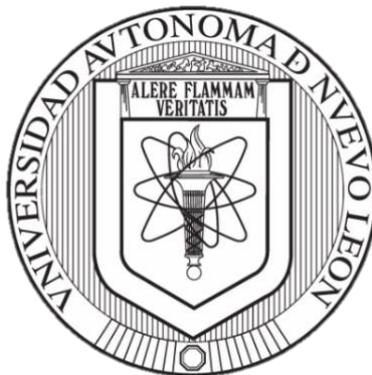


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE AA-AMPS-HPA POR EL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN
RAFT PARA POTENCIAL APLICACIÓN COMO ANTIINCRUSTANTE EN
SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS.**

POR

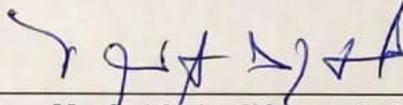
LQI. JUAN MARCOS GUILLÉN HERNÁNDEZ

**Como requisito para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

AGOSTO 2024

Síntesis de AA-AMPS-HPA por el método de polimerización RAFT
para potencial aplicación como antiincrustante en sistemas de
tratamiento de aguas.

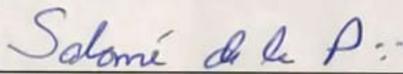
Aprobación de la Tesis:



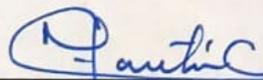
Dra. María Idalia Gómez de la Fuente
Presidente



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Secretario



Dra. Salomé de la Parra Arciniega
Vocal

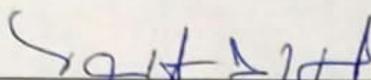


Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-directora de Estudios de Posgrado

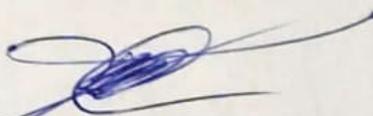
Síntesis de AA-AMPS-HPA por el método de polimerización RAFT
para potencial aplicación como antiincrustante en sistemas de
tratamiento de aguas.

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Juan
Marcos Guillén Hernández con matrícula 1723241.

Revisión de la tesis:



Dra. María Idalia Gómez de la Fuente
Director de tesis



Dr. Pablo Francisco Martínez Ortiz
Codirector de tesis



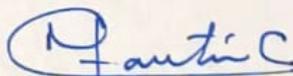
Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Revisor



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Revisor



Dra. Blanca Margarita Muñoz Flores
Revisor



Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Agradecimientos

Quiero agradecer a toda las personas que formaron parte de este trabajo, por su apoyo directo en la investigación o por el apoyo moral durante los dos años en lo que se llevó a cabo este proyecto.

A mi asesora, la Dra. Idalia Gómez de la Fuente, por sus guía en la elaboración de la investigación, sus puntuales observaciones y su constante consejo. Por las facilidades que me brindó y por su confianza.

A mi coasesor, el Dr. Pablo Martínez quien me ha llevado de la mano en este trabajo, gracias por sus consejos, sus exhortaciones, en ocasiones ásperas y en general por todo el tiempo que me dedicó. Me ha servido en mi formación cómo profesional.

A mi comité conformado por la Dra. Thelma Serrano, la Dra. Salomé de la Parra Arciniega y la Dra. Blanca Muñoz, gracias por sus puntuales observaciones, sus cuestionamientos y críticas constructivas que han sido valiosas para formar este trabajo.

A la Dra. Nayeli Pineda Aguilar del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) por el apoyo para los análisis de caracterización térmica y al CONACHyT por el apoyo económico y beca otorgada. Al Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo para los análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

A mis padres por estar conmigo todos los proyectos que he emprendido, por su cariño y presencia. Gracias por guiarme, por darme un ejemplo de trabajo y por todos esos sabios consejos que me han dado. Por último, gracias pues sin su apoyo diario en diversos ámbitos no hubiera sido posible.

A mi novia Katy, que ha sido mi amiga incondicional, en quien puedo confiar y ha estado a mi lado todos los días. Es una inspiración diaria estar a su lado. Igualmente, a su familia por su constante apoyo. A mis abuelos, hermanos y tíos que completan el núcleo familiar y que de alguna manera me ayudan a seguir adelante.

A mis compañeros de Laboratorio, Greg, Liz, Néstor, Pedro a quienes más de una vez me tendieron la mano y me libraron de un apuro.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada y la confianza en la realización de este proyecto, y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el lugar de trabajo para la realización de este proyecto.

