producto comercial ORIMATITA®, demostraron la afinidad de este tipo de grupos funcionales por el adsorbente, sugiriendo de esta manera un posible mecanismo de interacción adsorbato/adsorbente a través, de la deslocalización de los electrones- $\pi$  del anillo aromático del comonomero estireno presentes tanto en

la estructura principal del copolímero SBR como en el homopolímero de poliestireno, por aquellos átomos de hierro terminales en la estructura cristalina del óxido de hierro.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)  
CREDITOS  
SUJECIONES Y RECOMENDACIONES

- Estudios de co – adsorción de surfactantes a la superficie del material ORIMATITA® podrían modificar la mojabilidad de la superficie [12], favoreciendo aun más la posible interacción del copolímero SBR con el adsorbente bajo diferentes condiciones de disolventes orgánicos.
- Con la finalidad de continuar la descripción del mecanismo de adsorción del copolímero SBR a la superficie del material ORIMATITA®, se plantea realizar el estudio de adsorción de poli(butadieno) en diferentes disolventes orgánicos sobre el adsorbente ORIMATITA®, complementándose de esta manera el estudios acerca de la afinidad de los diferentes grupos funcionales presentes en el copolímero SBR por la superficie del adsorbente.
- Estudios de adsorción del copolímero SBR sobre otros agentes densificantes tales como el BaSO<sub>4</sub> (Barita API), mostraron cierta afinidad de este copolímero por el adsorbente. La determinación del carácter ácido/base (Lewis) de la superficie del adsorbente mediante estudios de adsorción de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>, determinará si dicho fenómeno corresponde a un proceso de adsorción o deposición del polímero sobre el adsorbente.

## **REFERENCIAS**

1. Chibowski J, Patkowski E, Grzadka E. Adsorption of polyethyleneimine and polymethacrylic acid onto synthesized hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009; 329: 1 – 10.
2. Jones F, Farrow J, Bronswijk W. An Infrared Study of a Polyacrylate Flocculant Adsorbed on Hematite. *Langmuir*. 1998; 14: 6512-6517.
3. Joseph Y, Niklewski M, Ranke W, Weiss W, Woé R. Interaction of ethylbenzene and styrene with iron oxide model catalyst films at low coverages: A NEXAFS study *Physics Chemistry. Chemistry Physics*. 2000; 2: 5314 – 5319.
4. Tovar J, Zulay R, Freddy Q, Roberto G, Meléndez H, Arocha J, Bland R, Hebert M. ORIMATITA® An Improved Hematite for Drilling Fluids. *Society of Petroleum Engineers*. 1999; 53939: 21 – 23.
5. Salager, J.; ADSORCION MOJABILIDAD. Reporte final. Mérida (Venezuela): Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos (FIRP), Facultad de Ingeniería escuela de Ingeniería; (1998). Reporte N° S160.
6. S. Pavlidoua, C.; Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 2008; 33: 1119–1198.
7. Peng Liu.; Polymer modified clay minerals: A review. *Applied Clay Science*.
8. Stefano Elli, Giuseppina Raffaini, Fabio Ganazzoli, Edward G. Timoshenko, Yuri A. Kuznetsov Surface adsorption of comb polymers by Monte Carlo simulations. *Polymer* 2008; 49: 1716 – 724.
9. Geoghegan, Mark.; Krausch, G.; Wetting at polymer surfaces and interfaces. *Progress Polymer Science* 2003; 28: 261–302
10. Andrade, J; Hlady, V.; Wei, P.; Adsorption of complex proteins at interfaces. *Pure & Applied Chemistry*, 1992; 64: 1777-1781.
11. Parfitt, G.; Rochester, C.; Adsorption from solution at the solid/liquid interface. Londres (LONDON.) ACADEMIC PRESS INC.1983.

12. Somasundaran P, Krishnakumar S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid Interface Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1997; 123-124: 491-513.
13. Huang Lee, L.; Adhesion and adsorption of polymers. (Volume 12A y B) New York (NY): Plenum Press; 1980.
14. Yuri Lipatov, Valentine Chornaya, Tamara Todosijchuk, Galina Menzheres Energy of adsorption interaction and surface coverage from polymer of various molecular structures. Journal of Colloid and Interface Science 2006; 294: 273–280.
15. Barrios, A.; Paredes, E.; Studies of interaction in silica/styrene-butadiene copolymers. Journal Applied polymer Science 1982; 27: 4387 – 4398.
16. Barlow, C.; Jayasuriya, S.; Tan, S.; The World Rubber Industry. 1 Ed. (NY): Routledge; 1994.
17. Mark, J.; Erman, B.; Eirich, F.; The science and technology of rubber (Third edition) pag 387 – 416.
18. Sadakne, G.; White, J.; An experimental study of adsorption of polymers on activated carbon: butadiene-styrene polymers and poly(methyl methacrylate). Journal applied polymer science 1973;17: 453 – 469.
19. Kawaguchi, M.; Aoki, M.; Takahashi, A.; Adsorption of Styrene-Butadiene Copolymers on Silica Surface Macromolecules 1983; 16: 635-640.
20. Kumar, R.; THOMAS, S.; Interfacial adhesion in sisal . ber/SBR composites: an investigation by the restricted equilibrium swelling technique. Journal Adhesion Science Technology 2001;15: 633–652.
21. Castellano, M.; Falqui, L.; Costa, G.; Turturro, A.; Valenti, B.; Castello, G.; Investigation on elastomer–silica interactions by inverse gas chromatography and image analysis aided transmission electron microscopy. Journal Macromolecule Science.—Physic 2002; B41(3): 451–471.
22. Sadhu, S.; BHOWMICK, A.; Morphology study of rubber based nanocomposites by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. Journal of Materials Science 2005; 40: 1633 – 1642.

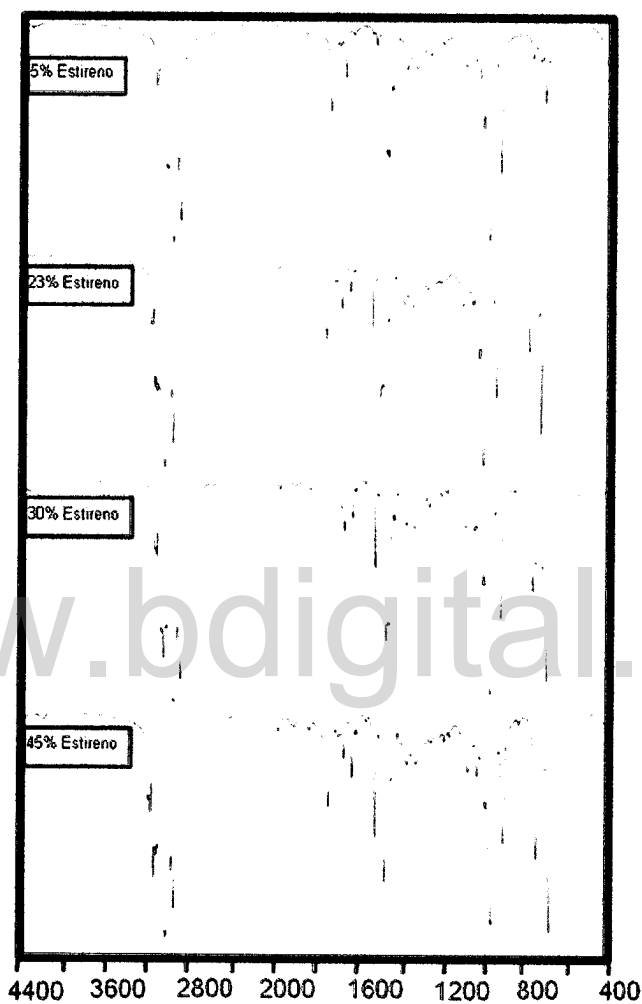
23. Rahiman, K.; Unnikrishnan, G.; Behaviour of Styrene Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends in the Presence of Chlorinated Hydrocarbons. *Journal of Polymer Research* 2006; 13: 297 - 314.
24. Zoromba, M.; Belal, A.; Preparation and Characterization of Some NR and SBR Formulations Containing Different Modified Kaolinite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2007; 46: 529–535.
25. Borowski, T.; Styrene–butadiene rubber electrolytes modified with MgCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, and active carbon. *Materials Letters* 2008;62: 1382–1384.
26. Liang, H.; Fukahori, Y.; Thomas, A.; Busfield, J.; Rubber abrasion at steady. state *Wear* 2009; 266: 288–296.
27. McGuire, Melanie.; Addai-Mensah, Jonas.; Bremmell, Kristen E.; Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006; 299: 547–555.
28. Luke, J.; Phillip, D.; Wilhelm, B.; An in Situ FTIR-ATR Study of Polyacrylate Adsorbed onto Hematite at High pH and High Ionic Strength. *Langmuir* 2004; 20: 4093-4100.
29. Comell, R.; Schwertmann, U.; Iron Oxide : structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2 Ed. New York (NY): WILEY – VCH GmbH & Co.; 2000.
35. Wilhelm, B.; Luke, J.; Phillip D.; In situ adsorption densities of polyacrylates on hematite nano-particle films as determined by ATR-FTIR spectroscopy *Vibrational Spectroscopy* 2006; 41: 176–181.
30. Joseph Y.; Niklewski, M.; Ranke, W.; Weiss, W.; Woé, R.; Interaction of ethylbenzene and styrene with iron oxide model catalyst films at low coverages : A NEXAFS study. *Physics Chemistry Chemistry Physics* 2000; 2: 5314 – 5319.
31. Armitstead A, Chujo Y, Corradini P, Fisher M, Goldbeck-Wood G, Guerra G. *Advances polymer science Macromolecules: Synthesis, Order and advanced properties*. Berlin Springer-Verlag.1992; 100: 357 – 400.
32. Fler G, Stuart M, Scheutjens J, Cosgrove T, Vicent B, *Polymers at interfaces* New York (NY) Chapman &Hall, 1998.



