

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMINAS CATIONICAS
RESISTENTES A LA CLORACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO AYUDANTES DE
COAGULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

JOHAN SEBASTIAN ZUÑIGA SEGURA



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMINAS CATIONICAS
RESISTENTES A LA CLORACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO AYUDANTES DE
COAGULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

JOHAN SEBASTIAN ZUÑIGA SEGURA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Químico

Director:

Hector Fabio Zuluaga, Ph.D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2013

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

JOHAN SEBASTIAN ZUÑIGA SEGURA, 1988

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMINAS CATIONICAS
RESISTENTES A LA CLORACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO AYUDANTES
DE COAGULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Temas (palabras clave): Poliaminas, cationicidad, nitrógenos cuaternarios, polielectrolitos, polímeros catiónicos, coagulación y floculación.



PARTE 2. Autorización para publicar y permitir la consulta y uso de obras en el Repositorio Institucional.

Con base en este documento, Usted autoriza la publicación electrónica, consulta y uso de su obra por la UNIVERSIDAD DEL VALLE y sus usuarios de la siguiente manera;

a. Usted otorga **una (1) licencia especial para publicación de obras en el repositorio institucional de la UNIVERSIDAD DEL VALLE** (Parte 1) que forma parte integral del presente documento y de la que ha recibido una (1) copia.

Si autorizo ☒ No autorizo ☐

b. Usted autoriza para que la obra sea puesta a disposición del público en los términos autorizados por Usted en los literales a), y b), con la **Licencia Creative Commons Reconocimiento - No comercial - Sin obras derivadas 2.5 Colombia** cuyo texto completo se puede consultar en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/co/> y que admite conocer.

Si autorizo ☒ No autorizo ☐

Si Usted no autoriza para que la obra sea licenciada en los términos del literal b) y opta por una opción legal diferente descríbala¹:

En constancia de lo anterior,

Título de la obra:

Síntesis y Caracterización de poliaminos cationicos resistentes a la cloración y su aplicación como ayudantes de coagulación en el tratamiento de aguas residuales.

Autores:

Nombre: Johan Sebastian Zuniga Segura

Firma: Johan Sebastian Zuniga S.
C.C. 1.130.622.845 cali

Nombre:

Firma:
C.C.

Nombre:

Firma:
C.C.

Fecha: 28 octubre de 2013

(Si desea una versión digital del formulario, una vez esté diligenciado utilice los programas "pdfcreator" o "Dopdf", los cuales le permitirán convertir el archivo a pdf y así podrá guardarlo)

¹ Los detalles serán expuestos de ser necesario en documento adjunto



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACION DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADEMICO DE QUIMICA

JURADO CONFORMADO POR:

1. DR. FABIO ZULUAGA CORRALES
2. DR. JOSÉ HIPOLITO ISAZA

El día 28 de Octubre de 2013 a las 11:00 A.M se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACION () SUSTENTACION (X) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMINAS CATIONICAS RESISTENTES A LA CLORACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO AYUDANTE DE COAGULACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES"**. Presentado por el estudiante JOHAN SEBASTIÁN ZUÑIGA SEGURA código 0623040 bajo la dirección del Dr. FABIO ZULUAGA CORRALES

Candidato a Grado para la ceremonia de:

RESULTADO DE LA EVALUACION:

- (X) APROBADO .
() REPROBADO.

Se recomienda modificaciones: SI () NO ().

OBSERVACIONES:

FABIO ZULUAGA CORRALES
DIRECTOR

JOSÉ HIPOLITO ISAZA
JURADO

ALEJANDRO ORTIZ
DIRECTOR PROGRAMA ACADÉMICO

DEDICATORIA

Dedico este arduo trabajo de investigación principalmente a Dios por regalarme la dicha de cumplir un papel honroso en mi vida como persona y como profesional, por permitirme disfrutar de una vida muy feliz llena de logros y satisfacciones compartidas junto a mi familia que es el regalo más lindo que Dios me ha dado y con los cuales he tenido y espero tener la dicha de vivir más momentos hermosos para brindarles siempre lo mejor. De igual manera quiero dedicarle esta investigación a mi familia por ser quienes me apoyaron en todo momento en las metas que me he propuesto y por ser quienes me dieron los valores que me han permitido llegar tan lejos en este camino tan hermoso que vivido en su compañía.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la empresa que me abrió sus puertas y que confió en mis capacidades para llevar a cabo este proyecto, y de manera muy especial a la Ingeniera Ana Leticia Márquez por sus enseñanzas, disposición y colaboración en mi carrera en el campo industrial y por permitirme continuar con la dura pero gratificante labor de hacer de DISPROQUIN S.A.S. una de las mejores empresas en la fabricación y distribución de productos químicos de calidad. Además cabe mencionar a Fernando Cruz, Yamid Valencia y Gildardo Carmona de quienes aprendí mucho en este camino de la industria y demás trabajadores de la empresa que me recibieron de la mejor manera siempre con una sonrisa.

Le doy gracias al Dr. Héctor Fabio Zuluaga por haberme aceptado en su grupo de investigación, por creer en mí y brindarme su apoyo como director de mi tesis, también quiero mencionar al Dr. Carlos David Grande quien colaboró en gran medida para que yo pudiese desarrollar este proyecto.

Gracias a mi evaluador por su disposición y excelentes correcciones a mi trabajo de grado.

A mis compañeros de carrera y laboratorio Elkin Libardo, John Jairo Gil, José David Delgado, Jhonny Betancour, Emanuel Román, Mafe Aguilar, Paola Benitez, Dany Balanta, José Peñaranda, Gustavo Muñoz y Fabian Navarro por compartir grandes momentos con su grata presencia, sus buenos consejos y colaboración cuando la necesité.

Finalmente a todas aquellas personas que aunque no aparecen mencionadas hicieron parte de mi vida en la universidad y profesional.

	CONTENIDO	Página
NOTA DE APROBACIÓN		
DEDICATORIA		
AGRADECIMIENTOS		
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS		
ÍNDICE DE TABLAS		
ÍNDICE DE ESQUEMAS		
INDICE DE FIGURAS		
TABLA DE CONTENIDO		
RESUMEN		
1. INTRODUCCIÓN		1
2. OBJETIVOS		5
2.1. OBJETIVO GENERAL		5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS		5
3. MARCO TEÓRICO		6
3.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.		6
3.1.1. Polimerización por etapas		7
3.1.2. Polimerización en cadena		8
3.2. POLIMERIZACIONES HETEROGÉNEAS		12
3.2.1. Polimerización en suspensión		12
3.2.2. Polimerizaciones en emulsión		13
3.3. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS		15
3.3.1. Clasificación de los copolímeros		16
3.4. POLIELECTROLITOS		16
3.4.1. Clasificación de los Polielectrolitos		17
3.4.2. Poliaminas		20
3.5. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES		23

3.5.1. Coagulación	24
3.5.2. Floculación	26
4. MATERIALES Y MÉTODOS	27
5. RESULTADOS	36
6. ANÁLISIS	38
7. DISCUSIÓN	42
8. CONCLUSIONES	61
9. REFERENCIAS	63
10. ANEXOS	67

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ECH	Epiclorhidrina
DMA	Dimetilamina
EDA	Etilendiamina
DETA	Dietilentriamina
PAC	Policloruro de Aluminio
Pes-Na	Poliestirensulfonato de sodio
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier
^1H	Resonancia Magnética Nuclear protónica
^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
CAS	Sistema analizador de carga
M_w	Peso Molecular
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca
cP	Centipoise
meq/L	Miliequivalentes por litro
L/H	Lipofílico/Hridrofílico
H/L	Hidrofílico/Lipifílico
W/O	Water/Oil
O/W	Oil/Water

RPM	Revoluciones por minuto
ppm	Partes por millón
Hp	Caballos de fuerza
DMAEM	2-(Dimetilamino)etil metacrilato
CDADMA	Cloruro de dialil dimetil amonio.
mV	Milivoltios
NTU	Unidad Nefelométrica de turbidez

ÍNDICE DE TABLAS

NOMBRE	PÁGINA
Tabla 1. Comparación de las características más relevantes de la polimerización en cadena y polimerización por etapas.	11
Tabla 2. Algunas características de los polielectrolitos orgánicos.	22
Tabla 3. Datos obtenidos para la determinación del peso molecular viscoso del polielectrolito catiónico DISPRO-PA500.	47
Tabla 4. Datos obtenidos de los parámetros más relevantes durante las siguientes dos horas después de haberse finalizado la adición de la epiclorhidrina.	48
Tabla 5. Especificaciones obtenidas para el producto DISPRO-PA500 al finalizar la reacción.	49
Tabla 6. Datos obtenidos para la determinación del peso molecular viscoso del polielectrolito catiónico DISPRO-PA500.	53
Tabla 7. Especificaciones de los productos DISPRO-PA500L.	58

Tabla 8. Datos de la medición de la densidad de carga del agua sin barredor de carga	59
---	----

Tabla 9. Efectividad de los productos como barredores de carga aniónica.	60
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

NOMBRE	PÁGINA
Figura 1. Estructura del polietileno y polipropileno.	6
Figura 2. Funcionalidad de algunos compuestos orgánicos.	7
Figura 3. Reacción típica de una polimerización por etapas.	8
Figura 4. Formación de micelas y crecimiento del polímero en una polimerización en emulsión.	14
Figura 5. Representación esquemática de los tipos de polimerizaciones en emulsión.	14
Figura 6. Ejemplo de un homopolímero como el policloruro de vinilo.	15
Figura 7. Ejemplo de un copolímero de estireno-butadieno.	15
Figura 8. Clasificación de Copolímeros: a) alternante; b) aleatorio; c) en bloque; d) ramificado.	16
Figura 9. Polielectrolitos catiónicos.	17
Figura 10. Polielectrolitos aniónicos.	18
Figura 11. Polielectrolitos neutros.	18
Figura 12. Quitina o poly (<i>N</i> – acetilglucosamina).	19
Figura 13. Poliacrilamida hidrolizada.	19

Figura 14. Estructuras de las diferentes poliaminas.	20
Figura 15. Diagrama general que muestra la pérdida de fuerza catiónica de las poliaminas terciarias a medida de aumenta el pH y la independencia relativa al pH de las poliaminas cuaternarias.	21
Figura 16. Neutralización de las cargas eléctricas sobre la superficie de un coloide.	24
Figura 17. Analizador de partículas cargadas.	32
Figura 18. Viscosímetro Brookfield	33
Figura 19. Viscosímetro Gardner.	33
Figura 20. pH-metro SCHOTT	34
Figura 21. Espectro Infrarrojo del producto DISPRO-PA500L.	38
Figura 22. Espectro de RMN-1H del producto DISPRO-PA500L.	39
Figura 23. Estructura química de la poliamina EPI/DMA.	54
Figura 24. Estructura química de los productos DISPRO-PA500L y DISPRO-PA500M.	55

ÍNDICE DE ESQUEMAS

NOMBRE	PÁGINA
Esquema 1. Reacción típica de polimerización en cadena.	8
Esquema 2. Formación de la especie activa.	9
Esquema 3. Mecanismo del iniciador persulfato de potasio.	9
Esquema 4. Propagación de la cadena polimérica mediante radicales libres.	9
Esquema 5. Terminación de la polimerización mediante una reacción de combinación.	10
Esquema 6. Esquema de una reacción de terminación por desproporciónación.	10
Esquema 7. Hidrólisis de una amina secundaria como la dimetilamina DMA.	20
Esquema 8. Mecanismo de la reacción de formación del polímero EPI-DMA (DISPRO-PA500).	40

ÍNDICE DE GRÁFICAS

NOMBRE	PÁGINA
Gráfica 1. Efecto de la relación molar sobre la viscosidad.	42
Gráfica 2. Efecto de la relación molar sobre la densidad de carga.	43
Gráfica 3. Efecto de la temperatura de polimerización sobre la densidad de carga.	44
Gráfica 4. Efecto del % de EDA sobre la densidad de carga.	46
Gráfica 5 . Viscosidad reducida vs. Concentracion (%p/v) de las soluciones de polímero.	52

ECUACIONES

	PÁGINA
Ecuación 1. Ecuación para calcular la densidad de carga.	31
Ecuación 2. Ecuación para calcular el porcentaje de sólidos.	33
Ecuación 3. Ecuación para calcular la densidad.	34
Ecuación 4. Ecuación de MarkHouwink-Sakurada.	52
Ecuación 5. Ecuación de Huggins.	52

RESUMEN

En este proyecto de investigación se llevó a cabo la síntesis de poliaminas catiónicas resistentes a la cloración mediante una reacción de policondensación de epiclorhidrina con dimetilamina y dietilentriamina, adicionando etilendiamina como agente modificante. Para lo cual se llevaron a cabo experimentos con la finalidad de obtener un procedimiento a nivel de laboratorio y a escala industrial en el cual cada una de las etapas y parámetros de la reacción se acondicionaron para obtener el producto con la mejor densidad de carga. El polielectrolito con la mejor densidad de carga sintetizado fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear protónica (RMN- ^1H), porcentaje de sólidos, densidad de carga, viscosimetría rotacional y capilar además de realizarle pruebas de jarras para determinar la efectividad como ayudante de coagulación obteniendo una poliamina catiónica con apariencia de líquido con coloración amarillo-verdoso de baja viscosidad (entre 80 y 120 cP) con altas densidades de carga (entre 4000 y 4300 meq/L), porcentajes de remoción de turbidez del 77% en procesos de coagulación y floculación, pesos moleculares viscosos de 2.29×10^4 g/mol y porcentaje de sólidos del 50%.

1. INTRODUCCIÓN.

Disproquin S.A.S. es una empresa productora y comercializadora de una amplia gama de productos químicos especializados para la industria papelera y cartonera en Latinoamérica. La línea de barredores de carga de la empresa, basados en productos de policondensación de epiclorhidrina (ECH) y dimetilamina (DMA), no es obtenida en su planta de producción, por lo que se comercializa a través de otra empresa. La idea de producir poliaminas catiónicas de ECH y DMA surge con la necesidad de distribuir su propia línea de barredores de carga con diferentes densidades y pesos moleculares; para esto, se requiere la adición de un agente entrecruzante o modificante de cadena. Con este proyecto se pretende también emplear estos polielectrolitos como ayudantes de coagulación en sistemas de tratamiento físico-químico de aguas residuales donde han sido generalmente utilizados coagulantes inorgánicos (sales de hierro y aluminio) que presentan problemas en la cantidad de lodos y olores producidos y en las altas dosis de aplicación¹. Los productos obtenidos deben mantener su efectividad en el tratamiento de aguas residuales cloradas ya que ciertas poliaminas pueden perder su efectividad como ayudantes de coagulación por el ataque del cloro¹.

Mediante la literatura se pudo corroborar que era posible la obtención de poliaminas catiónicas cuaternarias de ECH y DMA, en ocasiones con la adición de un agente entrecruzante, mediante una reacción de policondesación de dos etapas. Es el caso, de Choi y colaboradores publicaron la obtención de una poliamina cationica utilizando relaciones molares de 0,98:1 de ECH:DMA y una temperatura de polimerización para la primera etapa entre 70-95 °C con un tiempo total de formación de los oligómeros entre 3 y 5 horas. En la segunda etapa sostuvieron la temperatura entre 70 y 95 °C por espacio de 2 a 5 obteniendo un producto ajustado con agua a un porcentaje de sólidos del 50% el cual fue

utilizado como floculante en combinación con Ozono, donde mostró la reducción de coagulante primario y mejorando la eficiencia del proceso de coagulación².