Dedicatoria

A mis padres los cuáles son mis guías y han sacrificado tanto por mí.

A mi novia Katy, mi apoyo y constante inspiración.

A mi familia.

Resumen

Juan Marcos Guillén Hernández
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: **julio, 2024**

Título del estudio: **Síntesis de AA-AMPS-HPA por el método de polimerización RAFT para potencial aplicación como antiincrustante en sistemas de tratamiento de aguas.**

Número de páginas: **138**

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales

Área de estudio: **Polímeros antiincrustantes**

Propósito y método de estudio: En este proyecto se sintetizó un copolímero antiincrustante AA-AMPS-HPA, por medio de un mecanismo de polimerización RAFT. El polímero contiene una diversidad de grupos funcionales con el objetivo de ampliar las funcionalidades y mejorar la eficiencia de inhibición de sales como carbonato de calcio, sulfato de calcio y fosfato de calcio a alta temperatura. La síntesis se llevó a cabo en un solo paso, por medio de un método que permitió controlar las propiedades estructurales y puede realizarse con relativa facilidad.

Contribuciones y conclusiones: El copolímero AA-AMPS-HPA fue sintetizado de manera exitosa mediante un mecanismo de polimerización controlada en un solo paso. El material, es un antiincrustante con variedad de grupos funcionales y amigable con el medio ambiente, pues no se utilizan grupos fosforados. Se establecieron las condiciones óptimas de síntesis, que abarcan los siguientes parámetros: concentración de monómero en la solución, concentración de agente RAFT e iniciador, temperatura y tiempo de reacción. Se pudo comprobar la correcta polimerización del polímero, por técnicas FTIR, RMN ¹H y RMN ¹³C se observó la presencia de los grupos funcionales de los monómeros en el producto de reacción. Por la técnica de resonancia también se calculó el grado de avance de la reacción y el porcentaje de monómeros en la cadena. Las propiedades térmicas fueron evaluadas, y se observó mediante análisis ATG y DSC, que el polímero sintetizado es estable a las condiciones máximas esperadas para su uso como antiincrustante (alrededor de 100 °C) pues la primera reacción de degradación ocurrió a 270 °C. La diversidad de grupos funcionales permitió al material interactuar con los iones de la solución, inhibiendo la formación de sólido; con los sólidos insolubles retardando su crecimiento y a la vez con el medio para aumentar la estabilidad de los complejos formados. El antiincrustante mostró una excelente inhibición de dos sales inorgánicas, sulfato de calcio, inhibición superior a 95 % desde una dosis de 5 ppm y fosfato de calcio, inhibió con una eficiencia de 100 % a 30 ppm. La inhibición de carbonato de calcio fue parcial, alrededor de 30 %, lo que no lo convierte en un material apto para evitar la formación de este último compuesto.

FIRMA DEL ASESOR:

Tabla de contenido

Dedicatoria.....	2
Resumen	3
<i>Tabla de Abreviaturas.....</i>	<i>6</i>
<i>Lista de figuras</i>	<i>7</i>
<i>Lista de Tablas</i>	<i>9</i>
CAPÍTULO 1.....	10
INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Sistemas de tratamiento de agua	10
1.1.1 Calderas.....	10
1.1.2 Torres de Enfriamiento.....	12
1.1.3 Problemas en sistemas de tratamiento de agua	13
1.1.4 Remediación de incrustaciones.....	14
1.2 Incrustaciones: formación e inhibición	17
1.2.1 Incrustaciones en sistemas de tratamiento de agua	17
1.2.2 Mecanismo de formación de incrustaciones	19
1.3 Compuestos antiincrustantes.....	24
1.3.1 Mecanismos de inhibición.....	24
1.3.2 Tipos de antiincrustantes.....	28
1.3.3 Polímeros antiincrustantes	30
1.4 Síntesis de polímeros.....	33
1.4.1 Polímeros	33
1.4.2 Propiedades de los polímeros.....	34
1.4.3 Polimerización por radicales libres.....	35
1.4.4 Polimerización viva	38
1.5 Polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible (RAFT)	43
1.5.1 Polimerización por transferencia regenerativa.....	43
1.5.2 Mecanismo.....	43
1.5.3 Control de la reacción.....	44
1.5.4 Agente RAFT	45
CAPÍTULO 2.....	48
ANTECEDENTES	48
2.1 Antiincrustantes convencionales y polímeros fosforados.....	48
2.2 Polímeros antiincrustantes a base de ácidos carboxílicos.....	49
2.3 Copolímero doble con bloques hidrofílicos	51
2.4 Análisis Crítico de la Literatura.....	54
2.5 Hipótesis	56
2.6 Objetivos.....	56
2.6.1 Objetivo general	56