- 
33. Silverstein R, Webster F. Spectrometric identification of organic compounds. 6 Ed New York (NY): WILEY & Sons, Inc.; 1997.
34. Lissi E, Abuin E, Gargalio L, Radic D. MACROMOLÉCULAS EN SOLUCIÓN Santiago de Chile: PNED – UNESCO.; 1987.
35. Delgado G, Quiñones JM, CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CRISTALINOS MEDIANTE TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Una breve introducción general. Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X FONACYT.; 2004.
36. Sing K, Gregg S, Adsorption, surface area and porosity. 2 Ed New York (NY): ACADEMIC PRESS INC.; 1969.
37. Haines P, Reading M, Wilburn F, Dollimore D, Charsley E, Warrington S, Lever T, Brown J, Worland M, Block W, Thermal Methods of analysis principles, applications and problems. 1 Ed. New York (NY): Chapman & Hall.; 1995.
38. Nava D, Rajmankina T, Gonzfilez E, Boscan N, De La Cruz C. An infrared spectroscopic comparison of cis- and trans-CH=CH and vinyl CH=CH 2 group frequencies of some hexenes, heptenes, and stereospecific and non stereospecific polybutadienes Spectrochimica Acta Part A 1996; 52: 1201 – 1210.
39. Sato H, Ishikawa T, Takebayashi K, Tanaka Y, <sup>13</sup>C NMR Signal Assignment of Styrene/Butadiene Copolymer Macromolecules. 1989; 22: 1748 – 1753.
40. Weissenborn P, Dunn J, Warren L. Quantitative thermogravimetric analysis of hematite, goethite and kaolinite in western Australian iron ores Thermochemica Acta. 1994; 239: 147 – 156.
41. Fan H, Song B, Li Q. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite Materials Chemistry and Physics. 2006; 98: 148–153.
42. Hernandez C, Fichthornb K. Monte Carlo study of the static and dynamic behaviors of polymer chains near an adsorbent surface International Journal of Hydrogen Energy. 2001; 26: 1307–1313.
43. Li Y, Huang Q, Shi T, An L. How does solvent molecular size affect the microscopic structure in polymer solutions? The Journal of Chemical Physics. 2006; 125: 044902 – 1 / 044902- 6.

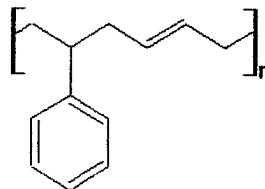
44. González G, Sagarzazu A, Villalba R, Study of the mechado chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. *Materials Research Bulletin* 2000; 35: 2295–2308.
45. Kawaguchi M, Hayakawa K, Takahashi A. Adsorption of Polystyrene onto a Metal Surface in Good Solvent Conditions *Macromolecules*. 1983; 16, 631-635.
46. Hanna K. Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; 309: 419 – 428.
47. Leeuw N, Cooper T. Surface simulation studies of the hydration of white rust  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , goethite  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  and hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007; 71: 1655 – 1673.
48. Ferretto L, Glisenti A. Study of the surface acidity of an hematite powder *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002; 187: 119 – 128.

www.bdigital.ula.ve

**APENDICE****A1**

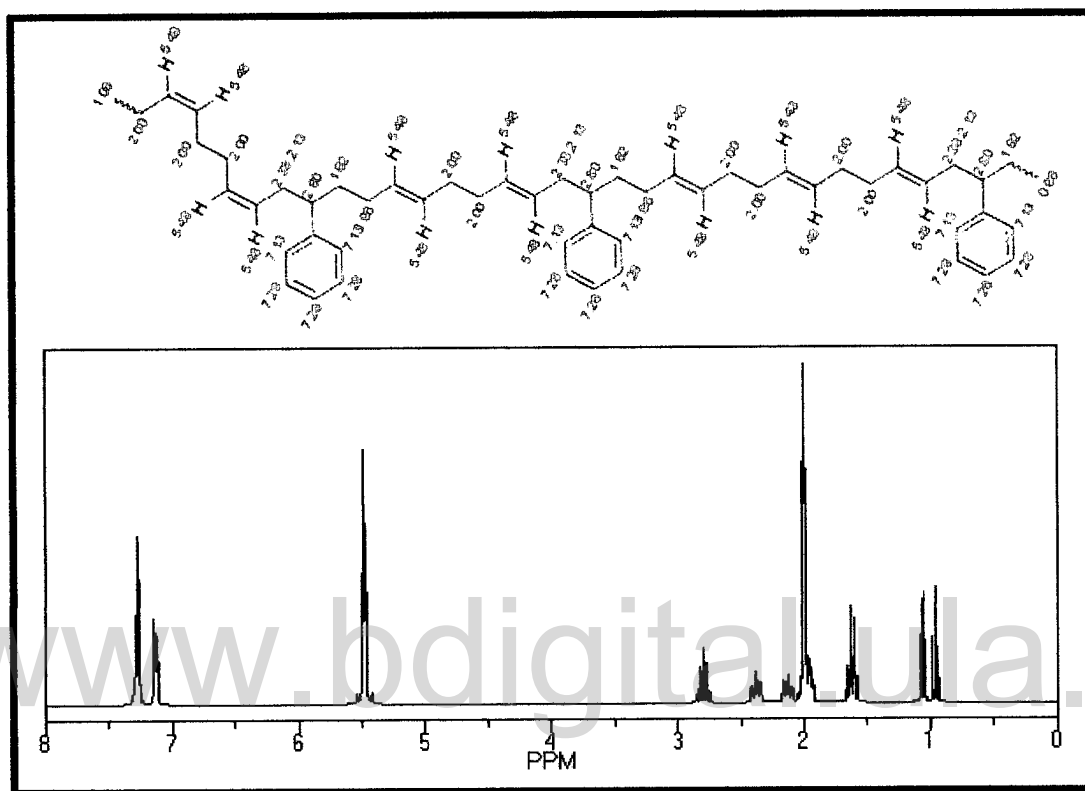
www.bdigital.ula.ve

Señal	cm <sup>-1</sup>	Asignación
1	3026 – 3004	=C-H (Aromatico)
2	2917 – 2846	C-H (Metileno)
3	1639	C=C (butadieno)
4	1493 – 1540	C=C (estireno)
5	1436	Vibr/Def C-H
6	1307	Def. en el plano (butadieno)
7	1075 – 1000	Def. en el plano (Estireno)