Uno de los primeros investigadores sobre polímeros catiónicos cuaternarios fue Panzer, quien trabajó en la síntesis de diversas poliaminas lineales y entrecruzadas utilizando ECH, DMA y diferentes aminas polifuncionales para ser utilizadas como coagulantes o floculantes en sistemas de tratamiento de aguas residuales³. Con esta idea, Gao y colaboradores trabajaron en la síntesis de una poliamina catiónica de ECH y DMA con la adición de etilendiamina como agente modificante de cadena la cual fue utilizada como floculante. Su proceso de síntesis utilizó una relación molar de ECH:DMA de 1,5:1 con un porcentaje de EDA de 3% con respecto a la cantidad total de monómeros, una temperatura de reacción entre 60 y 75 °C y un tiempo de polimerización final de 7 horas. El resultado final fue un producto utilizado como floculante que mejoró la eficiencia en la remoción de color y la demanda química de oxígeno del 96 y 90% respectivamente⁴.

Logsdon et al., en 1993 utilizó una poliamina catiónica de ECH y DMA en combinación con una sal inorgánica de aluminio para el tratamiento de aguas residuales, donde obtuvo que para dosis de 7 ppm y 0,26 ppm respectivamente con 0,1 ppm de poliacrilamida como ayudante de filtración la turbidez del agua tratada fue entre 21 y 28 NTU⁵. Por otro lado, Gao et al., obtuvo un floculante polimérico catiónico de ECH y DMA con una relación molar de 1,25:1 y la adición de etilendiamina como agente modificante de cadena (3%). El proceso se llevó a cabo en dos etapas, en la primer etapa se llevó a una temperatura entre 15 y 25 °C durante dos horas y la segunda a 65 °C durante 5 horas. El floculante catiónico tuvo una alta eficiencia en la remoción de color en aguas de tintura en un amplio rango de pH (pH 2–10) en comparación con el policloruro de aluminio⁶.

Lee et al., logró la síntesis de un floculante catiónico de ECH y DMA con la adición de 1,6-hexanodiamina (5,5%) obteniendo un polímero entrecruzado que con una dosis de 1 ppm en tratamiento de aguas residuales redujo en un 50% la cantidad de floculante inorgánico empleado (PAC)⁷. De igual manera, Coscia y colaboradores, sintetizaron un floculante polimérico cuaternario utilizando ECH, DMA y EDA con el fin de disminuir la cantidad de monómero residual y otros derivados para ser utilizado en tratamiento de agua potable⁸.

Los estudios realizados por otros investigadores fueron el punto de partida para llevar a cabo los primeros ensayos a nivel de laboratorio encontrando polielectrolitos catiónicos muy viscosos con muy baja estabilidad química y física y densidades de carga relativamente bajas en comparación con los productos comercializados por DISPROQUIN S.A.S. Por tales razones y utilizando los resultados previamente presentados como antecedentes, se inició un diseño experimental a escala de laboratorio modificando los parámetros y variables de reacción con el objetivo de mejorar las propiedades físico-químicas de este tipo de polímeros orgánicos específicamente su densidad de carga y su estabilidad físico-química. Posterior a ello se trasladó la síntesis a escala industrial donde se encontró la reproducibilidad de los datos obtenidos en el laboratorio y se obtuvo finalmente una poliamina catiónica de ECH y DMA de bajo peso molecular, baja viscosidad, excelente estabilidad físico-química y densidades de carga superiores a los 4000 mEq/L. Cabe mencionar que se hicieron ensayos con la adición de dietilentriamina (DETA) en vez de DMA (producto llamado PA500M) y experimentos con DETA y etilendiamina (EDA) como agente modificante (producto llamado PA500MR) previos a la obtención del producto final donde se obtuvieron productos de mayor viscosidad (> 200 cP) con densidades de carga entre 3600 y 4100 mEq/L respectivamente. Por factores de rentabilidad y por la densidad de carga obtenida de 4303 mEq/L la poliamina de ECH y DMA se eligió como el

mejor producto para comercializar y caracterizar. Este producto fue denominado por la empresa como PA500L.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar poliaminas catiónicas resistentes a la cloración mediante una reacción de policondensación de epiclorhidrina con diferentes aminas alifáticas a escala industrial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener una orden de producción clara y precisa donde se detalle el procedimiento idóneo de la polimerización que permita obtener el producto con una densidad de carga superior a 4000 mEq/L.
- Evaluar el efecto que tiene sobre la densidad de carga de las poliaminas catiónicas la variación de la relación molar de los monómeros de partida y la adición de etilendiamina como agente modificante de cadena.
- Caracterizar las poliaminas sintetizadas por medio de técnicas espectroscópicas como FT-IR, RMN-¹H, densidad de carga, porcentaje de sólidos, viscosimetría rotacional y capilar.
- Evaluar la eficiencia de las poliaminas catiónicas sintetizadas como ayudantes de coagulación en el tratamiento de aguas residuales mediante las pruebas de jarras y comparar la eficiencia del producto PA500L con muestras comerciales con respecto a la disminución de la turbidez.

3. MARCO TEÓRICO.

3.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

Los polímeros se pueden definir como compuestos orgánicos de cadena larga constituidos por unidades repetitivas que se conectan entre sí por medio de enlaces covalentes⁹. Según el mecanismo de formación de las cadenas poliméricas, los polímeros se pueden clasificar en dos tipos: Polimerización por etapas o polimerización en cadena. En la figura 1 se muestra un ejemplo de un polímero cuya fórmula química se muestra al lado izquierdo y al lado derecho su fórmula condensada, donde **n** representa el grado de polimerización de la molécula, es decir, el número de veces que se encuentra en la cadena la unidad repetitiva¹⁰.

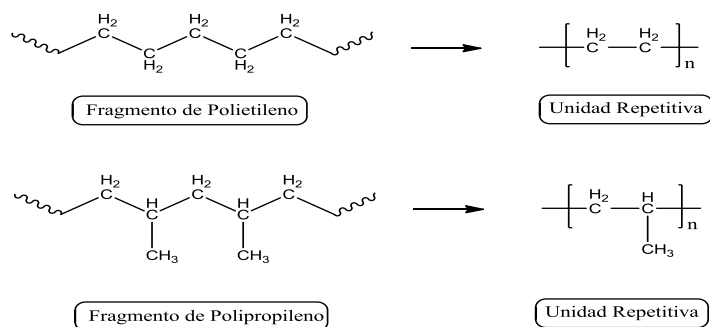


Figura 1. Estructura del polietileno y polipropileno.

Para que los monómeros utilizados en reacciones de polimerización puedan formar polímeros deben tener dos o más sitios activos en el monómero donde se puedan llevar a cabo la formación de nuevos enlaces covalentes¹¹.

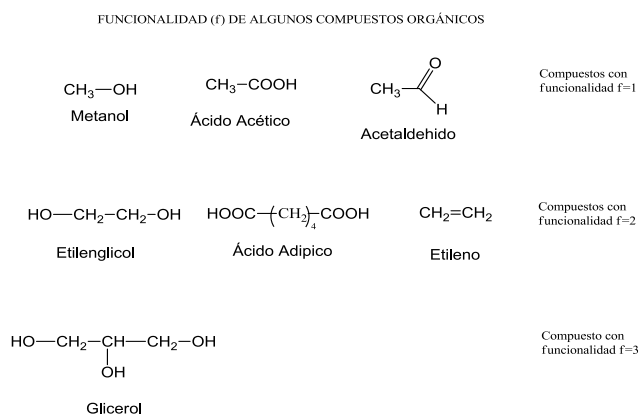


Figura 2. Funcionalidad de algunos compuestos orgánicos¹².

3.1.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS.

La polimerización por etapas (o polimerización por condensación) es la formación de polímeros por reacciones químicas que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular. A continuación se muestran las características más relevantes que identifican a una polimerización por etapas¹²:

a) En una polimerización por etapas es necesario que los monómeros tengan grupos funcionales de distinta naturaleza que puedan reaccionar y formar el polímero, éstos pueden ser grupos funcionales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), entre otros. Generalmente la reacción tiene como subproductos moléculas pequeñas como H₂O y HCl.

b) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción es una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero reaccionante formando dímeros, trímeros, tetrámeros, oligómeros y así hasta el polímero de elevado peso molecular. Solo es posible obtener pesos

moleculares altos cuando el porcentaje de conversión de la reacción es cercano al 100%.

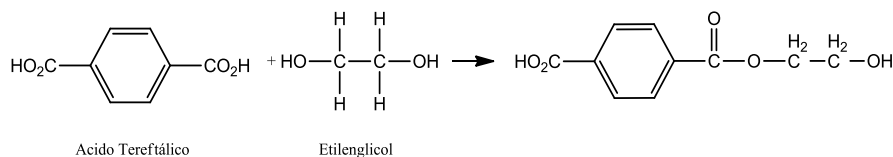


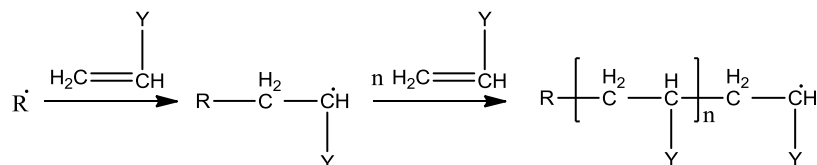
Figura 3. Reacción típica de una polimerización por etapas.

3.1.2. POLIMERIZACIÓN EN CADENA¹².

Por su parte las características de una polimerización en cadena son:

- a) La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, generalmente se utilizan monómeros vinílicos $\text{CH}_2=\text{R}_1\text{R}_2$, estas reacciones pueden ser iniciadas mediante radicales libres o iones. El peso molecular del polímero crece rápidamente, en un proceso de varias etapas.
- b) La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.

Un ejemplo de esta reacción lo constituye la polimerización vinílica (Esquema 1):



Esquema 1. Reacción típica de polimerización en cadena.

La polimerización en cadena involucra las siguientes etapas:

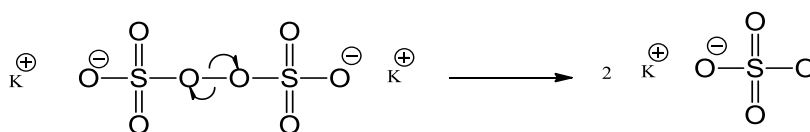
a) Iniciación: Se genera una especie activa que reacciona con el monómero:



Esquema 2. Formación de la especie activa.

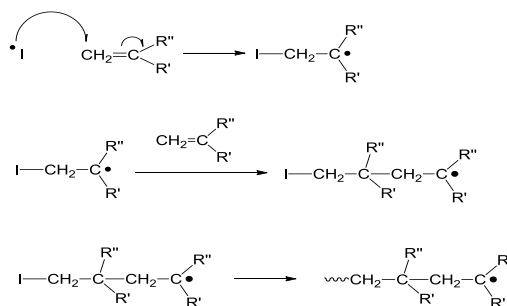
En el proceso de iniciación de la reacción el iniciador puede ser un radical, un anión o un catión y los procesos en que éstos se generan son radiación electromagnética, calor o reacciones químicas.

En soluciones acuosas, el iniciador más utilizado es el persulfato de potasio o de sodio que mediante una reacción de termólisis a 60°C se descompone para dar especies radicalarias (Esquema 3):



Esquema 3. Mecanismo del iniciador persulfato de potasio.

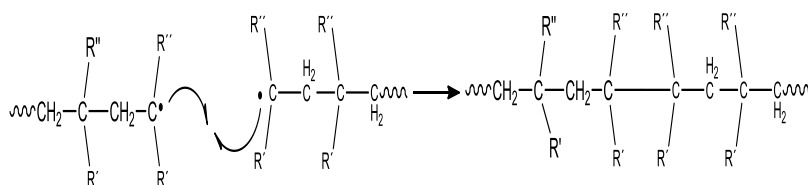
b) Propagación: Después de que el iniciador se genera, éste se adiciona a los monómeros (Esquema 4).



Esquema 4. Propagación de la cadena polimérica mediante radicales libres.

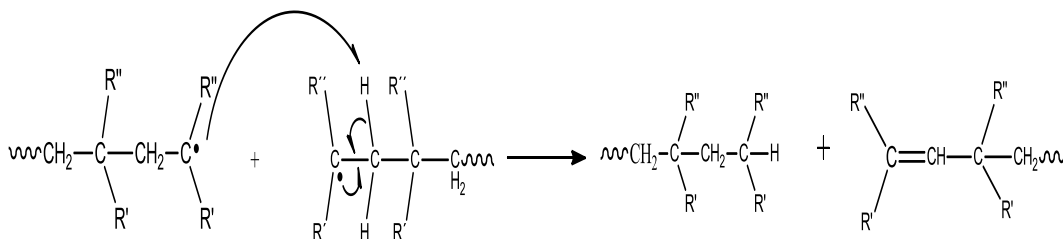
c) Terminación: Una reacción de polimerización puede terminarse mediante dos tipos de reacciones, ya sea por combinación o desproporciónación¹³.

Combinación: Este tipo de terminación ocurre cuando reaccionan entre sí dos cadenas de polímero activadas formando una sola cadena (Esquema 5):



Esquema 5. Terminación de la polimerización mediante una reacción de combinación.

Desproporciónación: La terminación por desproporciónación o desproporción tiene lugar cuando una cadena sustrae un átomo de hidrógeno de otra cadena en crecimiento generando de esta manera un grupo insaturado (Esquema 6):



Esquema 6. Esquema de una reacción de terminación por desproporciónación.

En la siguiente tabla se muestra una breve comparación de algunas de las principales características que caracterizan a los dos tipos de polimerización antes mencionados (Tabla 1)¹⁴:

Tabla 1. Comparación de las características más relevantes de la polimerización en cadena y polimerización por etapas.

CARACTERÍSTICAS	EN CADENA	POR ETAPAS
Reacciones	Las reacciones de iniciación, propagación y terminación tienen diferente cinética, termodinámica y mecanismo.	Un solo tipo de reacción es responsable de la formación del polímero.
Crecimiento	Las moléculas de monómero se adicionan al extremo activo de la partícula intermedia.	Cualquiera de las especies moleculares presentes en el medio puede reaccionar.
Tiempo	Una vez iniciada, las cadenas poliméricas se forman rápidamente. Tiempos de reacción largos conducen a rendimientos elevados.	Las cadenas de polímero se forman lentamente, pueden tardar horas o días. Tiempos de reacción largos son necesarios para pesos moleculares elevados.
Peso Molecular	Enseguida aparecen polímeros de alto peso molecular, variando poco en el transcurso de la reacción.	El peso molecular crece durante la reacción y se requiere alta conversión para obtener pesos moleculares elevados.
Concentración del monómero	La concentración del monómero disminuye de manera continua durante el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece en las primeras etapas de la polimerización.
Composición de la mezcla de reacción	La mezcla contiene monómero, polímero de alto peso molecular y una pequeña cantidad de partículas en crecimiento.	En cualquier momento están presentes especies moleculares relativamente amplias.
Termodinámica	El paso del doble enlace del monómero al enlace simple del polímero implica exotermia.	La mayor parte de las reacciones químicas empleadas tienen relativamente alta energía de activación. La mezcla a polimerizar se calienta normalmente a altas temperaturas.

Analizando la información provista en la Tabla 1 se puede deducir que en una polimerización en cadena no hay formación de residuos o subproductos en comparación con la polimerización en etapas, donde se obtienen pequeñas

moléculas como H_2O o HCl . Por otro lado la polimerización en cadena es mucho más rápida y se obtienen pesos moleculares altos desde el principio de la reacción, mientras que para la polimerización por etapas es necesario tiempos de reacción largos para obtener pesos moleculares elevados. Otra de las ventajas que presenta la polimerización en cadena es que al final de la reacción todo el monómero ha reaccionado y se encuentra dentro del esqueleto de la cadena polimérica.

3.2. POLIMERIZACIONES HETEROGÉNEAS.

Las polimerizaciones heterogéneas son aquellas polimerizaciones que se llevan a cabo en doble fase y su principal ventaja radica en que este tipo de reacciones son utilizadas con el fin de controlar la temperatura de la reacción así como también se puede controlar la viscosidad del polímero.