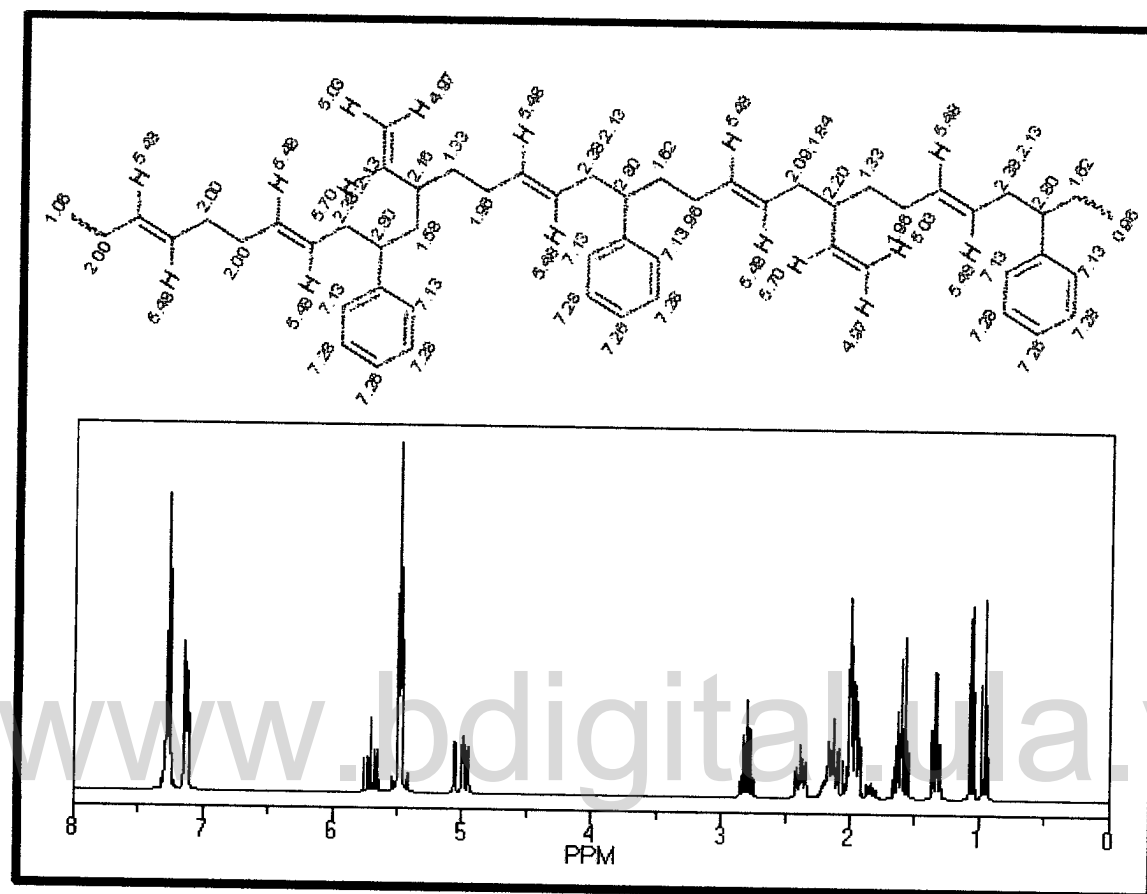
ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

A2



**Bandas del espectro de  $^1\text{H}$  – RMN para un oligomero al azar de comonomeros Estireno/Butadieno.**

Señal	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	multiplicidad
1	7,28	=C – H (Aromático)	Multiplete
2	7,13	=C – H (Aromático)	Multiplete
3	5,48	H – C=C – H (trans)	Multiplete
4	5,48	H – C=C – H (cis)	Multiplete
5	2,80	R <sub>3</sub> C – H (Estireno)	Multiplete
6	2,38	-CH <sub>2</sub> (β Estireno)	Multiplete
7	2,00	-CH <sub>2</sub> (1,4 – Butadieno)	Multiplete
8	1,62	-CH <sub>2</sub> (1,4 – Butadieno vecino al Estireno)	Multiplete
9	1,06	-CH <sub>3</sub> (terminal de cadena)	Multiplete

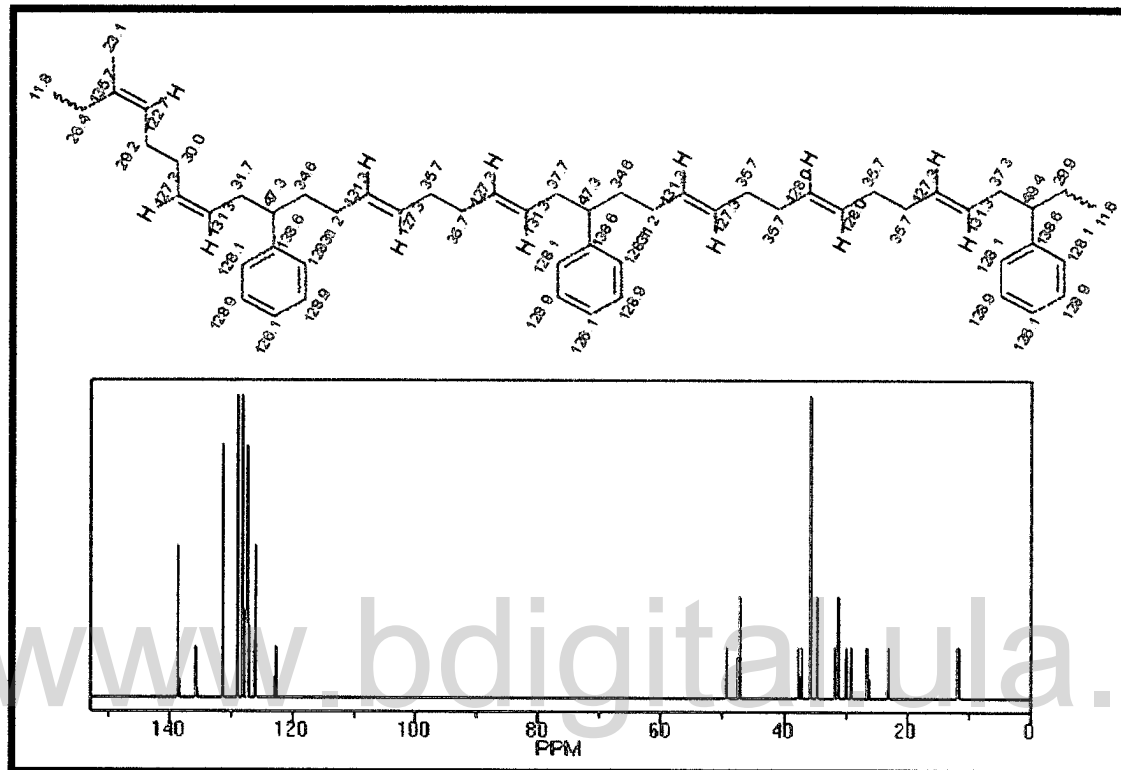


**Bandas del espectro de  $^1\text{H}$  - RMN para un oligomero al azar de comonómeros Estireno/Butadieno considerando la inserción de unidades 1,2 - butadieno.**

Señal	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	multiplicidad
1	7,28	=C - H (Aromático)	Multiplete
2	7,13	=C - H (Aromático)	Multiplete
3	5,70	$\text{R}_3\text{C} - \text{H}$ (Vinil)	Multiplete
4	5,48	$\text{H} - \text{C}=\text{C} - \text{H}$ (trans)	Multiplete
5	5,00	= $\text{CH}_2$ (Vinil)	Multiplete
6	2,80	$\text{R}_3\text{C} - \text{H}$ (Estireno)	Multiplete
7	2,38	$-\text{CH}_2$ ( $\beta$ Estireno)	Multiplete
8	2,16	$\text{R}_3\text{C} - \text{H}$ (1,2 - Butadieno)	Multiplete
9	2,13	$-\text{CH}_2$ (1,4 - Butadieno)	Multiplete
10	1,96	$-\text{CH}_2$ (1,4 - Butadieno vecino al Estireno)	Multiplete
11	0,96	$-\text{CH}_3$ (terminal de cadena)	Multiplete

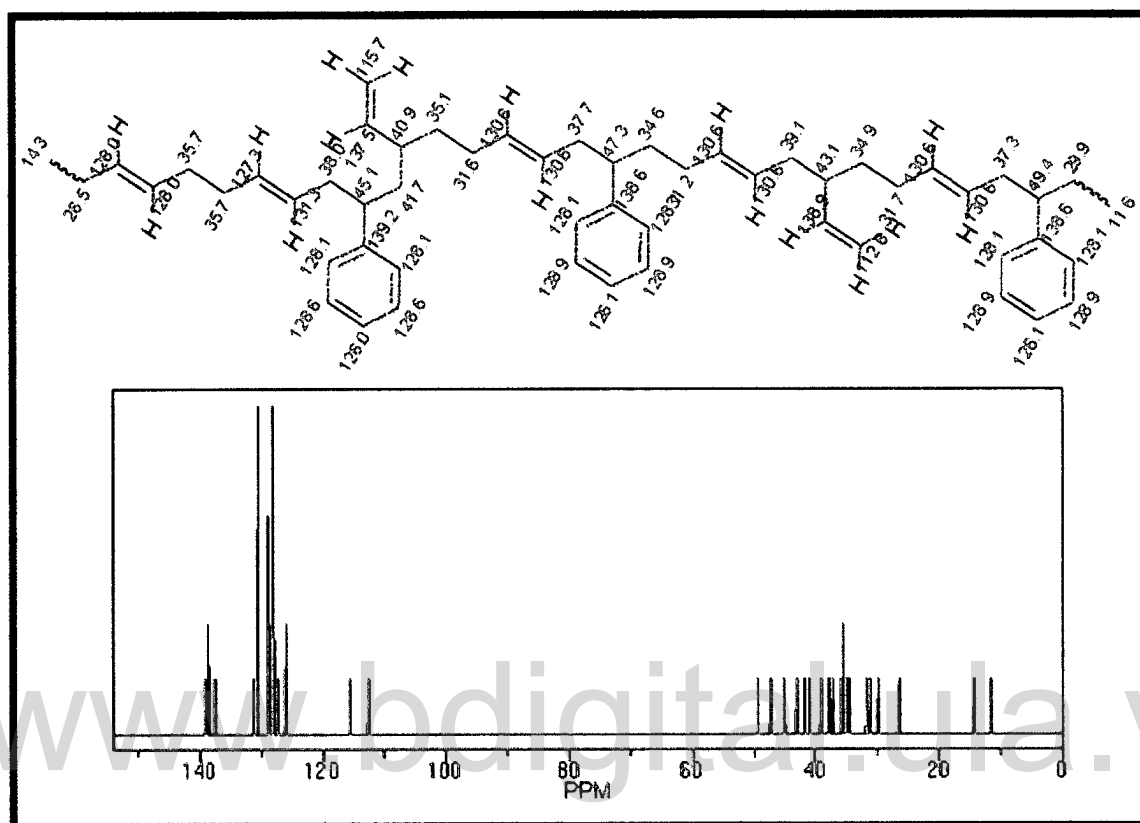
ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