3.2.1. POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.

En las polimerizaciones en suspensión el monómero y el iniciador son sustancias insolubles en el medio dispersante (generalmente agua). El monómero se dispersa en el agua mediante agitación, añadiendo a continuación el iniciador, soluble en el monómero. Mediante este proceso, se forman esferas o perlas poliméricas¹⁵.

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua.

La polimerización ocurre dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 μm , y donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas.

Además del monómero el iniciador y el solvente, también se adicionan agentes tensoactivos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas. La precipitación del polímero también puede ser evitada por la adición al medio de reacción de un polímero hidrosoluble, de elevado peso molecular, que aumente la viscosidad del medio. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante¹⁶.

3.2.2. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, donde uno de ellos es la fase dispersa y el otro es la fase continua. Las emulsiones se clasifican en directas o inversas, en la primera, la fase continua es generalmente agua (sustancia hidrofílica) y la fase dispersa es un aceite o grasa (sustancia lipofílica), a este tipo de emulsiones se les da las siglas de L/H o O/W. Por otro lado si la emulsión es inversa la fase continua será un aceite o grasa y la fase dispersa será agua, se les asigna las siglas H/L o W/O. Para llevar a cabo este tipo de reacciones es necesario la presencia del monómero, un iniciador y un agente surfactante o emulsificante, la finalidad de este último es contribuir a la formación de micelas con tamaño entre 1nm y 1 μm , en estas se encontrara el monómero y en ocasiones el iniciador. Cada una de estas micelas trabaja como una micro fábrica de polimerización, si dentro de esta se encuentra contenido el monómero y el iniciador, entonces será una micela activa, si solo hay presencia del monómero la

micela será inactiva, a medida que la reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero para de esta manera obtener polímeros con elevados pesos moleculares¹⁴.

A continuación se muestra una representación de la formación de las micelas y del crecimiento del polímero dentro de ellas:

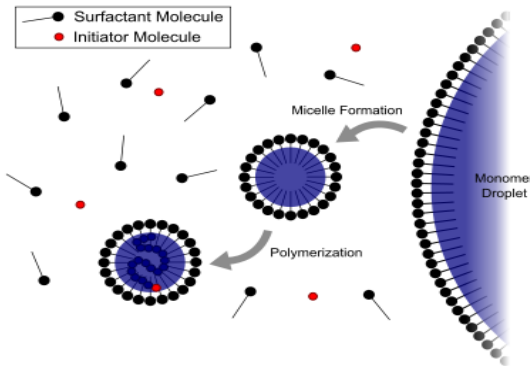


Figura 4. Formación de micelas y crecimiento del polímero en una polimerización en emulsión¹⁷.

La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo de fácil control de agitación y temperatura. A continuación se presentan los distintos tipos de emulsiones (Figura 5).

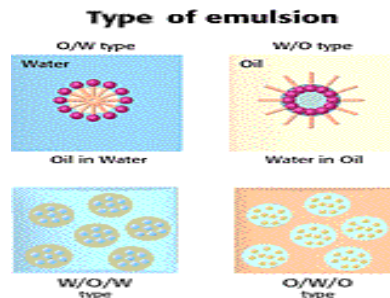


Figura 5. Representación esquemática de los tipos de polimerizaciones en emulsión¹⁸.

3.3. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS.

Los homopolímeros son polímeros formados por una sola unidad repetitiva, es decir, una sola unidad monomérica que se repite varias veces. (Figura 6).

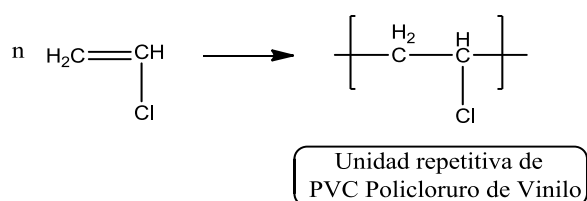


Figura 6. Ejemplo de un homopolímero como el policloruro de vinilo.

Por otro lado, si en la formación del polímero intervienen dos o más monómeros, y éstos se enlazan de manera covalente generando dos fragmentos distintos dentro de la cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero. Ver Figura 7.

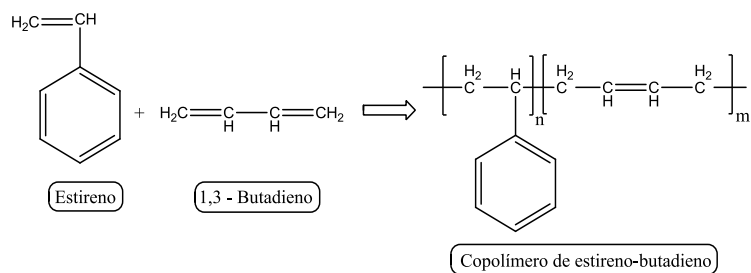


Figura 7. Ejemplo de un copolímero de estireno-butadieno¹⁹.

3.3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

Los copolímeros pueden ser clasificados como lineales o ramificados. A su vez los copolímeros lineales se pueden dividir en copolímeros alternantes, aleatorios o en bloque. Los alternantes son aquellos donde las unidades monoméricas presentes en la cadena del polímero se alternan consecutivamente, por su parte los aleatorios no tienen organizados de manera uniforme las unidades monoméricas y los copolímeros en bloque son aquellos cuyas unidades repetitivas forman segmentos que se repiten periódicamente. Se ha denominado copolímeros injerto a aquellos que se han formado a partir de la introducción de cadenas de polímero sobre una cadena polimérica previamente formada creando unos pequeños brazos que cuelgan de la cadena principal¹¹.

En la figura 8 se muestra una representación de los tipos de copolímeros.

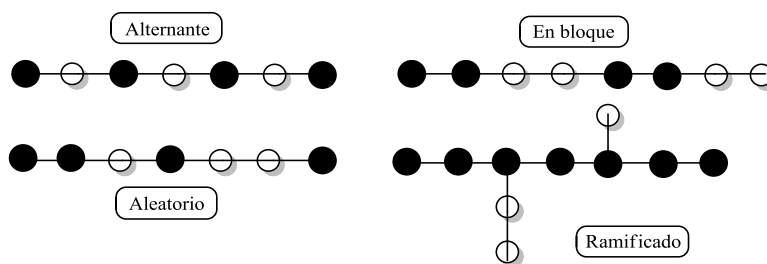


Figura 8. Clasificación de Copolímeros: a) alternante; b) aleatorio; c) en bloque; d) ramificado¹¹.

3.4. POLIELECTROLITOS.

Los polielectrolitos son polímeros de un elevado peso molecular, cuyas unidades repetitivas contienen grupos ionizables que al disociarse en soluciones acuosas

(agua), le confieren carga eléctrica a los polímeros. Éstos son denominados fuertes cuando en solución se disocian completamente y débiles cuando lo hacen de manera parcial²⁰.

3.4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLIELECTROLITOS.

Los polielectrolitos han sido clasificados teniendo en cuenta su carga como polielectrolitos catiónicos, aniónicos o neutros. También puede dividirse en naturales o sintéticos según su origen y dependiendo de su mecanismo de acción se dice que pueden ser denominados como coagulantes o floculantes²¹.

Catiónicos: Los polielectrolitos catiónicos son aquellos que dentro de su estructura química poseen grupos cargados positivamente, como por ejemplo la polietilenimina y el polivinilo de piridinio.

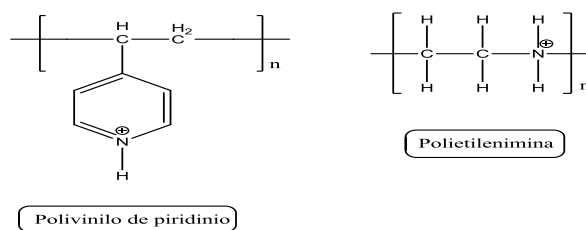


Figura 9. Polielectrolitos catiónicos²¹.

Aniónicos: Éstos son aquellos polielectrolitos que poseen cargas negativas y son utilizados en la remoción de partículas coloidales de carga opuesta, por ejemplo el poliacrilato y el sulfonato de poliestireno.

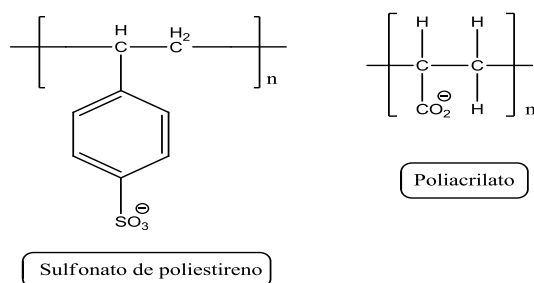


Figura 10. Polielectrolitos aniónicos²¹.

Neutros: No presentan en su estructura grupos funcionales cargados o tienen baja ionización, por ejemplo el polivinil alcohol y la acrilamida.

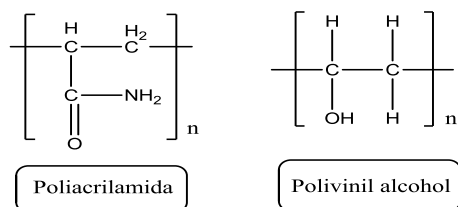


Figura 11. Polielectrolitos neutros.

Este tipo de polímeros han tenido gran repercusión en el campo investigativo ya que se les han atribuido diversas aplicaciones, entre las más importantes se encuentra el tratamiento de aguas residuales provenientes de distintos procesos ya que actúan como coagulantes o floculantes en el tratamiento físico-químico de éstas.

Los polielectrolitos naturales o biopolímeros son aquellos que son extraídos de fuentes naturales como ácidos nucleicos, proteínas, polipéptidos, polisacáridos etc. En la figura 12 vemos un ejemplo de un polímero natural.

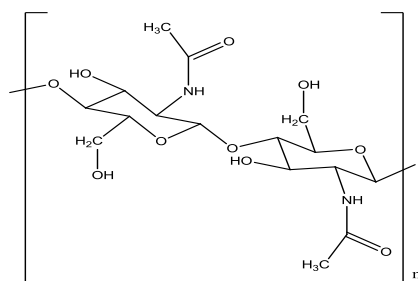


Figura 12. Quitina o poly (*N* – acetilglucosamina) ²².

Polielectrolito sintético: Pequeñas moléculas portadoras de carga eléctrica, polimerizadas formando largas cadenas, con la ventaja de su facilidad de fabricación en planta ²³. En la figura 13 se muestra un ejemplo de un polielectrolito sintético.

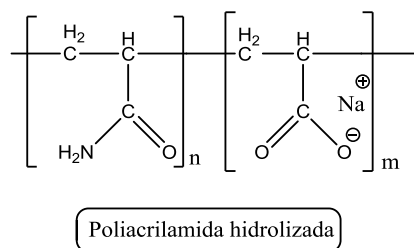


Figura 13. Poliacrilamida hidrolizada.

Los polielectrolitos sintéticos pueden ser utilizados como coagulantes para inducir una desestabilización eléctrica de las partículas coloidales cargadas, mientras que si son empleados como floculantes, su modo de accionar es entonces el de aglomerar las partículas en suspensión presentes en las aguas residuales a tratar para provocar finalmente la precipitación éstas mediante la formación de flocs de gran tamaño.

De acuerdo a las propiedades químicas del polielectrolito como el peso molecular y la densidad de carga, estos pueden ser utilizados de tres maneras distintas:

- Como coagulante primario, si se adiciona únicamente éste como agente coagulante.
- Como ayudante de coagulación, si el polielectrolito es adicionado antes del coagulante primario con el fin de provocar la desestabilización de la carga.
- Como floculante, si se añade luego de haberse adicionado el coagulante primario con el propósito de provocar la precipitación de los agregados.

3.4.2 POLIAMINAS

Las poliaminas pueden ser polímeros que contengan grupos aminos primarios, secundarios o terciarios o polímeros catiónicos con grupos amonios cuaternarios. Ejemplo de los primeros son las polivinilaminas y las polietileniminas lineales. Por otro lado, las poliaminas catiónicas son comúnmente los PolyDADMAC's y las poliaminas catiónicas de ECHy DMA (ver Figura 14).

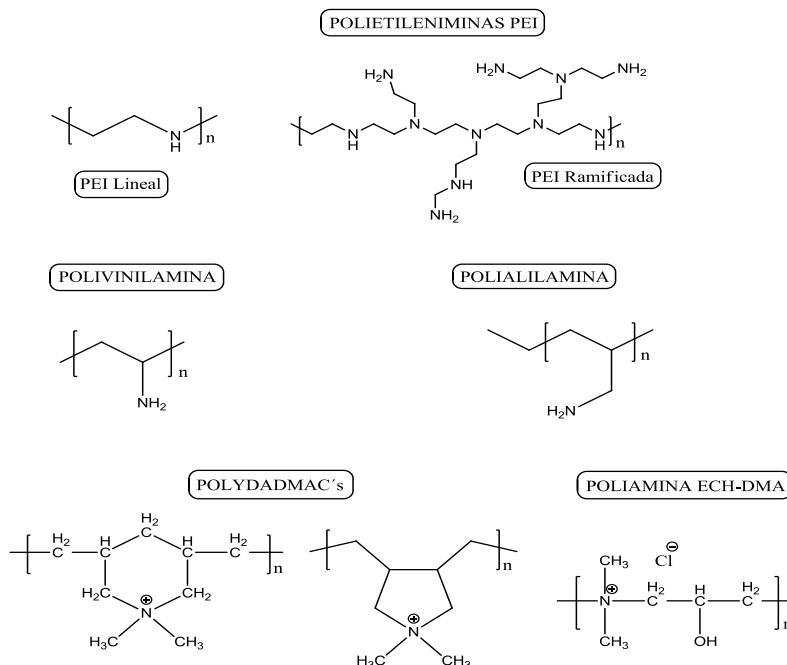
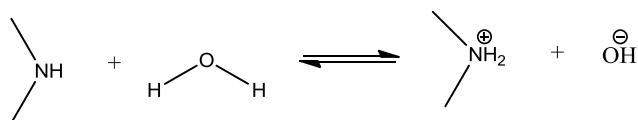


Figura 14. Estructuras de diferentes poliaminas²⁵.

Estos dos tipos de poliaminas difieren en sus propiedades químicas pues las poliaminas con grupos amonio cuaternarios no son afectadas por el pH del agua que se desea tratar, lo que si sucede con el otro grupo de poliaminas. El esquema 7 muestra como las poliaminas sin grupos amonios cuaternarios se pueden ver afectadas con la adición de agua o un medio básico puesto que a un valor de pH superior a la neutralidad el equilibrio de la reacción es desplazado hacia la formación de un polímero no iónico, por tal razón se emplean polímeros con nitrógenos cuaternarios que no se ven altamente afectados en un amplio rango de pH, permaneciendo casi intacta su capacidad de intercambio iónico y su poder de neutralización de cargas negativas (Ver Figura 15)²⁶.



Esquema 7. Hidrólisis de una amina secundaria como la dimetilamina DMA²⁶.

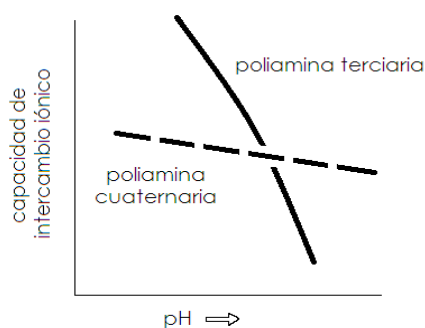


Figura 15. Diagrama general que muestra la pérdida de fuerza catiónica de las poliaminas terciarias a medida de aumenta el pH y la independencia relativa al pH de las poliaminas cuaternarias²⁶.

Tabla 2. Algunas características de los polielectrolitos orgánicos²⁶.

CLASE	EJEMPLO	PESO MOLECULAR	DISPONIBILIDAD
COAGULANTES CATIONICOS	Poliaminas	Menos de 1×10^5 g/mol	Soluciones acuosas
	Policuaternarios		
	EPI-DMA ^a		
FLOCULANTES CATIONICOS	Copolímero de Acrilamida-DMAEM ^b	Arriba de 1×10^6 g/mol	Polvos o emulsiones
	Copolímero de Acrilamida-CDADMA ^c		
	Aminas Mannich		
FLOCULANTES NO IÓNICOS	Poliacrilamidas	Arriba de 1×10^6	Polvos o emulsiones
FLOCULANTES ANIÓNICOS	Poliacrilatos	Arriba de 1×10^6	Polvos o emulsiones

a) EPI-DMA: Epiclorhidrina-Dimetilamina b) DMAEM: dimetil-aminoetil-metacrilato c) CDADMA: Cloruro de dialil-dimetil amonio.

El peso molecular es proporcional a la longitud de la cadena del polímero; la amplia selección de estructuras y pesos moleculares permite diseñar un polímero que responda a un problema específico de coagulación o floculación, aunque rara vez esto sea práctico por razones económicas.

Los polímeros orgánicos empleados en el tratamiento del agua pertenecen a dos tipos principales: coagulantes y floculantes. Los coagulantes son moléculas positivamente cargadas de peso molecular relativamente bajo. Aunque muestran cierta tendencia a enlazar, no son particularmente efectivas como floculantes. Los polímeros floculantes tienen pesos moleculares mucho más altos, y proporcionan largos puentes entre los pequeños flóculos para promover el crecimiento de la partícula. Los floculantes pueden ser catiónicos, aniónicos o no iónicos. Los

polímeros floculantes, a diferencia de los coagulantes, no son adecuados para la neutralización.

A diferencia de las sales de hierro y aluminio, los polielectrolitos orgánicos no producen flóculos voluminosos y gelatinosos. En las aplicaciones donde la adición de sólidos mejora los resultados, pueden ser necesarios coagulantes inorgánicos para complementar el uso de los polímeros. En comparación con los coagulantes metálicos, los polímeros no afectan al pH, y su desempeño no es sensible al pH del agua tratada²⁶.

3.5. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El tratamiento de aguas residuales hace referencia a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tiene como objetivo principal eliminar la mayor cantidad de los contaminantes presentes en éstas. La coagulación y floculación son operaciones unitarias relevantes las cuales son empleadas para extraer del agua los sólidos que en ella se encuentran suspendidos siempre y cuando su rapidez natural de asentamiento sea demasiado baja para proporcionar una clarificación efectiva.

Las aguas residuales contienen material suspendido, tanto sólidos que pueden asentarse como partículas lo suficientemente pesadas que en reposo logran precipitarse o sólidos dispersados que no lo hacen con facilidad. Una parte considerable de estos sólidos que difícilmente alcanzar asentarse son conocidos con el nombre de “coloides”. Los coloides son partículas de tamaños por debajo de las 10 micras que se encuentran estabilizados por cargas eléctricas de la misma naturaleza sobre su superficie, haciendo que se repelan con las partículas vecinas. Estas fuerzas de repulsión son las que mantienen alejadas a las partículas coloidales y evitan que puedan chocarse para formar masas de mayor tamaño llamadas flóculos²⁷.

3.5.1. COAGULACIÓN²⁷.

La coagulación es la desestabilización de las partículas coloidales mediante la neutralización de las fuerzas que las mantienen separadas, es decir, fuerzas electrostáticas.

En la figura 16 se observa como las sustancias químicas anulan las cargas eléctricas de la superficie del coloide permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos.

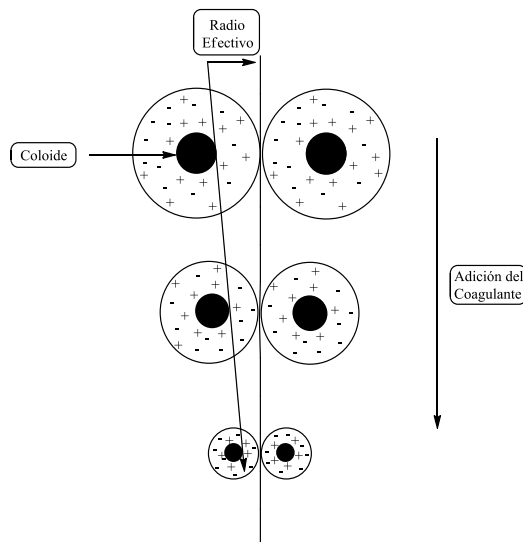


Figura 16. Neutralización de las cargas eléctricas sobre la superficie de un coloide²⁷.

Las sustancias químicas que logran la desestabilización de las partículas coloidales son conocidas como coagulantes. Comúnmente se han utilizado sales de hierro y aluminio con muy buenos resultados pero con algunas desventajas que se han superado en gran medida con la implementación de polielectrolitos.

Los mecanismos físico-químicos mediante los cuales se lleva a cabo el proceso de coagulación pueden ser:

- Compresión de la doble capa.
- Adsorción y neutralización de cargas.
- Atrapamiento de partículas en un precipitado.
- Adsorción y Puente.

Compresión de la doble capa:

Cuando se aproximan dos partículas semejantes, sus capas difusas interactúan y generan una fuerza de repulsión, cuyo potencial de repulsión está en función de la distancia que los separa y cae rápidamente con el incremento de iones de carga opuesta al de las partículas, esto se consigue sólo con los iones del coagulante.

Adsorción y Neutralización de Cargas

Las partículas coloidales poseen carga negativa en su superficie, estas cargas llamadas primarias atraen los iones positivos que se encuentran en solución dentro del agua y forman la primera capa adherida al coloide. El potencial en la superficie del plano de cizallamiento es el potencial electro cinético – potencial ZETA, este potencial rige el desplazamiento de coloides y su interacción mutua.

Atrapamiento de Partículas dentro de un Precipitado

Las partículas coloidales desestabilizadas, se pueden atrapar dentro de un flóculo, cuando se adiciona una cantidad suficiente de coagulantes, habitualmente sales de metales trivalente como el sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o Cloruro Férrico FeCl_3 , el flóculo está formado por moléculas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ o de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La presencia de ciertos aniones y de las partículas coloidales acelera la formación del precipitado.

Adsorción y Puente

En cualquier caso, se obtiene el tratamiento más económico utilizando un polímero aniónico, cuando las partículas están cargadas negativamente. La molécula de polímero puede así absorber una partícula coloidal en una de sus extremidades, mientras que los otros sitios son libres para absorber otras partículas. Por eso se dice que las moléculas de los polímeros forman el “puente” entre las partículas coloidales.

3.5.2. FLOCULACIÓN²⁷.

En ocasiones el proceso de coagulación no es suficiente para que los flóculos formados por la aglomeración de los coloides desestabilizados puedan asentarse con la rapidez deseada, para dicha situación se requiere la adición de un compuesto químico llamado floculante, el cual reúne las partículas floculadas en una red formando puentes de una superficie a otra y enlazando las partículas individuales en aglomerados.

El alumbre, las sales de hierro y los polímeros de alto peso molecular son floculantes comúnmente usados. La floculación es estimulada por medio de una agitación lenta que junta de manera progresiva los flóculos formados. Un mezclado vigoroso causa el rompimiento de éstos y raramente vuelven a formarse con una fuerza y tamaño óptimo. La floculación no solo incrementa el tamaño del flóculo, sino que también afecta su naturaleza física ya que los lodos producidos por la adición del floculante se pueden desecar con mayor rapidez, disminuyendo de esta manera el volumen y olor fétido de éstos.

4.MATERIALES Y MÉTODOS.

❖ MATERIALES

Para realizar la síntesis de las poliaminas catiónicas cuaternarias se utilizaron los siguientes reactivos químicos:

- DIMEHYLAMINE MINIMUM 60% SOLUTION

Proveedor: TAMINCO NV

Código del material: 51014-308

Cantidad: 3,200 toneladas

Lote: G120339688

Fecha de fabricación: abril de 2012

Fecha de caducidad: abril de 2014

Certificado de Calidad

Prueba Q0441004 (porcentaje DMA): 60,56%

- EPICHLOROHYDRIN

Proveedor: HANGZHOU TRIGGER CHEMICAL CO LTD

Cantidad: 5,175 toneladas

Lote: 2012FS005

Fecha de fabricación: 27/02/2012

Certificado de Calidad

Pureza: 99,93%

- DIETHYLENETRIAMINE

Proveedor: HANGZHOU TRIGGER CHEMICAL CO LTD

Cantidad: 6,045 Toneladas

Lote: 2012FS005

Fecha de fabricación: 01/02/2012

Certificado de Calidad

Pureza: 99,20%

- ETILENDIAMINA (grado reactivo)

Proveedor: MERCK

Cantidad: 1 litro

Lote: S5410847 008

Certificado de Calidad

Pureza: 99%

- HIPOCLORITO DE SODIO

Proveedor: CONQUIMICA

Cantidad: 1 tonelada

Lote: 20090520 - 07324

Certificado de Calidad

Concentración (%m/v NaOCl): 15,27%

❖ MÉTODOS DE ANÁLISIS

- I. PRUEBAS DE JARRAS
- II. RESISTENCIA AL CLORO
- III. DENSIDAD DE CARGA
- IV. PESO MOLECULAR
- V. VISCOSIDAD
- VI. PORCENTAJE DE SÓLIDOS
- VII. DENSIDAD
- VIII. pH
- IX. EFECTIVIDAD COMO BARREDOR DE CARGA ANIÓNICA

PRUEBAS DE JARRAS²⁸

En el método de prueba de jarras se utilizó un FLOC TESTER de DISPROQUIN S.A.S de marca HACH equipado con 5 vasos de 500 mL y agitadores magnéticos para cada uno. Este equipo se utilizó en conjunto con un phototester de marca NALCO CHEMICAL CO modelo D para determinar inicialmente la dosis óptima de coagulante primario (PAC) por medio de la reducción de la turbidez y posteriormente para evaluar la dosis óptima de poliamina catiónica para reducir total o parcialmente la dosis de PAC.

RESISTENCIA AL CLORO

El experimento para determinar la eficiencia de la poliamina catiónica en sistemas de aguas cloradas se realizó bajo las mismas condiciones de las pruebas de jarras donde se adicionó la dosis óptima de PAC y de poliamina bajo concentraciones de cloro de 0 a 1,2 ppm, el cual es el valor máximo permitido de cloro residual en aguas tratadas²⁹.

DENSIDAD DE CARGA³⁰

Para la determinación de la densidad de carga se utilizó un analizador de partículas cargadas de marca AFG ANALYTIC GMBH modelo CAS (charge analyzing system), el cual realiza una titulación con una solución de Pes-Na (Poliestirensulfonato de sodio) de concentración conocida utilizando la siguiente ecuación:

$$eq / L = \frac{V_t \times 0.001 eq / L}{\frac{V_1}{D_1} \times \frac{V_2}{D_2} \times 0.01 L}$$

Ecuación 1. Ecuación para calcular la densidad de carga.

Donde V_t es el volumen del titulante V_1 el volumen de muestra tomado, V_2 el volumen de muestra tomado de la primera dilución, D_1 es el volumen de la primera dilución y D_2 el volumen de la segunda dilución.



Figura 17. Analizador de partículas cargadas.

PESO MOLECULAR

El análisis del peso molecular del polímero se realizó mediante el método de viscosimetría capilar haciendo uso de un viscosímetro Ubelhode según la norma ASTM D445³¹.

VISCOSIDAD

La viscosidad del producto a escala industrial se determinó con un viscosímetro rotacional de marca BROOKFIELD³² modelo RVF-100, haciendo uso de la aguja 1 a 50 RPM de acuerdo a que el producto es de baja viscosidad y siguiendo el instructivo del laboratorio de calidad de la empresa. A escala de laboratorio se utilizó un viscosímetro de burbuja marca GARDNER³³ INSTRUMENTS modelo VG-9100 ya que este requiere pequeñas cantidades de muestra para llevar a cabo la medición.



Figura 18. Viscosímetro Brookfield.



Figura 19. Viscosímetro Gardner.

PORCENTAJE DE SÓLIDOS³⁴

La medición del porcentaje de sólidos se realizó utilizando una balanza de humedad marca METTLER modelo PE 360 a 105 °C, sometiendo a calentamiento durante 1 hora 1 gramo de la poliamina catiónica sobre un disco de aluminio. Transcurrida la hora de calentamiento la muestra es puesta durante 5 minutos en un desecador y finalmente por diferencia de peso es medido este parámetro en una balanza analítica marca OHAUS modelo GA200D y utilizando la ecuación 2.

$$\%Sólidos = \frac{(Peso\ final\ del\ recipiente - Peso\ Inicial\ del\ recipiente)}{Peso\ de\ la\ muestra} \times 100$$

Ecuación 2. Ecuación para calcular el porcentaje de sólidos.

DENSIDAD³⁵

La densidad fue determinada con una micropipeta calibrada de 1 mL de marca EPPENDORF modelo Multipette plus. Se vertía 1 mL de poliamina catiónica sobre un vaso puesto en una balanza analítica marca modelo y utilizando la ecuación XX se halló el valor de esta propiedad.

$$d = \frac{m}{v}$$

Ecuación 3. Ecuación para calcular la densidad.

Donde m es la masa medida en la balanza y v es el volumen de muestra añadido al vaso (1 mL).

MEDICIÓN de pH³⁶

El pH de la solución del polielectrolito catiónico fue medido con un pH-metro marca SCHOTT instruments modelo Lab 850 (Ver imagen XX) a 25 °C calibrado con soluciones buffer de pH 4,00 7,00 y 10,00 con una calibración del 99,60% y un nivel de sensor de 3.

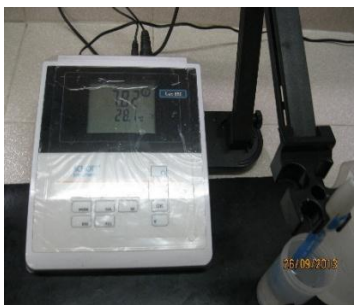


Figura 20. pH-metro SCHOTT.

EFFECTIVIDAD COMO BARREDOR DE CARGA ANIÓNICA

La aplicación principal que tiene este tipo de polímeros catiónicos es como barredores de carga aniónica previo al proceso de encolado en la fabricación del papel, debido a esto se realizaron unos ensayos utilizando el analizador de partículas cargadas para determinar su eficiencia en el barrido de materia cargada negativamente en aguas de pulpa. Se prepararon soluciones al 0,05% de poliaminas catiónicas sintetizadas en la empresa y de dos productos comerciales y se comparó su efectividad analizando la reducción del potencial negativo presente en aguas de pulpa fresca.

5. RESULTADOS.

SÍNTESIS DE LAS POLIAMINAS CATIÓNICAS.

Preliminares: Para los primeros experimentos a escala de laboratorio se probaron diferentes relaciones molares de ECH y DMA encontrando que la reacción era demasiado exotérmica y que la relación molar que mayor densidad de carga le generó al producto era de 1:1 ($> 4000 \text{ mEq/L}$). Luego de determinar la relación molar se probaron diferentes porcentajes de sólidos para evitar que la reacción se fuera o muy rápida o demasiado lenta. Se hicieron rampas de porcentajes de sólidos de 20 a 70% y se encontró que para 50% de sólidos se obtuvo un buen control de los parámetros de la reacción evitando la gelación del producto con porcentajes de sólidos muy altos y tiempos de reacción extremadamente largos a muy bajos porcentajes de sólidos.

La temperatura de la reacción también juega un papel muy importante en la reacción ya que altas temperaturas favorecen la gelación del producto y bajas temperaturas hacen muy lenta la reacción y no favorecen el crecimiento de la cadena polimérica. Para encontrar la temperatura óptima de polimerización se hizo una rampa de temperaturas encontrando que para 80°C se obtuvo el producto con la mayor densidad de carga y baja viscosidad mejorando su solubilidad en agua.

La velocidad de adición óptima de la ECH fue determinada variando el flujo de adición en las válvulas de entrada al reactor puesto que flujos lentos retardan la polimerización y el caso opuesto favorece la reacción entre moléculas de ECH generando un subproducto con apariencia de caucho en las paredes del reactor.