A3



**Bandas del espectro de  $^{13}\text{C}$  – RMN para un oligomero al azar de comonómeros Estireno/Butadieno.**

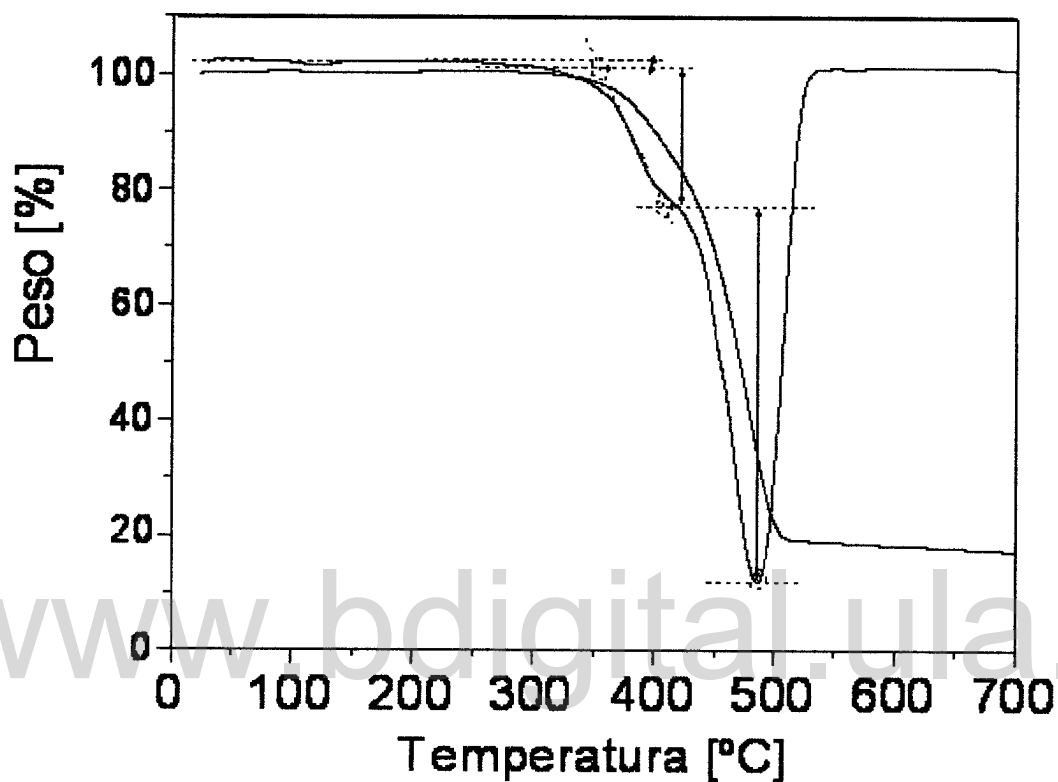
Señal	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	multiplicidad
1	138,6	$\text{R}_4\text{C}$ (Aromático)	Multiplete
2	131,3	$\text{H} - \text{C}=\text{C} - \text{H}$ (cis)	Multiplete
3	128,9	$\text{R}_4\text{C}$ (Aromático)	Multiplete
4	127,3	$\text{H} - \text{C}=\text{C} - \text{H}$ (cis)	Multiplete
5	122,7	$\text{H} - \text{C}=\text{C} - \text{H}$ (trans)	Multiplete
6	47,3	$\text{R}_3\text{C}$ ( $\alpha$ Aromático)	Multiplete
7	35,7	$\text{CH}_2$ (1,4 – butadieno)	Multiplete
8	31,7	$\text{CH}_2$ ( $\beta$ Estireno)	Multiplete
9	30,0	$\text{CH}_2$ (1,4 – butadieno terminal)	Multiplete
10	29,2	$\text{CH}_2$ (1,4 – butadieno terminal)	Multiplete



**Bandas del espectro de  $^{13}\text{C}$  – RMN para un oligomero al azar de comonomeros Estireno/Butadieno considerando la inserción de unidades 1,2 - butadieno.**

Señal	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	multiplicidad
1	139,2	$\text{R}_4\text{C}$ (Aromático)	Multiplete
2	137,5	$\text{R}_4\text{C}$ (Vinil)	Multiplete
3	130,6	$\text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ (trans)	Multiplete
4	128,6	$\text{R}_4\text{C}$ (Aromático)	Multiplete
5	47,3	$\text{R}_4\text{C}$ ( $\alpha$ Aromático)	Multiplete
6	39,1	$-\text{CH}_2$ ( $\beta$ 1,2 - butadieno)	Multiplete
7	35,7	$-\text{CH}_2$ (1,4 - butadieno)	Multiplete
8	28,5	$-\text{CH}_2$ (1,4 - butadieno terminal)	Multiplete

A4

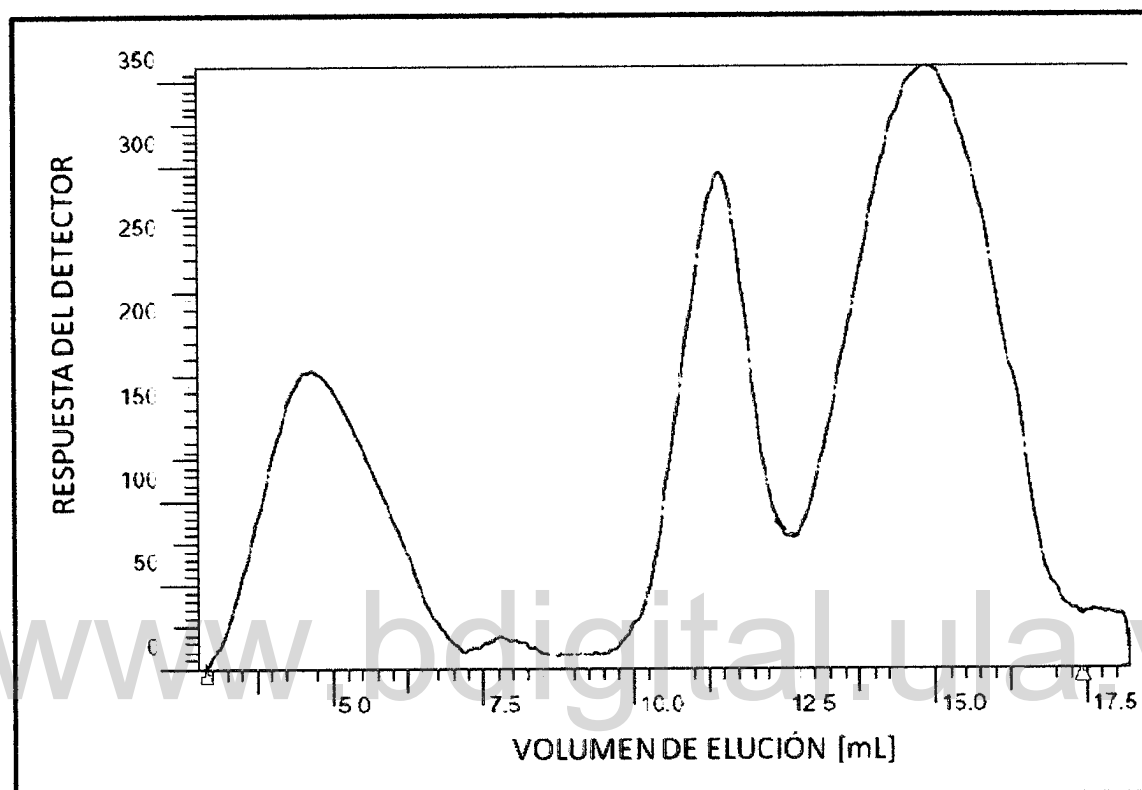


ZONA EN EL TERMOGRAMA (°C)	T <sub>ONSET</sub> (°C)	T <sub>PICO</sub> (°C)	ASIGNACIÓN
260 – 263	260	---	Solvente de síntesis del copolímero SBR
346 – 416	346	394	Ruptura de enlaces estirenicos en el copolímero de SBR
416 - 537	416	476	Ruptura de enlaces butadienicos en el copolímero de SBR