El flujo óptimo de adición fue de 0,08 Kg/min permitiendo un tiempo de polimerización de 8 horas.

NOTA: la polimerización se llevó a cabo con agitación mecánica a 60 RPM. A escala de laboratorio se utilizó un agitador mecánico marca HEIDOLPH modelo RZR 1 y a escala industrial fue necesario un moto-reductor de 1,5 Hp.

6. ANÁLISIS.

La caracterización de la poliamina catiónica sintetizada de ECH y DMA muestra claramente que el producto deseado fue obtenido bajo las condiciones y parámetros de reacción encontrados, generándole al producto una densidad de carga superior a los 4000 mEq/L idónea para neutralizar y remover partículas cargadas negativamente como ayudantes de coagulación y como barredor de carga aniónica en el proceso de fabricación del papel.

Los espectros tomados a la poliamina de epiclorhidrina y dimetilamina fueron analizados y a continuación se muestran los datos más relevantes de dichos análisis.

En el espectro de FT-IR se puede observar la vibración de tensión del grupo hidroxilo alrededor de 3500 cm^{-1} , de igual manera aparecen las vibraciones de los grupos metilos, metilenos y metinos del polímero en la región comprendida entre 2800 y 3000 cm^{-1} . La vibración del enlace C – O y C – N se observan alrededor de 1000 y 1200 cm^{-1} . La vibración de deformación del enlace C – H se presenta entre 1400 y 1500 cm^{-1} . La señal entre 1600 y 1700 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de deformación del enlace N – H.

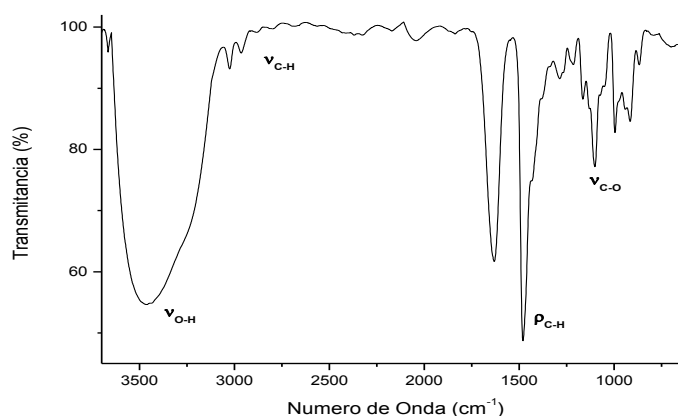


Figura 21. Espectro Infrarrojo del producto PA500L.

Por otro lado, se llevó a cabo la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) del polielectrolito catiónico sintetizado.

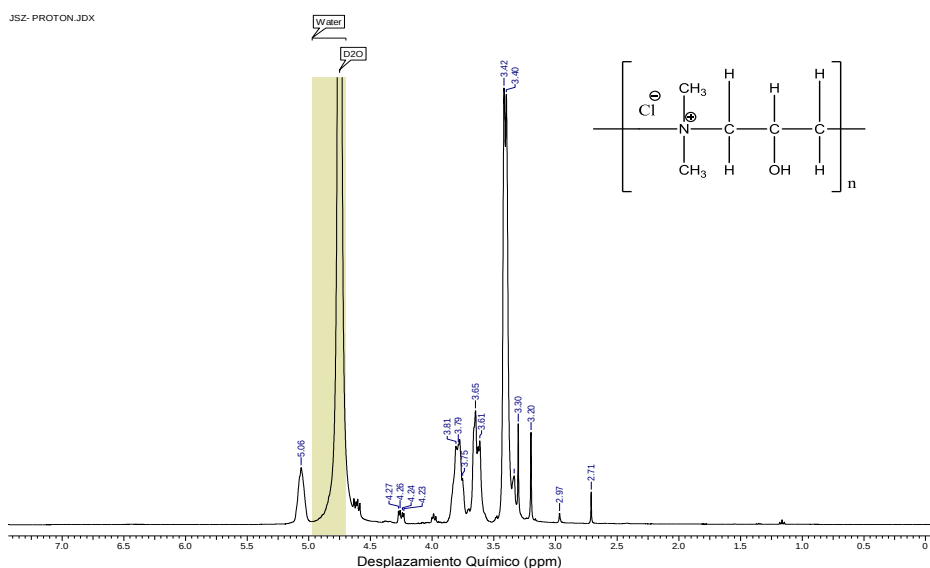
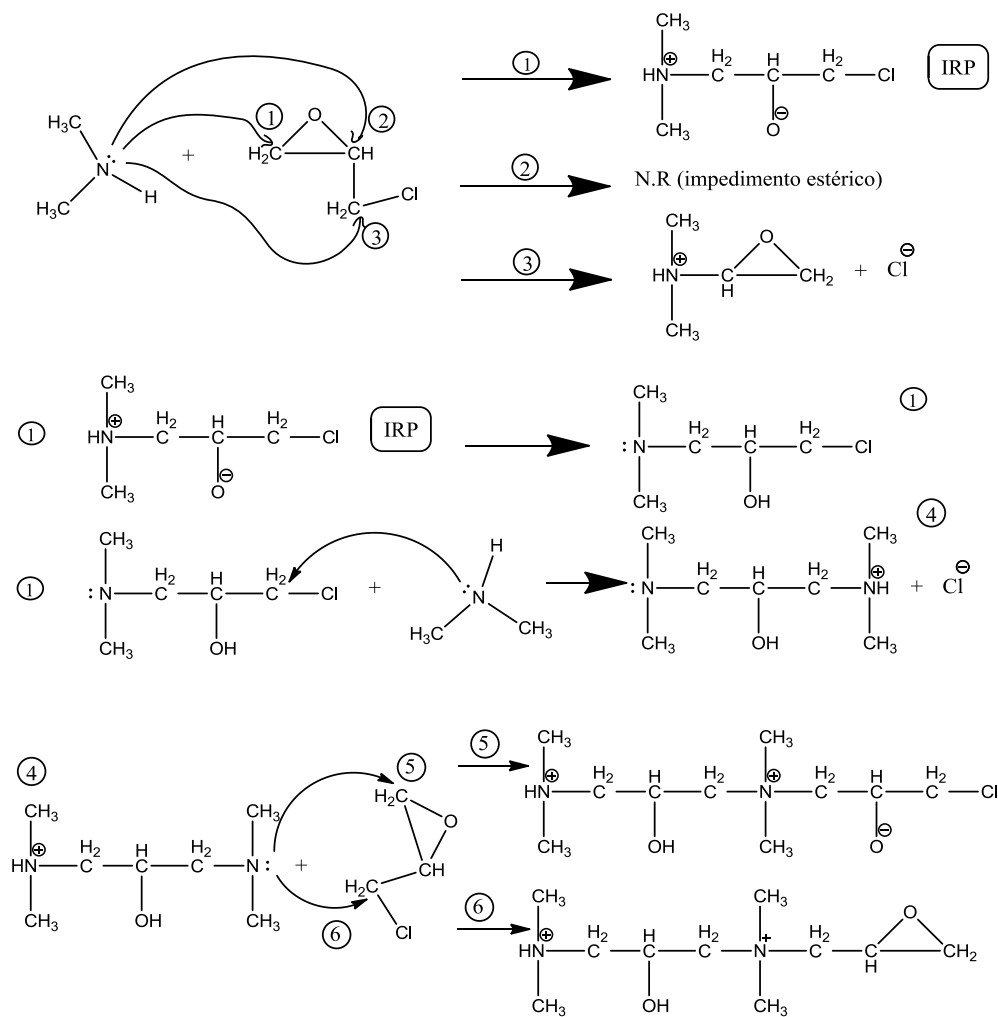


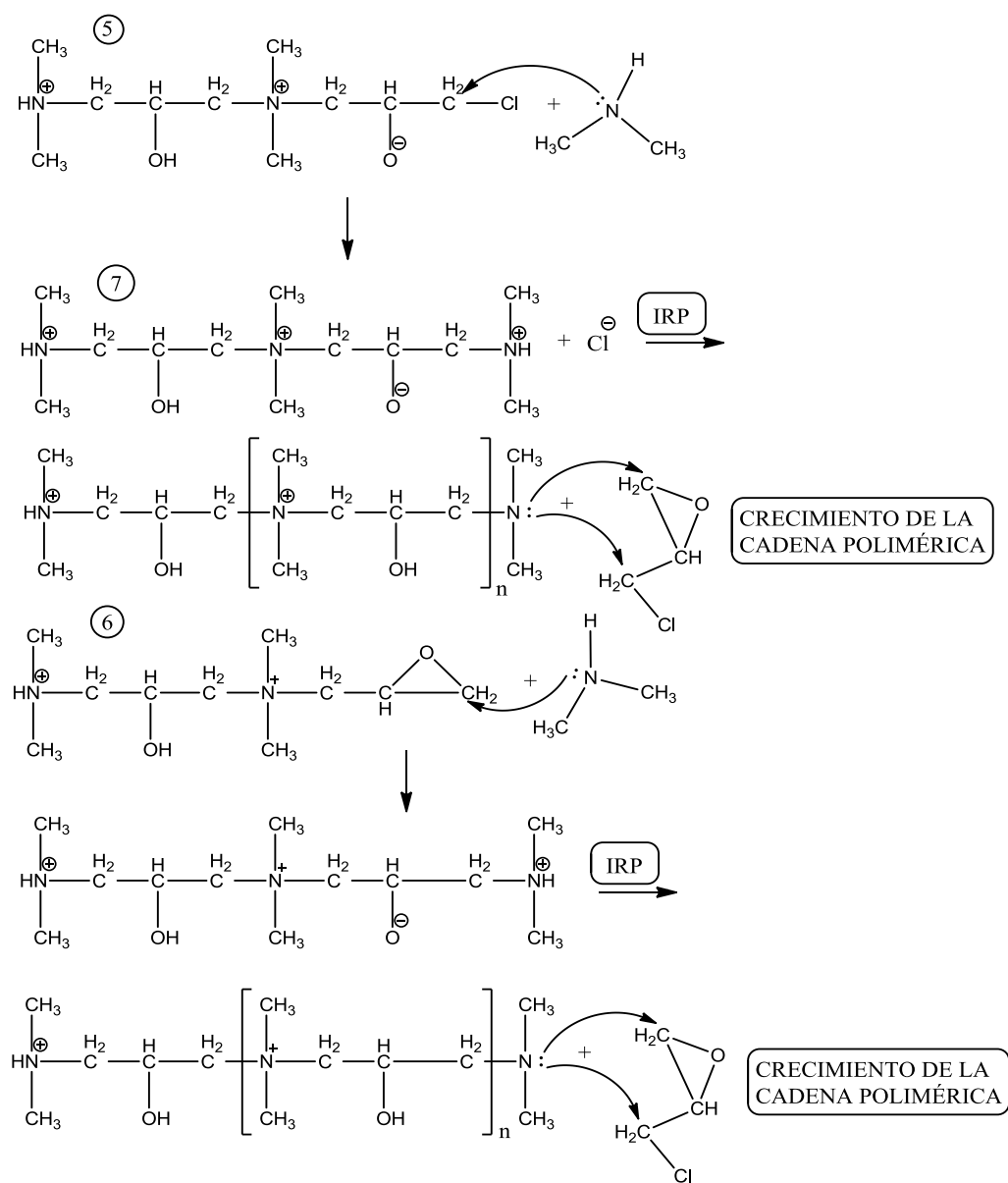
Figura 22. Espectro de RMN- ^1H a 440 MHz del producto PA500L en D_2O .

En el espectro de RMN- ^1H de la poliamina se pueden observar las señales propias del polímero como el multiplete entre 3.39 y 3.43 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilos enlazados al nitrógeno, aunque se debería de ver un singulete para esta señal, lo cual se debe a la presencia en el polímero de varios grupos de metilos que no presentan el mismo ambiente magnético, es decir, se debería ver varias señales correspondientes a estos grupos metilos. A campo más bajo se encuentran las señales correspondientes a los grupos metino y metileno del polímero entre 3.50 y 3.90 ppm, por otro lado la señal a 5.06 ppm corresponde al protón del grupo hidroxilo; de igual manera existen señales correspondiente al monómero remanente.

Una vez finalizados los estudios de caracterización se procedió a plantear un posible mecanismo mediante el cual se produjo la formación y el crecimiento de la

cadena polimérica basados en los datos experimentales del seguimiento de la densidad de carga de la poliamina.



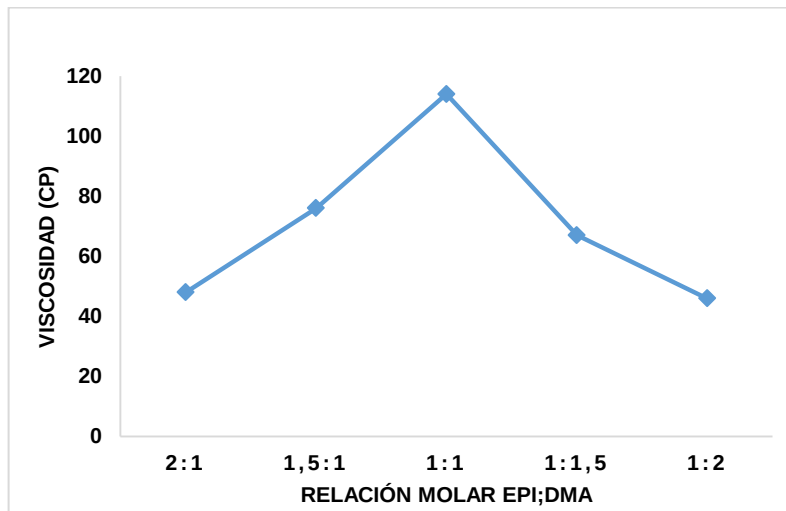


Esquema 8. Mecanismo de la reacción de formación del polímero EPI-DMA (DISPRO-PA500L).

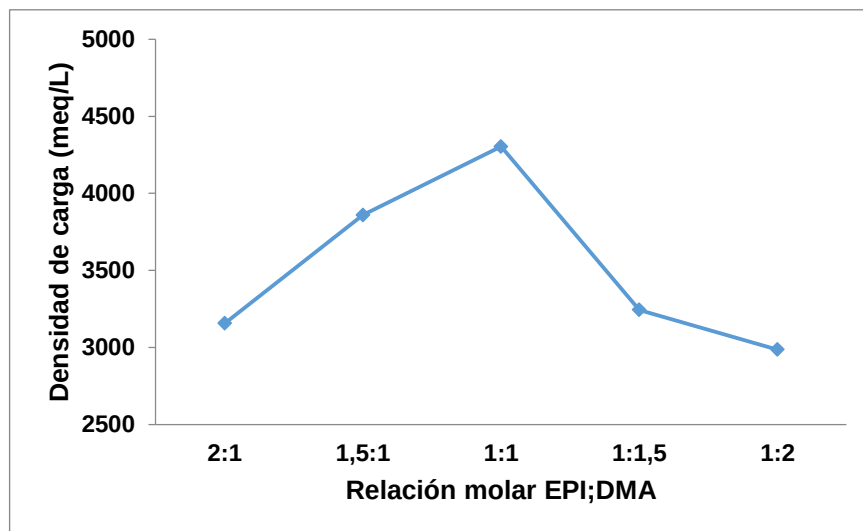
7. DISCUSIÓN.

Con el fin de obtener el producto PA500L con las mejores propiedades químicas y físicas se realizaron una gran cantidad de experimentos para poder estandarizar todos y cada uno de los parámetros que caracterizan esta reacción de policondensación entre la epiclorhidrina y la dimetilamina.

El primer parámetro a evaluar fue la relación molar de los monómeros de partida con el fin de conocer qué relación le daría al producto las mejores propiedades químicas y físicas. Para ello, se realizaron experimentos variando la relación molar de la EPI y las aminas hasta obtener un patrón similar donde la relación molar que le dio mejor resultados de viscosidad y densidad de carga al polielectrolito fue 1:1 de EPI: Amina (ver Gráfica 1 y 2). Se muestra a continuación el efecto causado por la relación molar sobre estas dos propiedades.

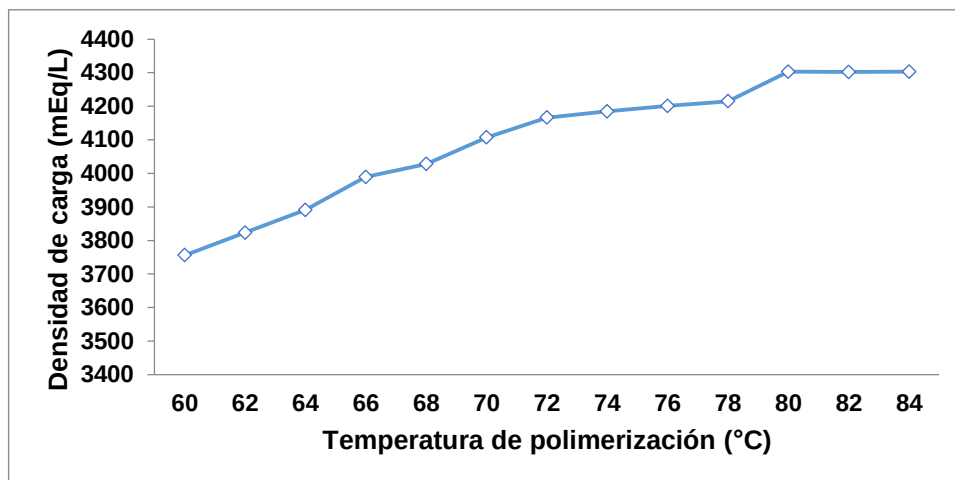


Gráfica 1. Efecto de la relación molar sobre la viscosidad.



Gráfica 2. Efecto de la relación molar sobre la densidad de carga.

Posteriormente se determinó como segundo parámetro de reacción el porcentaje de sólidos, ya que es indispensable llevarla a cabo con una concentración de sólidos no demasiado alta para tener control sobre la exotermia de la reacción puesto que con un flujo de adición rápido de epiclorhidrina y un porcentaje de sólidos alto la exotermia generada causaría una inminente explosión. Para ello, se llevaron a cabo experimentos donde se varió el porcentaje de sólidos y se encontró una relación óptima entre control de la exotermia y velocidad de la reacción con un porcentaje de sólidos del 50%. Luego, se obtuvo la temperatura óptima de reacción para la adición de la epiclorhidrina, todo esto con la finalidad de alcanzar el valor más alto de la densidad de carga. Estos ensayos se llevaron a cabo haciendo una rampla de temperaturas entre 30 y 85 °C. En la gráfica 3 se muestran los valores entre 60 y 84°C puesto que para temperaturas muy bajas la densidad de carga fue relativamente baja (inferiores a 3300 meq/L) y la velocidad de reacción era demasiado lenta (entre 12 y 14 horas de adición), mientras que a temperaturas elevadas se obtenían densidades de carga altas (>4300 meq/L) con velocidades de adición entre 5 y 8 horas; esto indica condiciones de operación favorables a escala industrial.



Gráfica 3. Efecto de la temperatura de polimerización sobre la densidad de carga.

La velocidad de adición de la ECH se determinó en conjunto con la temperatura de adición pues se encontró que para 80 °C el tiempo total de adición fue de 8 horas lo que indica que se adicionaron en promedio 0,08 Kg/min.

Teniendo el control de los parámetros de la primera etapa (adición de la epiclorhidrina – formación de aminas terciarias) se procedió a realizar el análisis de la segunda etapa donde se buscaba el crecimiento de la cadena polimérica (policuaternización de los átomos de nitrógeno) y por consiguiente un aumento en la viscosidad del polímero catiónico debido al incremento de su peso molecular.

La segunda etapa denominada “crecimiento de la cadena polimérica o policuaternización” consistió en llevar la temperatura de la solución entre 80 y 90°C obteniendo un rango de temperaturas de reacción y por ende un grupo de valores de densidad de carga. Estas mediciones se realizaron hasta obtener un valor constante para la densidad de la carga de la solución realizando un seguimiento cada 15 minutos. Los resultados finales de esta segunda etapa fueron consistentes y se encontró que a una temperatura de 85°C y un tiempo de reacción entre 1 hora fue suficiente para obtener los mejores valores para la densidad de carga y la viscosidad; tomando como análisis de la viscosidad

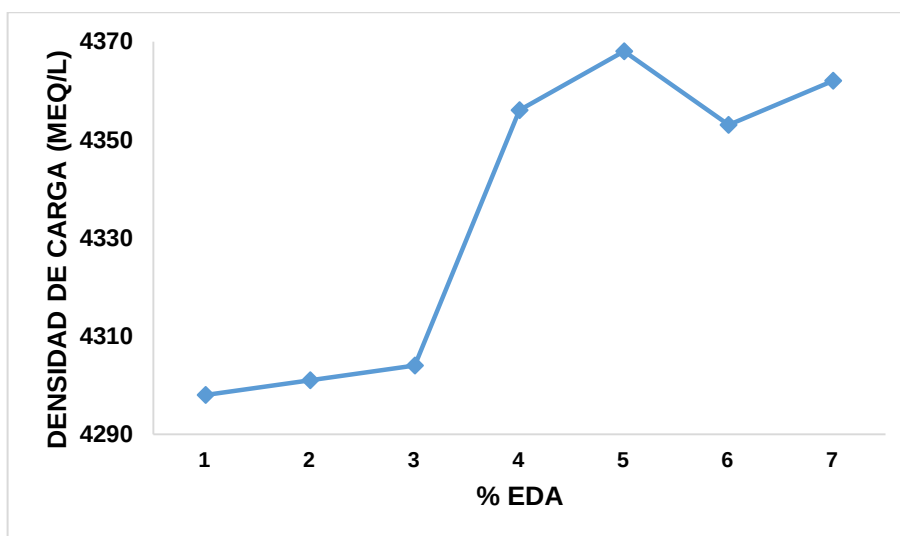
durante el proceso la viscosidad Gardner y Brookfield. Después de la primera hora a 85 °C la densidad de carga no aumento por lo que no fue necesario una segunda hora a dicha temperatura.

Finalmente se tuvo la idea de aumentar un poco más la temperatura con el ideal de averiguar si era posible elevar aún más el valor de la densidad de carga y la viscosidad. Para ello se realizaron experimentos donde se llevó la temperatura de la solución a 90°C hasta alcanzar un valor constante para la densidad de carga evitando llegar al punto de gelificación donde la viscosidad llega a ser tan alta que la solución se fija sobre las paredes del reactor formando una gelatina o goma, lo cual cambia las propiedades que se desean obtener para el polielectrolito catiónico. Luego de obtener los resultados de estos experimentos se encontró que la densidad de carga no aumentaba considerablemente y que se generaban riesgos al llegar al límite con el punto de gelación; lo cual es un grave inconveniente si se tiene en cuenta que un producto gelado podría causar daños graves al sistema de agitación del reactor. Además, si se analiza desde el punto de vista económico, no es conveniente para la empresa tener el producto más tiempo dentro de un reactor bajo agitación y a altas temperaturas si el mejoramiento de las propiedades del polímero no lo ameritan.

El polielectrolito catiónico fue sintetizado con excelentes resultados de densidad de carga y viscosidad de acuerdo a los requerimientos de éste para ser usado como ayudante de coagulación y como barredor de carga aniónico.

Finalmente, después de obtener el producto PA500L, se trabajó en la síntesis del producto PA500M el cual consistió en el mismo proceso de producción con la adición de pequeños porcentajes de EDA como agente modificante de la cadena polimérica lineal con el objetivo de enlazar las cadenas poliméricas y de esta manera entrecruzarlas para aumentar la viscosidad y por ende el peso molecular del polímero según lo investigado por Gao et al⁴. Para esto se adicionaron diferentes cantidades de etilendiamina en un rango de 1 al 7 % en peso del total de los monómeros de partida, encontrándose aumentos muy leves en la densidad

de carga, la viscosidad y el peso molecular del polielectrolito lo que indica que no es rentable para la empresa adicionar un reactivo costoso el cual no le provee al producto una mejora sustancial en sus propiedad principal (ver figura 4).



Gráfica 4. Efecto del % de EDA sobre la densidad de carga.

En las Tablas 3 y 4 se presenta los datos obtenidos para los ensayos que mostraron los mejores resultados en cada etapa de la reacción para el producto final.

Tabla 3. Datos obtenidos para los parámetros de reacción para la síntesis de las poliaminas catiónicas en la primera etapa de adición de la epiclorhidrina.

ENSAYO	OBJETIVO	pH (Inicial)	pH (Final adición)	Viscosidad Gardner	DENSIDAD DE CARGA
F.2-E#1-1	ADICIONAR EPI T° 40-42 °C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,18	8,52	A-1	3581
F.2-E#1-2	ADICIONAR EPI T° 50-52 °C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,67	8,40	A	3359
F.2-E#1-3	ADICIONAR EPI T° 60-62 °C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,58	8,40	B	3452
F.2-E#1-4	ADICIONAR EPI T° 70-72 °C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12	8,40	B-E	3645
F.2-E#1-5/1	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,32	8,26	B	3052
F.2-E#1-5/2	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,70	8,28	B-E	3475
F.2-E#1-6	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,47	8,18	B-E	3404
F.2-E#1-7	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C DESPUES DE LA ADICION DE EPI AJUSTAR pH 9-10 SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C	12,74	7,16 9,95	E	2949
F.2-E#1-8	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C DESPUES DE LA ADICION DE EPI AJUSTAR pH 8-8,5 SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C HACER PERFIL DE pH	12,60	7,92 8,23	F	3174
F.2-E#1-9	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C DESPUES DE LA ADICION DE EPI AJUSTAR pH 8,5-9,0 SOSTENER 2 HR T° 80-82 °C HACER PERFIL DE pH	12,59	8,20 8,60	B-E	3388
F.2-E#1-10	ADICIONAR EPI INICIAR CALENTAMIENTO SOSTENER T° 80- 82°C SOSTENER 2 HR T° 90-92 °C	12,30	7,88	B-E	3126

Tabla 4. Datos obtenidos de los parámetros más relevantes durante las siguientes dos horas después de haberse finalizado la adición de la epiclorhidrina.

PRIMERA HORA				SEGUNDA HORA			
T(°C)	pH	Viscosidad	DENSIDAD	T(°C)	pH	Viscosidad	DENSIDAD
PROMEDIO	FINAL	Gardner	DE CARGA	PROMEDIO	FINAL	Gardner	DE CARGA
80	7,20	F	2.907	81	7,10	F	3.491
80	7,36	G	3.224	81	7,18	H	3.410
80	7,24	G	3.349	85	6,66	G	3.438
81	7,60	F	3.353	81	7,23	F	3.409
80	7,90	B	3.207	80	7,74	B-E	3.213
81	7,45	G	3.531	81	7,23	G	3.454
81	7,88	E	3.484	81	7,97	G	3.475
82	9,88	B-E	2.948	83	10,03	B-E	3.172
80	7,42	G-H	3.426	80	7,16	H	3.816
83	8,41	G	3.405	80	8,45	F	3.451
91	7,42	E	3.424	91	7,10	F	3.432

A continuación se presentan las especificaciones finales del producto PA500L para los lotes producidos.

Tabla 5. Especificaciones obtenidas para el producto PA500L al finalizar la reacción.

ESPECIFICACIONES PRODUCTO TERMINADO							
APARIENCIA LIQUIDO LIBRE DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN	COLOR LEVEMENTE AMARILLO	SOLUBILIDAD a 25 °C COMPLETA EN AGUA	p H (Directo a 25 °C)	DENSIDAD (g/mL a 25°C)	VISCOSIDAD a 25°C(cps)	% SOLIDOS	DENSIDAD DE CARGA
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,15	1,143	52	50,02	3.389
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,05	1,138	58	50,25	3.458
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	6,80	1,138	58	51,11	3.475
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	6,78	1,137	54	51,20	3.412
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,64	1,135	46	49,42	3.156
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,25	1,139	62	50,73	3.698
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,92	1,135	54	50,03	3.570
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	10,40	1,149	46	48,68	3.223
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,24	1,136	70	49,62	3.805
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	8,36	1,134	60	48,86	3.510
CUMPLE	AMARILLO CLARO	CUMPLE	7,09	1,138	50	50,69	3.660

Luego de observar los resultados obtenidos se puede afirmar que las poliaminas catiónicas pueden ser producidas mediante una reacción de condensación entre un epóxido como el grupo oxirano de la epiclorhidrina y una alquilamina secundaria como la dimetilamina. Los grupos oxiranos y las aminas tienen grupos funcionales antagonistas que favorecen el ataque nucleofílico de la amina sobre los grupos oxirano, abre el anillo oxirano de la epiclorhidrina y se polimeriza con la subsiguiente condensación o la liberación de agua. Como esta reacción de condensación se produce típicamente un policondensado lineal, una amina

primaria tetra funcional, tal como etilendiamina, se puede utilizar para formar un polímero ramificado donde el agente entrecruzante une o enlaza las cadenas de polímero lineal presentes en la solución aunque los resultados mostraron que la adición de EDA no produjo un producto muy viscoso que indicara un aumento sustancial del peso molecular.

Las aminas utilizadas generalmente para la síntesis de poliaminas catiónicas son primarias o secundarias de cadenas alquílicas cortas ya que aminas terciarias o aminas con cadenas alquílicas largas requerirían condiciones de producción más drásticas por el impedimento estérico que sufriría el par electrónico libre de la amina a causa de grupos voluminosos para atacar y abrir el anillo de la ECH. Esto explica los resultados obtenidos para la reacción de la ECH con DETA donde se alcanzaron densidades de carga de máximo 4100 meq/L; indicando de esta manera que la reacción fue menos efectiva como en la reacción con DMA donde la carga fue de 4300 mEq/L.

Para lograr un excelente porcentaje de rendimiento de reacción se hicieron reaccionar los monómeros ECH y DMA en una relación molar 1:1 lo que produjo que el ataque nucleofílico de la mayoría de las moléculas de amina sobre el anillo epóxido y de esta manera obtener el mayor valor para la densidad de carga y peso molecular del polímero. No es recomendable dejar residuos de monómero residual ya que se ha encontrado que la ECH tiene efectos mutagénicos⁸.

Si se hace referencia al otro monómero utilizado en la reacción se podría hablar del uso de epihalohidrinas como la epibromohidrina, pero en términos de disponibilidad comercial y de economía es preferible hacer uso de la epiclorhidrina.

A la hora de la escogencia de los monómeros que serán utilizados para la reacción de policondensación es recomendable no usar monómeros que contengan en su estructura grupos hidrofóbicos voluminosos puesto que éstos podrían disminuir la solubilidad del polielectrolito catiónico sintetizado, lo cual es un factor muy negativo debido a que uno de las principales requisitos de este tipo

de compuestos para ser utilizado en sistemas de tratamiento de aguas es precisamente la solubilidad en agua.

La solubilidad del polielectrolito catiónico es de primordial cuidado durante toda la reacción puesto que, a altas temperaturas o flujos de adición de ECH muy altos es posible que el polímero alcance el punto de gelación, donde se pierde la solubilidad y la reacción es irreversible por lo que ya no sería posible devolver el producto del estado gel a líquido.

PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO.

De acuerdo a la información suministrada por la literatura el peso molecular viscoso para las poliaminas catiónicas de epiclorhidrina y dimetilamina es menor de 1×10^5 g/mol, dependiendo de las condiciones de reacción como la relación molar, la temperatura de polimerización, tiempos de reacción y velocidad de adición de la epiclorhidrina²⁶.