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS



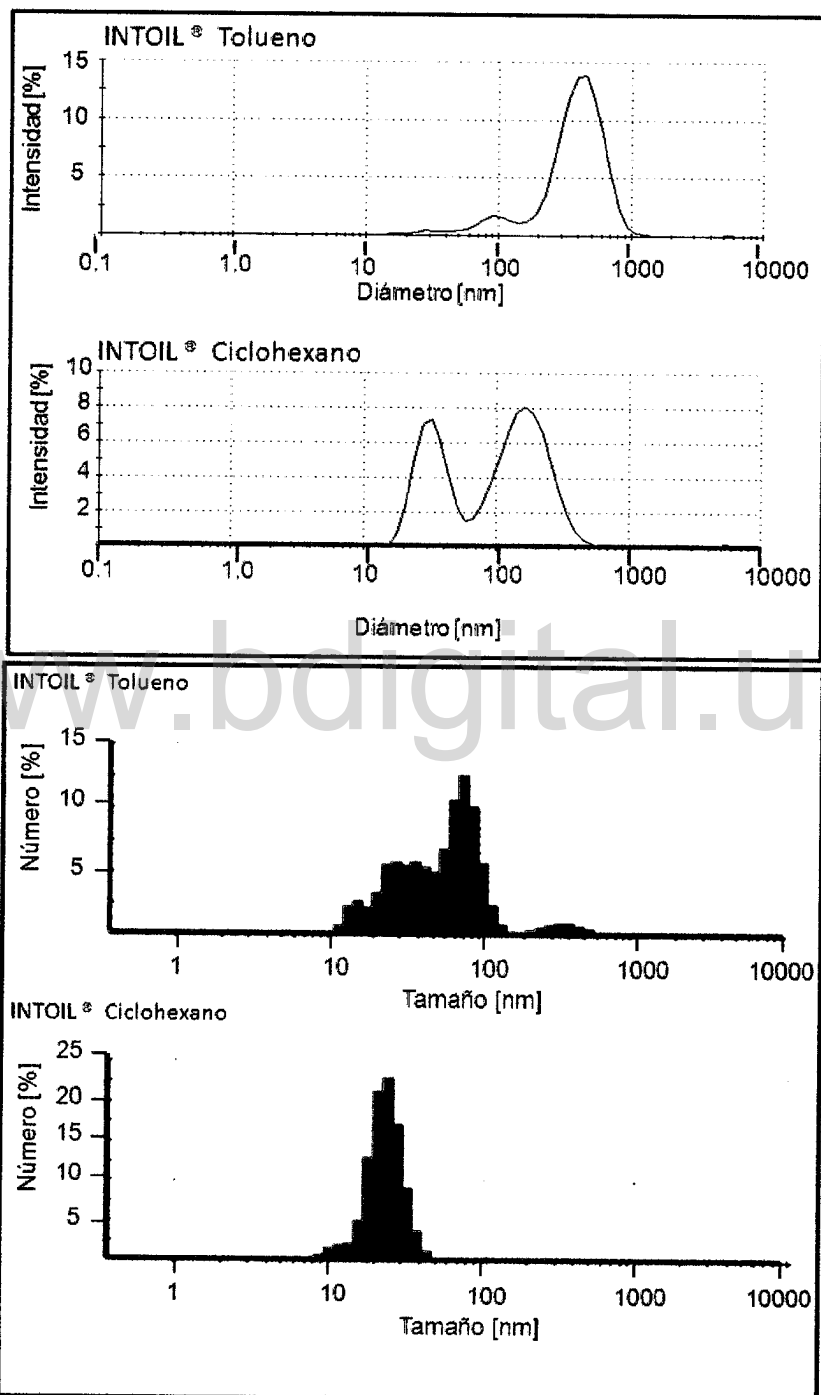
A5



SEÑAL	$V_E$ (mL)	POLIDISPERSIDAD (D)
1	2,8 – 7,2	6,9
2	7,9 – 12,6	10,7
3	12,6 – 17,4	2,7

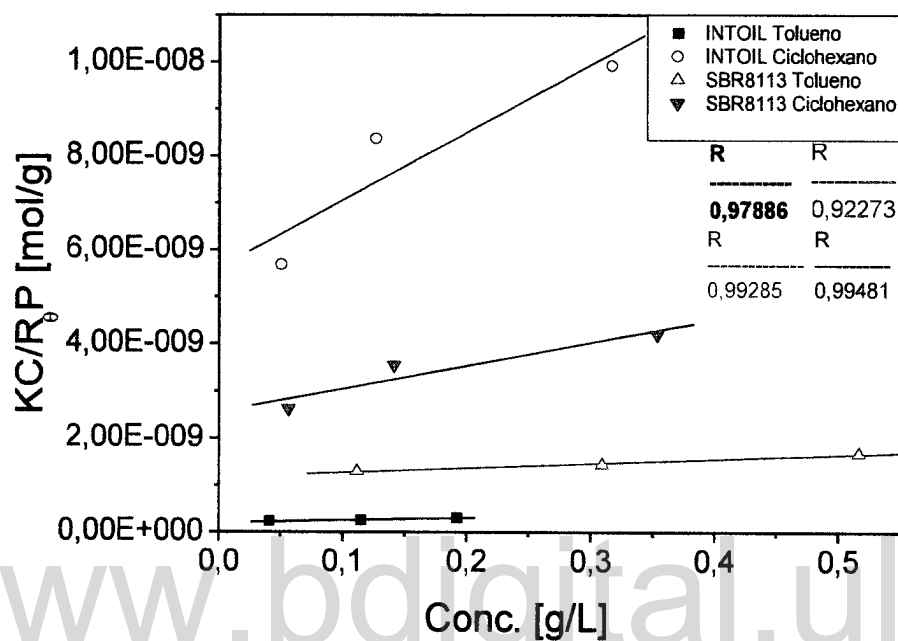
ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

A6



ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

A7

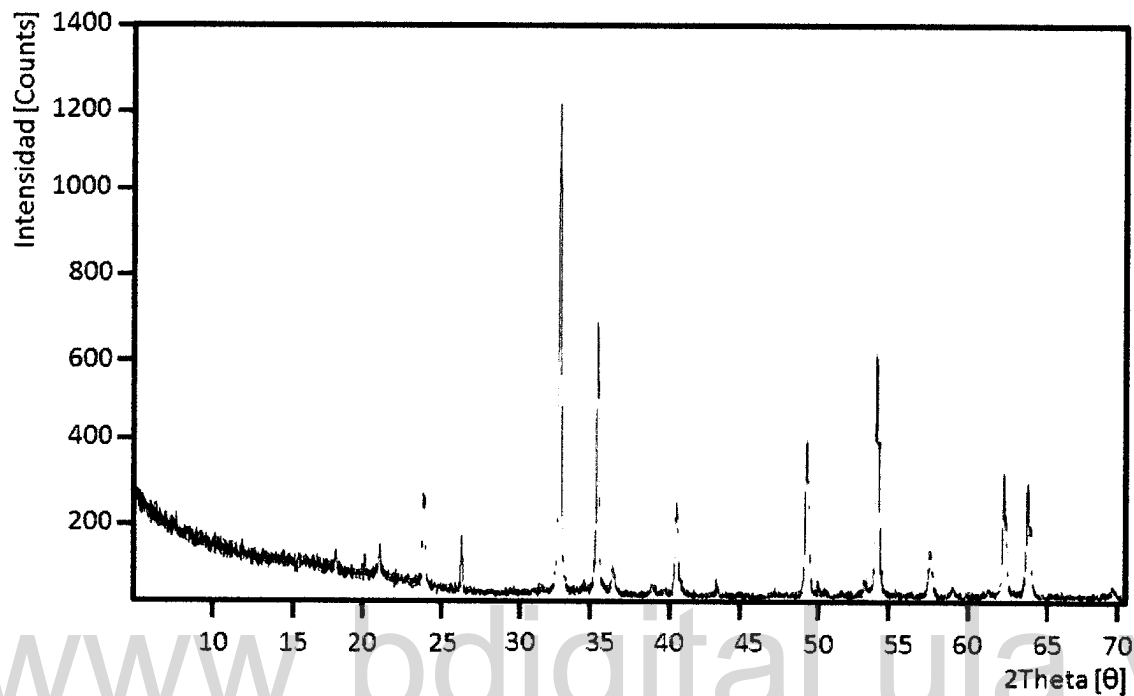


Polímero	Solvente en el cual se realizó la determinación	Distribución promedio de peso Molecular $\overline{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	Segundo coeficiente del Virial $A_2 \times 10^4$ (mol cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> )
INTOIL®	Ciclohexano	---	72,2 ± 30,3
SBR8113	Tolueno	901 ± 269	5,18 ± 4,4
SBR8113	Ciclohexano	---	24,5 ± 8,9