Luego de realizar la viscosimetría capilar con un viscosímetro Ubbelohde fue posible determinar el peso molecular viscoso para los productos PA500L (L= low sin etilendiamina) y PA500M (M= médium con etilendiamina), los cuales arrojaron valores de $2,29 \times 10^4$ y $2,78 \times 10^4$ g/mol respectivamente. Esto indica que la adición de un agente modificante o entrecruzante como la etilendiamina al medio de reacción no ocasionó un aumento significativo en el peso molecular del polímero. De acuerdo a lo anterior, se tomó la determinación de utilizar únicamente el producto PA500L.

El peso molecular viscoso se puede calcular utilizando la ecuación 4 de MarkHouwink-Sakurada en la cual M_v es el peso molecular viscosimétrico promedio y K y α son constantes para un sistema dado polímero/disolvente/temperatura. Se puede calcular el peso molecular si se conocen los valores de K y α para un conjunto de condiciones particulares.

La medición del peso molecular viscoso de la poliamina cationca PA500L se determinó preparando diluciones de polímero en una solución salina de NaCl 0.1M.

$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha},$$

Ecuación 4. Ecuación de MarkHouwink-Sakurada.

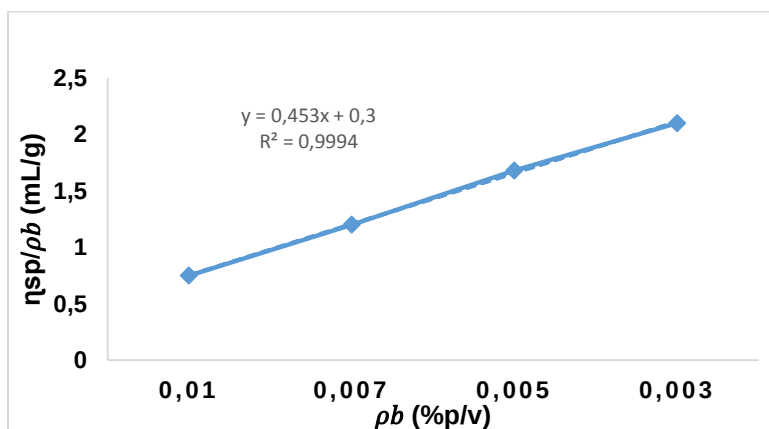
Donde $\alpha = 0.38$ y $k = 6.61 \times 10^{-3}$ según lo reporta la literatura³⁷.

$$M_v = \left(\frac{0.30}{6.61 \times 10^{-3}} \right)^{1/0.38} = 2,29 \times 10^4 g/mol$$

El valor $[\eta] = 0.30$ se determinó utilizando el valor del intercepto mostrado en la ecuación de la gráfica de la viscosidad reducida Vs. Concentración (%p/v) de polímero y mediante la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{\rho b} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \rho b$$

Ecuación 5. Ecuación de Huggins.



Gráfica 5. Viscosidad reducida vs. Concentración de las soluciones.

Tabla 6. Datos obtenidos para la determinación del peso molecular viscoso del polielectrolito catiónico DISPRO-PA500L.

PESO MOLECULAR VISCOSO Mw				
Concentración (g/mL)	0,01	0,007	0,005	0,003
Densidad (g/mL)	1,313	1,311	1,3086	1,3059
Tiempo promedio (s)	275,48	271,25	268,02	264,87
Viscosidad Intrínseca [η]	0,30			
Constante α	0,38			
Constante K	6,61 E-03			
Peso Molecular Mw	2,29 E+04			

NOTA: las soluciones fueron preparadas en una solución salina de cloruro de sodio 0.1M debido que el polímero es un polication y la sal solvata (estabiliza) los iones en solución disminuyendo al máximo las repulsiones logrando así una medida más exacta del peso molecular promedio en viscosidad³⁵.

DENSIDAD DE CARGA.

La densidad de carga es una medida de la distribución de la carga eléctrica sobre un volumen de una partícula que puede ser un átomo o una molécula. Este parámetro es fundamental ya que a mayor densidad de carga se pueden neutralizar la carga de mayor cantidad de partículas coloidales cargadas negativamente presentes en las aguas residuales a tratar³⁸.

Debido a lo mencionado anteriormente se realizó un seguimiento de este parámetro durante toda la reacción hasta encontrar el valor más alto posible realizando la variación de todos y cada uno de los parámetros de la reacción. Finalmente se encontró un valor superior a los reportados por otros investigadores

donde se alcanzan valores de densidad de carga de 4303 meq/L. El rendimiento de la reacción fue superior al 97% y se logró al final obtener un producto libre de partículas en suspensión o subproductos de epiclorhidrina o amina residual.

Cabe mencionar que el único átomo de la estructura del polímero que le provee carga eléctrica es el **N** nitrógeno cuando se encuentra cuaternizado, y se puede observar en su estructura que hace parte de la cadena principal (ver figura 23). Éste polielectrolito catiónico puede ser clasificado como un **ioneno**, es decir, un polímero donde el átomo o los átomos que le confieren la carga eléctrica al polímero se encuentran dentro de la cadena principal.

PA500L

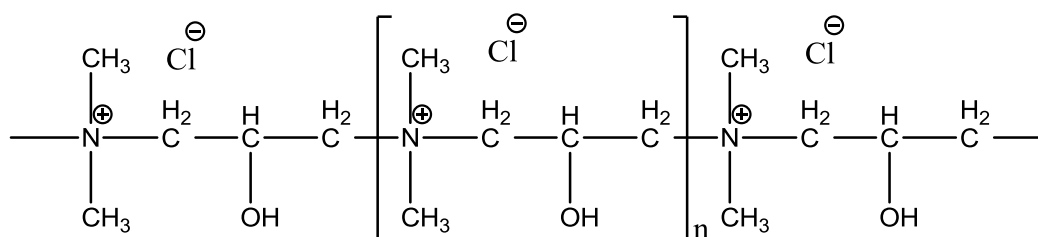


Figura 23. Estructura química de la poliamina catiónica de ECH y DMA.

ESTRUCTURA QUÍMICA.

Se puede observar en la estructura química de los dos polímeros sintetizados la presencia de grupos hidroxilo –OH, los cuales al ser hidrofílicos ayudan a la solubilidad de éstos en medio acuoso. Por esta razón, es importante a la hora de realizar la síntesis de este tipo de polímeros la selección de los monómeros, puesto que monómeros con grupos funcionales hidrofóbicos disminuyen la solubilidad del polielectrolito.

La reacción de policondensación entre la epiclorhidrina y la dimetilamina produce un polímero lineal, como se muestra en la figura 24 (producto PA500L). Dicha linealidad se pierde al adicionar un agente entrecruzante o modificante de cadena,

el cual genera el enlazamiento o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas lineales formando una red tridimensional de mayor peso molecular, manteniendo la solubilidad del polímero en medio acuoso.

Debido a que el polielectrolito tiene cargas positivas dentro de su estructura química, se hace indispensable la presencia de un contra-ión que garantice la neutralidad del compuesto, en este caso el ión cloruro.

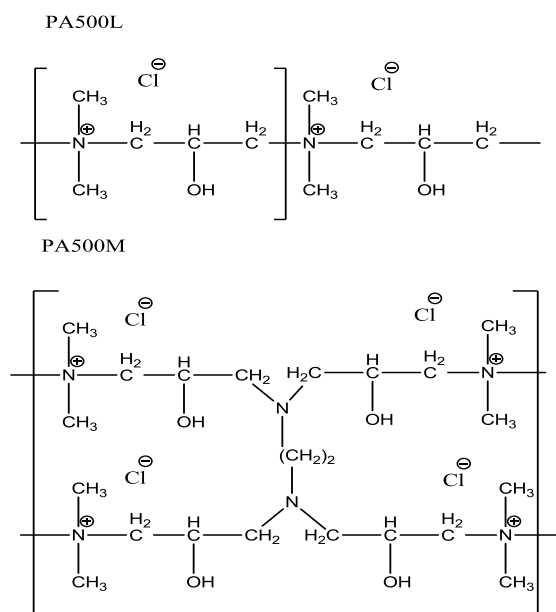


Figura 24. Estructura química de los productos sintetizados PA500L y PA500M³⁹.

El hecho de que este tipo de polímeros contengan la carga sobre átomos de nitrógeno cuaternario, indica que su efecto neutralizador de carga o desestabilizante de partículas coloidales en el tratamiento físico-químico de aguas residuales no se vea afectado en un amplio rango de pH, puesto que los nitrógenos cuaternarios no están unidos a átomos de hidrógeno que puedan verse afectados por un medio ácido o básico.

VISCOSIDAD.

La viscosidad es un parámetro muy importante que durante toda la reacción es medido para llevar a cabo un control de la reacción y observar un patrón de comportamiento según las condiciones de cada experimento. Independientemente del experimento que se llevó a cabo siempre se observó un aumento en la viscosidad de la solución con el transcurrir del tiempo indicando un progreso en la reacción. Un aumento de la viscosidad indica el crecimiento de la cadena polimérica y por ende un aumento en el peso molecular de la poliamina.

RESISTENCIA AL CLORO¹.

Cuando se habla de polímeros catiónicos resistentes a la cloración se hace referencia a aquellos polielectrolitos que dentro de su estructura presentan átomos cargados positivamente y cuya efectividad en la neutralización de carga anionica permanece constante o varía muy poco cuando son empleados en sistemas acuosos donde se encuentran presentes iones cloruro remanentes de procesos de desinfección .

Las poliaminas cuaternarias hacen parte de este selecto grupo de materiales poliméricos resistentes al cloro puesto que casi todos a excepción de los nitrógenos de final de cadena se encuentran cuaternizados, lo que les impide reaccionar y les permite mantener estable su efectividad como ayudantes de coagulación dentro de sistemas acuosos clorados .

Su efectividad en sistemas de aguas clorados se evaluó al realizar las pruebas de jarras con la adición de hipoclorito de sodio hasta 1.2 ppm, el cual es el valor máximo permitido de cloro residual. Se encontró que luego de adicionar cantidades progresivas de hipoclorito hasta alcanzar la concentración máxima permitida no se afectó su efectividad como ayudante de coagulación puesto que el

valor de turbiedad medido con el phototester arrojó el mismo valor o una unidad más de absorbancia (VER ANEXOS PRUEBA t).

PRUEBA DE JARRAS.

Los ensayos en el equipo FLOC TESTER se realizaron con la finalidad de evaluar la eficiencia como ayudante de coagulación del producto PA500L, donde se utilizó como coagulante primario PAC según el procedimiento que maneja DISPROQUIN S.A.S. Este equipo fue utilizado en conjunto con el equipo PHOTOTESTER de NALCO para evaluar la disminución de la turbidez de las aguas sin tratar y después del tratamiento físico-químico para analizar la reducción del material en suspensión presente en las aguas residuales.

Se adicionó al agua a tratar cantidades de producto PA500 desde 5 ppm hasta 100 ppm y se determinó la dosis óptima obteniendo que para 7,5 ppm de producto, se observaron los flóculos más grandes y con menor tiempo de sedimentación reduciendo en un 53% la cantidad de coagulante primario. La dosis óptima de PAC fue de 36,4 ppm.

Para validar la eficiencia en la remoción de material en suspensión se utilizó un Phototester, el cual fue calibrado para que el agua destilada (BLANCO) indicara un valor de cero (0) Unidades de Absorbancia (UA). Se tomó una muestra de aguas residuales y se le midió la turbidez arrojando un valor de 84 UA con la cual se comparó el valor obtenido después de haber sido realizado el tratamiento. El ensayo donde se adicionaron 7,5 ppm de producto PA500L y 36,4 ppm de PAC arrojó una medida de 20 UA mostrando una reducción de la turbidez del 77%. Este valor fue comparado con un ensayo donde se adicionó la misma cantidad de un producto comercial el cual presentó un valor de turbidez de 28 UA y para 12,5 ppm del mismo producto se obtuvo 22 UA, mostrando que el producto sintetizado es altamente efectivo como ayudante de coagulación y es competente con los productos comerciales que son ampliamente utilizados en este campo.

La información suministrada por la empresa indica que el producto es muy rentable en comparación con los productos que comercializa la empresa RAPISED-4002 y RAPISED-4010.

Observando los valores de carga de PA500L (4303 mEq/L) Vs. RAPISED-4002 (3512 mEq/L) y RAPISED-4010 (4034 mEq/L) se puede diagnosticar una dosis menor de PA500L debido a su densidad de carga más alta lo cual infiere un ahorro de costos.

COMPARACIÓN DE LA EFECTIVIDAD COMO BARREDOR DE CARGA DEL POLÍMERO SINTETIZADO Y DOS MUESTRAS COMERCIALES DE LA COMPETENCIA.

Se llevaron a cabo análisis comparativos de la efectividad del polímero sintetizado con dos muestras comerciales. A continuación se presentan las especificaciones de los productos utilizados en este procedimiento.

Tabla 7. Especificaciones de los productos DISPRO-PA500L.

PA500L				
PRODUCTO	LOTE	ESPECIFICACIONES		
		pH	μ	ρ(+)
PA500L	07130652	7,94	480	3940
	07130668	7,18	80	3432
	07130595	7,95	42	3231
RAPISED-4002	RB-062813	3.26	760	3512
RAPISED-4010	RAC-071613	4.39	1280	4034

Densidad de Carga y Consistencia del agua con pulpa.

Como primer ensayo se determinó por duplicado la densidad de carga inicial del agua con pulpa luego de ser filtrada utilizando el analizador de partículas cargadas (**MUTEK**) y los resultados fueron los siguientes:

Tabla 8. Datos de la medición de la densidad de carga del agua sin barredor de carga.

DENSIDAD DE CARGA $\rho(+)$ DEL AGUA SIN TRATAR	DENSIDAD DE CARGA $\rho(+)$ DEL AGUA SIN TRATAR
Peso muestra = 11,54 g	Peso muestra = 12,03 g
Volumen titulante = 3,35 mL	Volumen titulante = 3,60 mL
Concentración titulante = 0,001015 N	Concentración titulante = 0,001015 N
Densidad de carga $\rho(+)$ = 295 $\mu\text{Eq/L}$	Densidad de carga $\rho(+)$ = 304 $\mu\text{Eq/L}$
DENSIDAD DE CARGA PROMEDIO $\rho(+)$ = 300 $\mu\text{Eq/L}$	

La consistencia se determinó sometiendo a calentamiento por 1 hora a 105 °C una muestra de aproximadamente 10 gramos y se calculó por diferencia de peso arrojando un valor de 0,98%.

Efectividad de los productos como barredores de carga aniónica.

Para llevar a cabo este análisis se adicionó a los 5 vasos que contenían 500 mL de agua con pulpa 10 mL de cada solución al **0,05%** por separado bajo agitación magnética constante durante 10 minutos. Posteriormente se filtró de nuevo el

agua con pulpa y se le determinó la densidad de carga para analizar el cambio en este parámetro y de esta manera poder observar su efectividad como barredor de carga aniónica. Cabe mencionar que la dosis aproximada de adición fue de 1Kg de barredor de carga por cada tonelada de base seca.

Tabla 9. Efectividad de los productos como barredores de carga aniónica.

PRODUCTO	LOTE	PESO PULPA HÚMEDA	mL ADICIONADOS DE BARREDOR (solución al 0,05%)	p(+) AGUA SIN TRATAR μEq/L	p(+) AGUA TRATADA μEq/L	DOSIS (g producto / Kg base seca)
PA500L	07130652	504,58	10	300	126	1,134
	07130668	503,74	10	300	139	1,136
	07130595	501,43	10	300	146	1,140
RAPISED-4002	RB-062813	500,61	10	300	142	1,143
RAPISED-4010	RAC-071613	509,19	10	300	125	1.122

8. CONCLUSIONES.

- ✓ Se pueden sintetizar poliaminas catiónicas con alta densidad de carga resistentes a la cloración por medio de una reacción de policondensación a nivel de laboratorio y a escala industrial.
- ✓ Las propiedades finales del producto dependen de la relación molar de los monómeros y de la velocidad de adición de la epiclorhidrina.
- ✓ La adición de un agente modificante o entrecruzante al medio de reacción no generó un cambio significativo en el peso molecular ni en la densidad de carga del polímero.
- ✓ La exotermia de la reacción se puede controlar con la velocidad de adición de la epiclorhidrina y con la cantidad de agua inicial que se carga en el reactor.
- ✓ La aplicación de estos polielectrolitos catiónicos como ayudantes de coagulación arrojó como resultado un excelente desempeño en este campo, logrando una reducción de coagulante primario hasta del 50% con una adición de DISPRO-PA500L de 7.5 ppm.
- ✓ La producción del polielectrolito catiónico sintetizado DISPRO-PA500L es económicamente viable para DISPROQUIN S.A.S. según la información privada de la empresa.
- ✓ El polímero fue sintetizado con un porcentaje de rendimiento superior al 98%.
- ✓ El producto es altamente competitivo en comparación con los productos comerciales.

LOGROS ALCANZADOS

- Se ha abierto una línea propia en nuestra empresa de barredores de carga aniónica con una amplia gama de especificaciones de los productos, creando así alternativas para nuestros clientes con el fin de satisfacer al máximo sus necesidades.
- El producto ya se ha comercializado a nivel nacional y se ha exportado a países como Ecuador, Venezuela y Bolivia mostrando excelentes resultados en cada una de las empresas donde ha sido evaluado. (VER ANEXOS)

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TONKYN, R. G. *et al.* Cationic Chlorine-Resistant Polymeric Flocculants and Their Use. United States. 4,098,693. **1978**.
2. CHOI, S. *et al.* Effect of Preozonation in Drinking Water Treatment Using Polyamine Flocculant. *Korean society of Environmental Engineers*. **2002**, 7, 4.
3. PANZER, H.P. *et al.* Polyquaternary Flocculants. United States. 3,738,945. **1973**.
4. Gao. *et al.* Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. *School of Environmental Science and Engineering*. **2007**, 21, 152-221.
5. Logsdon, G.S., Neden, D.G., Ferguson, A.M.D., Labonde, S.D., Testing direct-filtration for the treatment of high-turbidity water. *J. Am. Water Works Assoc.* **1993**, 85 (12), 39–46.
6. CHOI, S. *et al.* Effect of Preozonation in Drinking Water Treatment Using Polyamine Flocculant. *Korean society of Environmental Engineers*. **2002**, 7, 4.
7. LEE, S. *et al.* Synthesis of polyamine type flocculant and properties in potable water treatment. *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*. **1998**, 9 (4), 542-547.
8. COSCIA, A.T. *et al.* Polyquaternary Flocculants. United States. 4,319,020. **1982**.
9. VINCENT, María.; ÁLVARES, Silvia.; ZARAGOZÁ, José. Ciencia y tecnología de polímeros. 1ed. España.: Universidad Politécnica de Valencia. 2006.
10. Anónimo. Pólimeros.
<http://www.escet.urjc.es/~ihierro/estructuradelamateria/Tema%209.pdf>.
Revisada 06-03-2012.

11. Lopez, F. Fundamentos de polímeros. IV Escuela venezolana para la enseñanza de la química: Universidad de los Andes, Mérida, del 05 al 10 de Diciembre de 2004.
12. Zuluaga H.F, introducción a la química de polímeros, Guías de Clase, **2011.**
13. BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros. 1ed. España.: Reverté, S.A. 1975.
14. Universidad Politécnica de Madrid. Reacciones de polimerización. http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/quimica-de-combustibles-y-polimeros/Contenidos/Material_de_clase/qcyp-b5.pdf. Revisada 15-07-2012
15. Anónimo. Diseño de un reactor agitado para poliestireno en masa. <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/7839/1/Memoria.pdf>. Revisada 19-07-2012.
16. Anónimo. Clasificación y procesos de obtención de los polímeros: Técnicas de polimerización. <http://www.jorplast.com.br/cbipec/cbip5ep.html>. Revisada 23-07-2012.
17. Firesine. Emulsion Polymerization cartoon. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Emulsion_Polymerization_Cartoon_3.svg. Revisada 09-06-2013.
18. Anónimo. Function of Emulsifier: Emulsification. : <http://www.rikenvitamin.jp/int/emulsifier/basic/function2.html>. Revisada 08-06-2013.
19. Anónimo. POLÍMEROS: Copolímeros. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/POLIMEROS.Tema1.Copolimeros.2009.2010.pdf>. Revisada 13-06-2013.
20. DOBRYNIN, A., RUBINSTEIN, M., Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Prog. Polym. Sci.* . 30 (2005) 1049–1118.

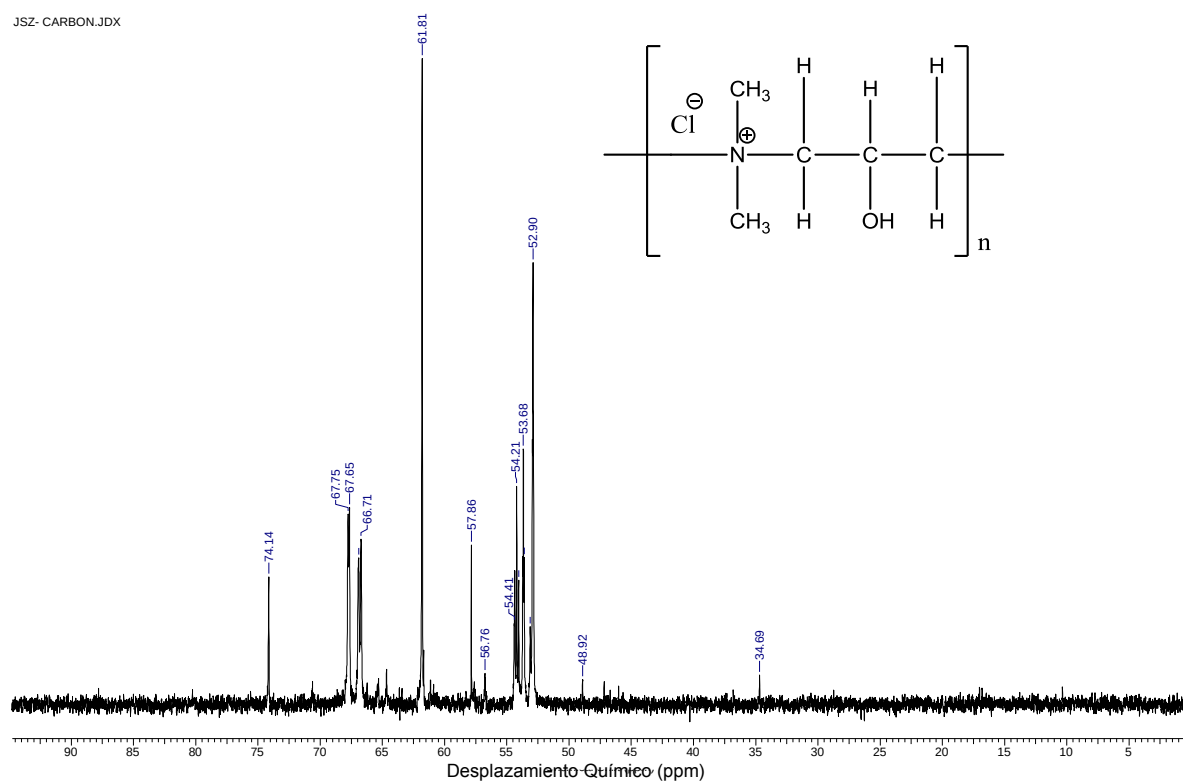
21. MANAHAM, Stanley. Introducción a la química ambiental. 1ed. México D.F.: Reverté, S.A. 2007. p 83.
22. Moises, C. Polímeros naturales. <http://crisobalmoises.blogspot.com/2011/07/polimeros-naturales.html>. Revisada 07-06-2013.
23. Larez, C,. Introducción a los polielectrolitos. Curso 6, Mérida Venezuela. Universidad de los Andes, Facultad de ciencias. <http://www.saber.ula.ve/eventos/eventos/escuelapolimeros/Sesion%20IV/Curso%20en%20PDF/6-C.Larez%20curso.pdf>
24. Peñaranda, J. Síntesis y caracterización de copolímeros de ácido alilmalónico y acrilamida y su aplicación como ayudantes de coagulación y floculación en una muestra de agua del río meléndez. Santiago de Cali. 2010. Trabajo de grado (Química). Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.
25. GAUDIO, *et al.*, Additives for oil recovery from reservoirs. United States. WO2008128628 A1. **2008**.
26. McCALLION, J.; KEMMER, F. Manual del agua: Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. 1ed. México D.F.: McGraw-Hill, 1989. pp. Cap. 8.
27. Andía, Y., Tratamiento de agua: Coagulación y floculación, Curso Evaluación de plantas y Desarrollo tecnológico, **2000**.
28. DISPROQUIN S.A.S., Manual de uso del equipo FLOC TESTER: Coagulación y floculación, **2011**.
29. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. Normas oficiales para la calidad del agua en Colombia. NTC 813. **2011**.
30. Disproquin S.A.S., Manual de uso del equipo CAS: Determinación de la densidad de carga, **2011**.

31. American Society for Testing and Materials. NORMA ASTM D445: Standard test method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. 29 CFR 1910.106(a)(37).
32. DISPROQUIN S.A.S., Manual de uso del viscosímetro BROOKFIELD: Seguimiento de la viscosidad en procesos y producto terminado, **2011**.
33. DISPROQUIN S.A.S., Manual de uso del viscosímetro GARDNER: Seguimiento de la viscosidad en procesos, **2011**.
34. DISPROQUIN S.A.S., Manual de uso del horno con calibración de temperatura: Determinación del porcentaje de sólidos de una muestra, **2011**.
35. DISPROQUIN S.A.S., Instructivo Laboratorio de Calidad: Medición de densidad, **2011**.
36. DISPROQUIN S.A.S., Instructivo Laboratorio de Calidad: Medición de pH, **2011**.
37. MCCARTHY, K.J.; BURKHARDT, C.W.; PARAZAK, D.P. Dilute Solution Behavior and Mark-Houwink Constants for a Non-linear Cationic Polyelectrolyte. *Journal of Applied Polymer Science*, **1987**, 34, 1311-1323.
38. Aguilar, M., *et al.* Tratamiento físico-químico de aguas residuales: Coagulación – Floculación. Universidad de Murcia. 1ª Ed. 2002.
39. TEMPLE *et al.*, Compositions and processes for reducing true color in waste liquids. United States. US 20020130089A1. 2002.

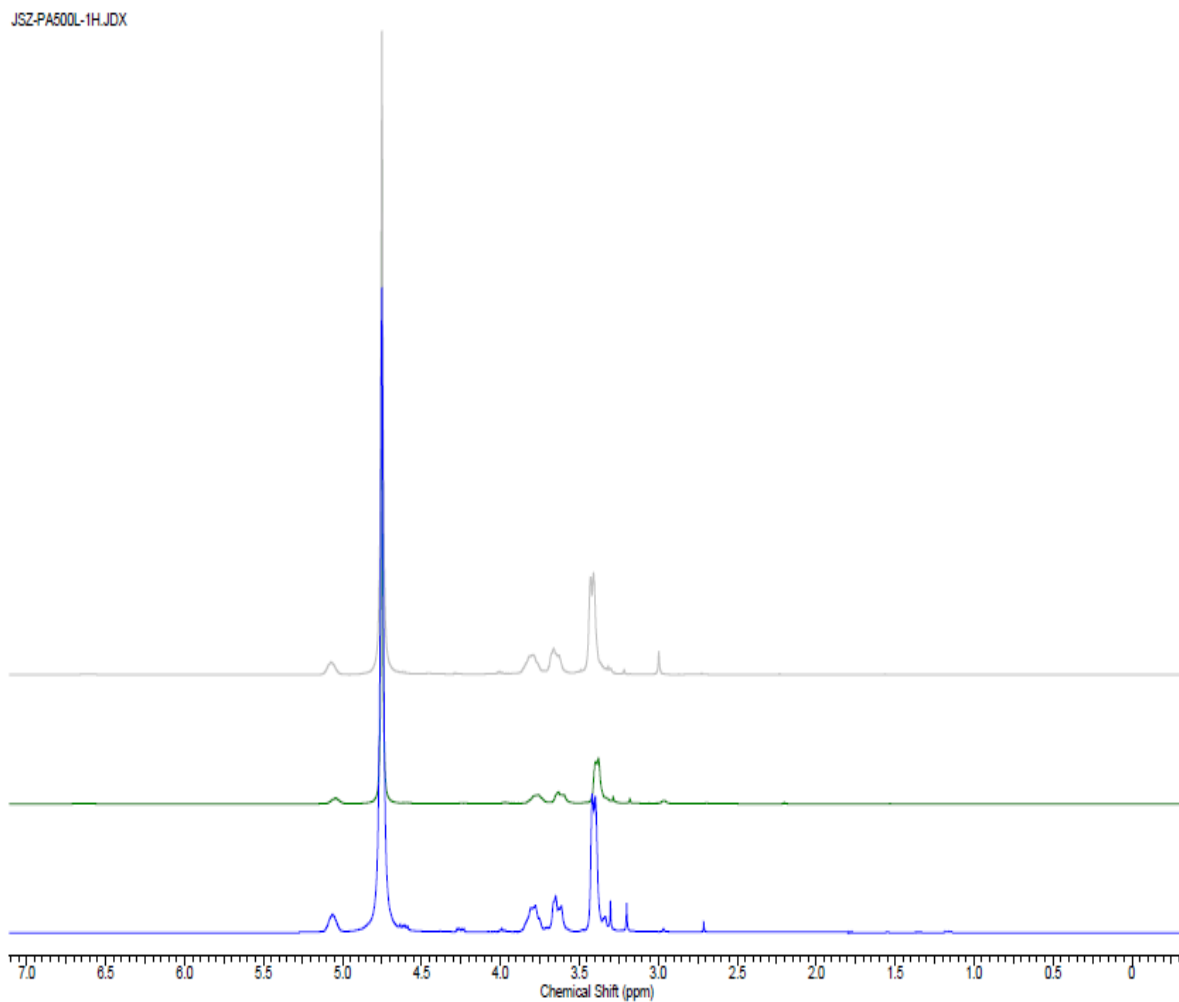
10. ANEXOS

1. ESPECTRO RMN ^{13}C PRODUCTO PA500L.

JSZ- CARBON.JDX



2. ESPECTRO RMN ^1H PRODUCTO PA500L Vs. PRODUCTO COMERCIALES HECHOS A BASE DE DIMETILAMINA Y EPICLORHIDRINA.



NOTA: La línea azul corresponde al producto PA500L, la línea verde al compuesto RAPISED-4002 y la línea gris a RAPISED-4010.

3. PRUEBA t RESISTENCIA AL CLORO

FORMULA ESTADÍSTICA	ABSORBANCIA PRUEBA DE JARRAS SIN CLORO	ABSORBANCIA PRUEBA DE JARRAS CON CLORO
	20	22
	20	21
	21	21
	20	21
Media	20,25	21,25
desviación estandar	0,50000	0,50000

CÁLCULOS	
S2 =	0,25
s=	0,5
1/n	0,5
RAIZ DE 1/N	0,707106781
Tcal=	2,828427125

Prueba t Para Comparar Dos Medias

$$\sigma_1 = \sigma_2 \quad t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s^2 = \frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}$$

AL 95% DE CONFIANZA Y CON 3 GRADOS DE LIBERTAD EL T CRITICO ES 3.18	
AHORA HIPÓTESIS NULA H0	LAS DOS MEDIDAS NO SON DIFERENTES
HIPÓTESIS ALTERNA H1	LAS DOS MEDIDAS SON DIFERENTES
AHORA TCAL ES MENOR QUE QUE EL T CRITICO	
ENTONCES LA HIPÓTESIS NULA SE CONSERVA	
CONCLUSIÓN: LA ABSORBANCIA DE LAS JARRAS CON CLORO NO ES DIFERENTE A LAS JARRAS SIN CLORO	