Polímero	Solvente en el cual se realizó la determinación	Concentración de la solución (mg/L)	Señal	Diámetro hidrodinámico $D_H$ (nm)	$R_H$
PE ( $M_p=1130000$ )	Tolueno	2000	1	54,20	27,10
			2	10,62	5,31
		200	1	75,02	37,01
			2	---	---
PE ( $M_p=470000$ )	Tolueno	2000	1	32,39	16,20
			2	---	---
		200	1	63,37	31,69
			2	---	---

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

B1



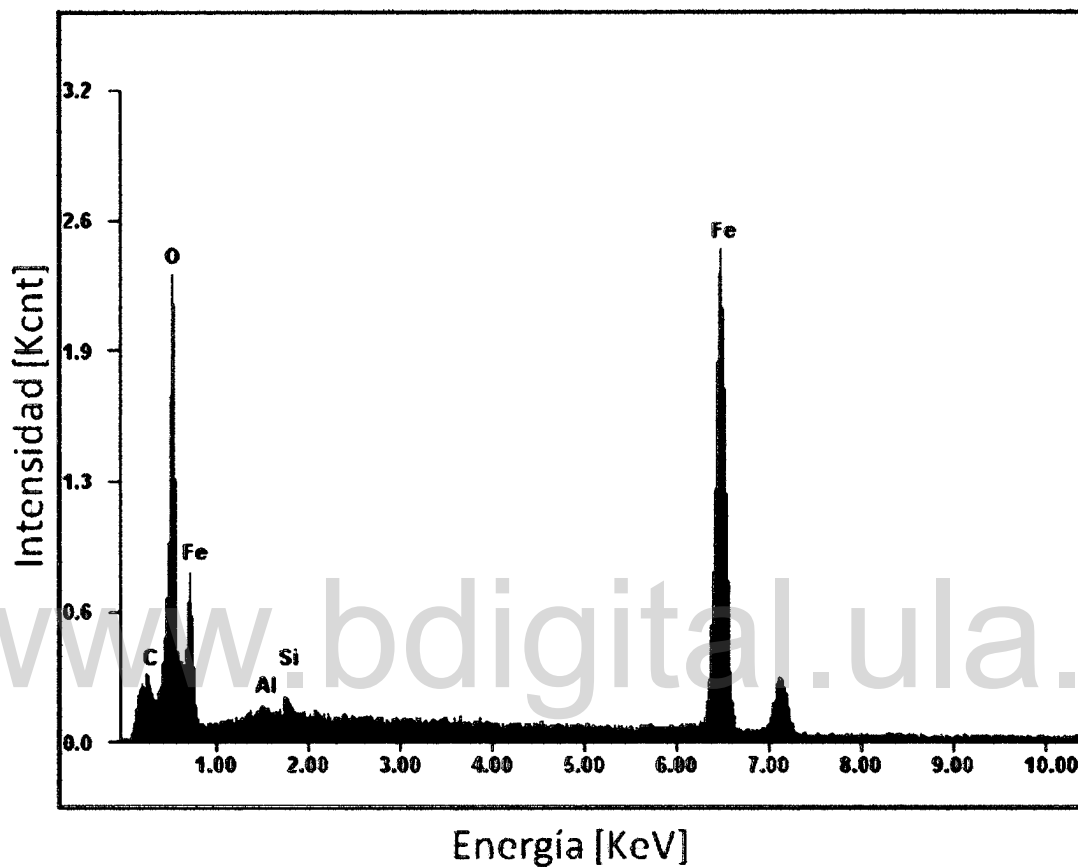
Cristal	ORIMATITA® LIX [2Theta]	Patrón de difracción indexado para el cristal hematita [2Theta]	ORIMATITA® LIX [2Theta]	Patrón de difracción indexado para el cristal goethita [2Theta]
HEMATITA	23,9828	24,1685		
	32,9956	33,1921		
	35,4815	35,6550		
	40,7123	40,8948		
	49,3267	49,5049		
	53,9425	54,1245		
	62,3317	62,4891		
	63,8732	64,0481		
GOETHITA			21,0838	21,223
			36,5110	36,650
			39,1633	39,081
			40,8180	41,187
			53,1952	53,238
		57,4701	57,413	

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

MUESTRA	%C	ÁREA SUPERFICIAL BET (m <sup>2</sup> /g)	ÁREA SUPERFICIAL DLS (m <sup>2</sup> /g)	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA		
				Dv <sub>0,1</sub>	Dv <sub>0,5</sub>	Dv <sub>0,9</sub>
HEMATITA SINTETICA	0,090 ± 0,001	5,99 ± 0,9	0,27 ± 1,26	13,20	32,15	---

www.bdigital.ula.ve

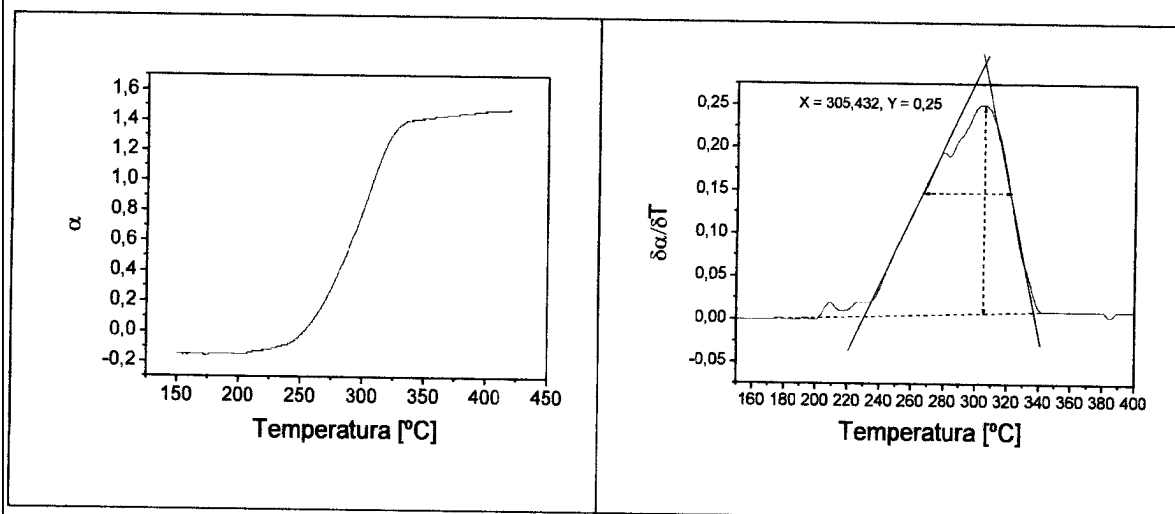
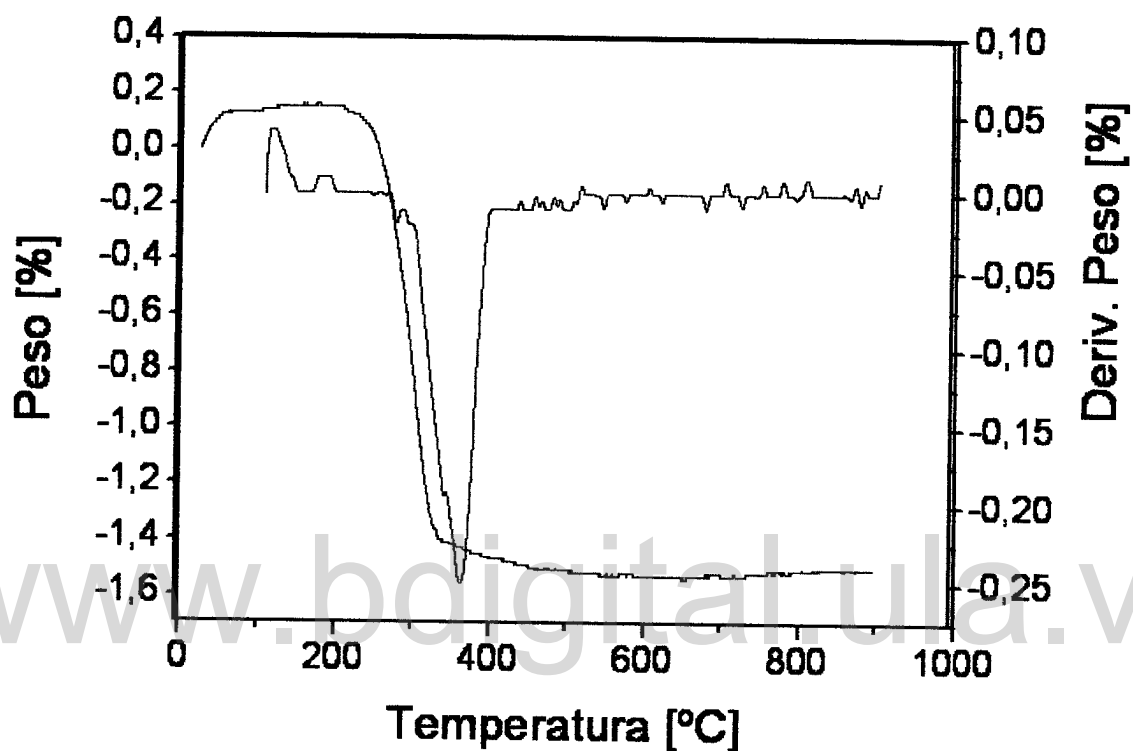
B2



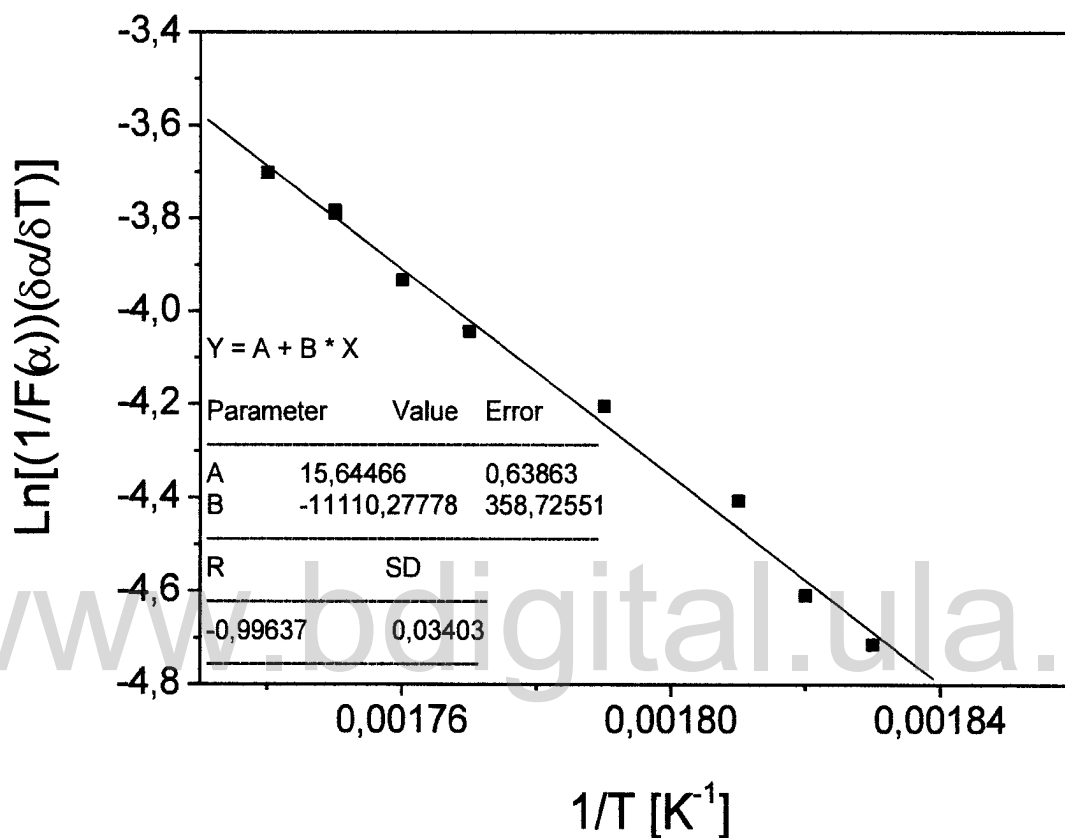
Elemento	% Peso
C	12,39
O	24,14
Al	0,37
Si	0,47
Fe	62,64

\*Valores semicuantitativos

B3



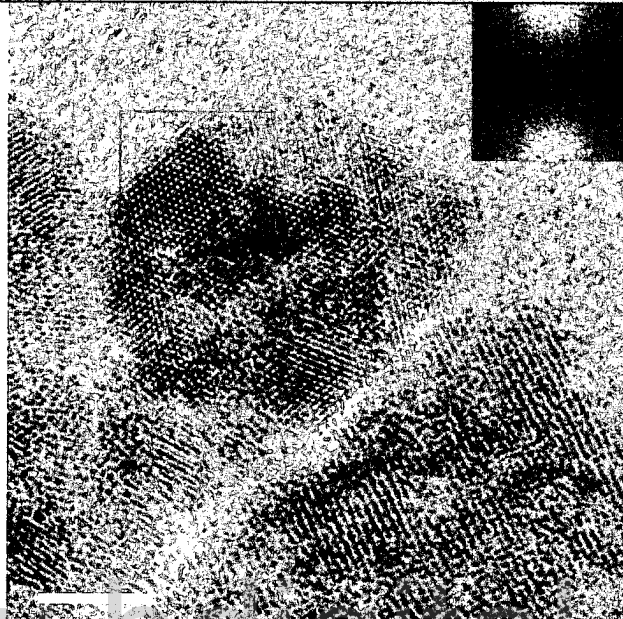
ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN  
DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS



Función $F(\alpha)$ empleada en el modelo sugerido por Fan, H.; et al	Parámetros necesarios para trabajar la función $f(\alpha)$
$f(\alpha) = 1,5 \left[ \left( 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right)^{-1} (1 - \alpha)^{2/3} \right]$	$\alpha_{\max} = 0.25$ $T_{\max} = 305,432^{\circ}C$

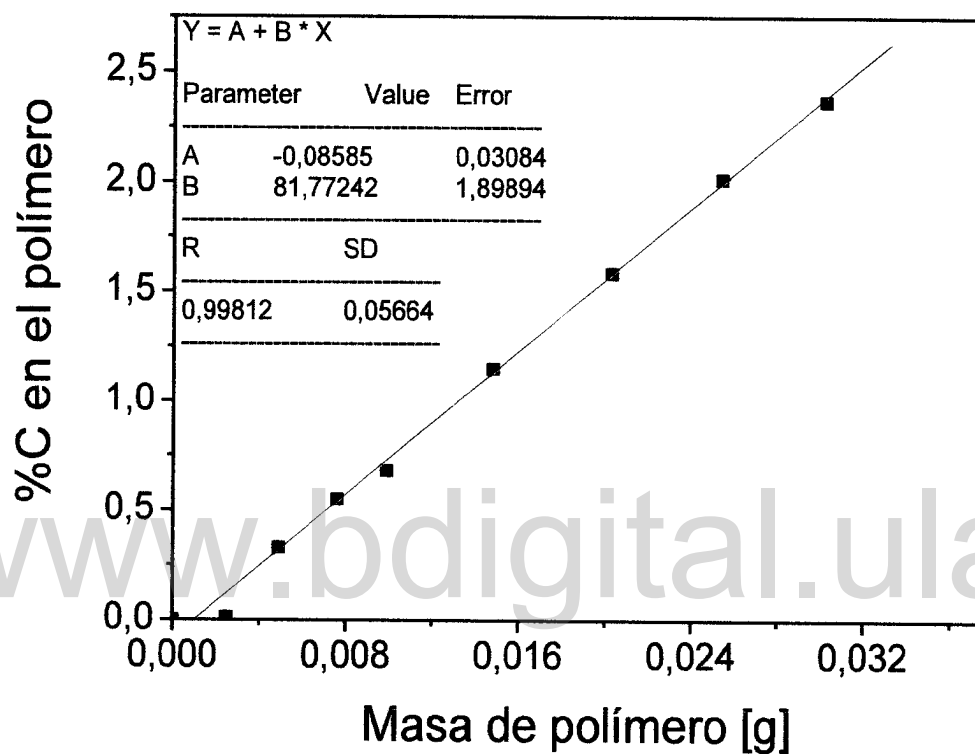


B4

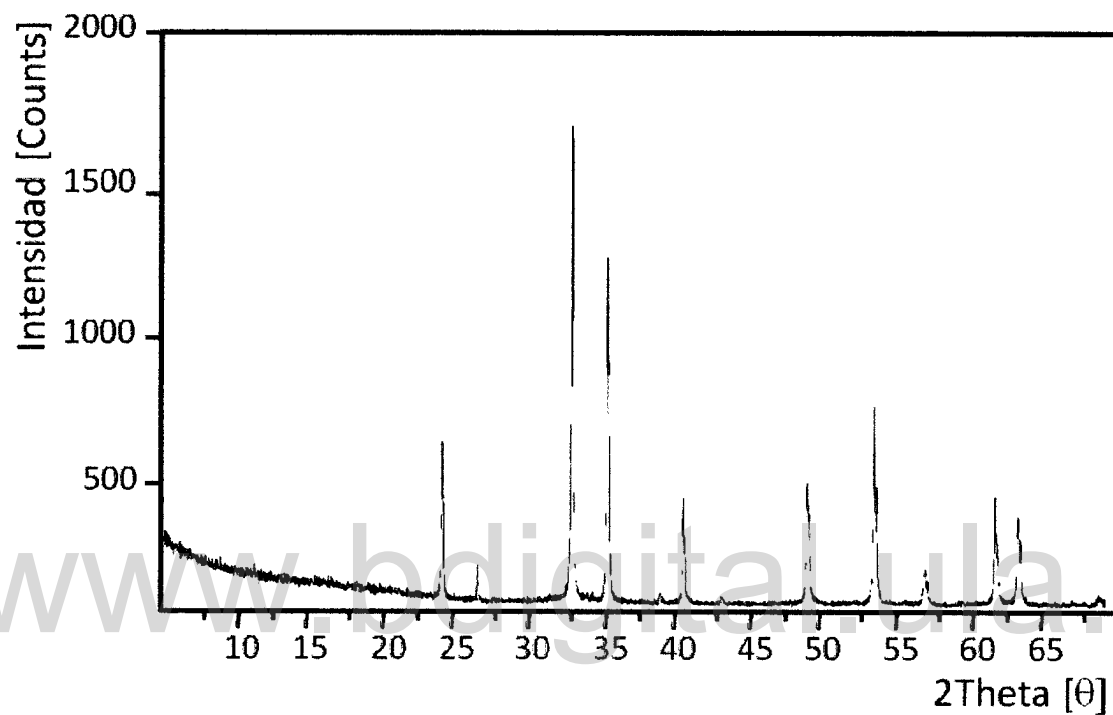
**FERRIHYDRITE****FEROXYHITE**

ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

B5



C1

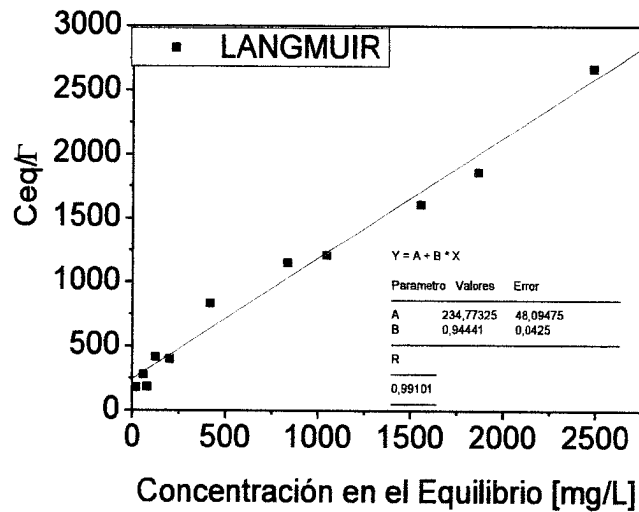


Cristal	HEMATITA SINTETICA	Patrón de difracción indexado para el cristal hematita [2Theta]
	24,1731	24,1685
	33,1846	33,1921
	35,6636	35,6550
HEMATITA SINTETICA	40,8941	40,8948
	49,4992	49,5049
	54,1017	54,1245
	62,4756	62,4891
	64,0388	64,0481

MUESTRA	%C	ÁREA SUPERFICIAL BET (m <sup>2</sup> /g)	ÁREA SUPERFICIAL DLS (m <sup>2</sup> /g)	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTICULA		
				Dv <sub>0,1</sub>	Dv <sub>0,5</sub>	Dv <sub>0,9</sub>
HEMATITA SINTETICA	0,008 ± 0,001	8,32 ± 0,9	1,19 ± 0,65	2,33	15,69	33,41

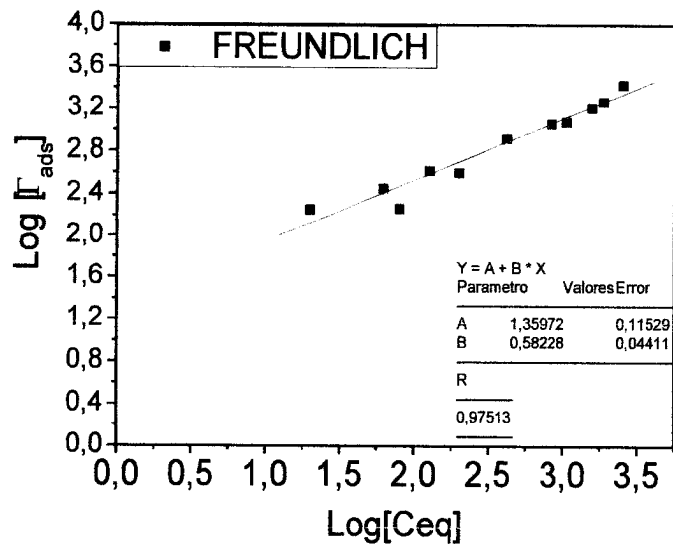
www.bdigital.ula.ve

## C2 ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN n-HEXANO



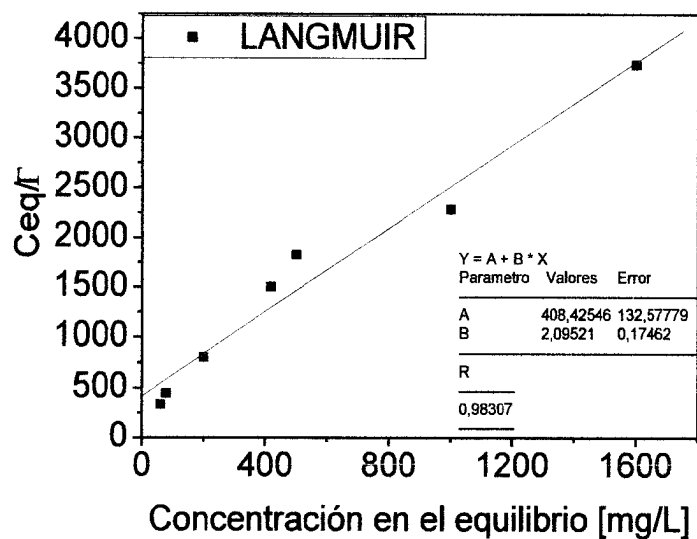
$$\Gamma_{\text{ads}}^m = 1,06 \pm 0,04$$

$$b = K = 4 \times 10^{-3}$$



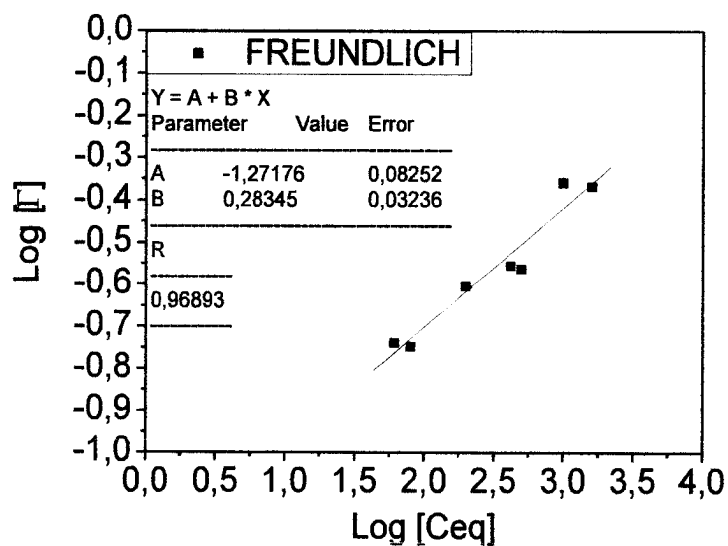
ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

## ESTUDIO DE ADSORCIÓN EN TOLUENO



$$\Gamma_{\text{ads}}^m = 0,48 \pm 0,17$$

$$b = K = 5 \times 10^{-3}$$



ESTUDIO DE ADSORCIÓN DEL COPOLÍMERO SBR SOBRE ORIMATITA® Y OTROS SUSTRATOS DENSIFICANTES EN DIFERENTES SOLVENTES ORGÁNICOS

**LANGMUIR**

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma_{ads}} = \frac{1}{\Gamma_{ads}^m b} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_{ads}^m}$$

**FREUNDLICH**

$$\log \Gamma_{ads} = \log k_F + (1/n_F) \log C_{eq}$$

www.bdigital.ula.ve