2.6.2 Objetivos específicos	56
CAPÍTULO 3.....	58
MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	58
3.1 Reactivos y Materiales	58
3.2 Polimerización.....	58
3.2.1 Materiales	58
3.2.2 Método	59
3.3 Purificación y secado.....	60
3.3.1 Diálisis.....	60
3.3.2 Liofilización	62
3.4 Evaluación de Inhibición	64
3.4.1 Materiales	65
3.4.2 Método de inhibición de sales de carbonato de calcio	65
3.4.3 Método de inhibición de sales de sulfato de calcio	66
3.4.4 Método de inhibición de sales de fosfato de calcio	66
3.5 Caracterización	67
3.5.1 Análisis fisicoquímicos	67
3.5.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono 13	71
3.5.4 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	78
3.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	81
CAPÍTULO 4.....	88
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	88
4.1 Serie I de polimerización.....	88
4.1.1 Propiedades fisicoquímicas	88
4.1.2 Análisis FTIR	89
4.1.3 Caracterización térmica	92
4.2 Serie II de polimerización.....	106
4.2.1 Propiedades fisicoquímicas.....	107
4.2.2 Análisis FTIR	108
4.2.3 Caracterización térmica	109
4.2.4 Análisis RMN	111
4.3 Pruebas de inhibición	114
4.3.1 Evaluación de inhibición de sulfato de calcio	114
4.3.2 Evaluación de inhibición de carbonato de calcio	118
4.3.2 Evaluación de inhibición de fosfato de calcio	121
4.5 Mecanismo de inhibición	122
CAPÍTULO 5.....	127
CONCLUSIONES.....	127
CAPÍTULO 6.....	129
BIBLIOGRAFÍA.....	129

Tabla de Abreviaturas

AA: ácido acrílico
AMPS: sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano
HPA: hidroxipropil acrilato
RAFT: polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible
FTIR: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
¹H-RMN: resonancia magnética nuclear de protón
GPC: cromatografía de permeación en gel
DSC: calorimetría diferencial de barrido
ATG: análisis térmico gravimétrico
Da: dalton (g/mol)
PAA: homopolímero de ácido acrílico
PESA: homopolímero de ácido poliepóxisuccínico
CaCO₃: carbonato de calcio
CaSO₄: sulfato de calcio
Ca₃(PO₄)₂: fosfato de calcio
BaSO₄: sulfato de bario
Fe₂O₃: óxido de hierro
SiO₂: óxido de silicio
Mw: masa molecular
PDI: polidispersidad
PCR: polimerización controlada de radicales
ATRP: polimerización por transferencia de radicales atómicos
NMRP: polimerización radicalica controlada mediada por nitroxidos
CTA: agente de transferencia de cadena
UV: ultravioleta
HEA: hidroxietilacrilato
HBA: hidroxibutilacrilato
PDMAC: poli-(N,N-dimetilacrilamida)
N₂: nitrógeno gas
AIBN: 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)
CSTSP: ácido 2-[tiocarbonil [mercapto(2-carboxi-etil)]] propanóico
CaCl₂: cloruro de calcio
NaHCO₃: bicarbonato de sodio
EDTA: ácido etilendiaminotetraacético
NaSO₄: sulfato de sodio
BaCl₂: cloruro de bario
MgCl₂: cloruro de magnesio
ENT: eriocromo de negro T
DRX: Difracción de Rayos X
ENT: Microscopía Electrónica de Barrido

Lista de figuras

Figura

Figura 1. Diagrama de una caldera acuatubular. (6).....	11
Figura 2. Diagrama de una torre de enfriamiento. (9).....	13
Figura 3. Diagrama de un reactor de pellets. (13)	15
Figura 4. Diagrama de un sistema electroquímico para la remoción de incrustaciones (14).	17
Figura 5. Formación de incrustaciones en una tubería (16).	18
Figura 6. Esquema sucesivo de las especies presentes en el proceso de cristalización. Se muestra que especies están presentes en el proceso de nucleación.....	20
Figura 7. Clasificación de los procesos de nucleación.....	21
Figura 8. Mecanismo de quelación de ácido acrílico (AA) y ácido vinil fosfónico (VPA).	25
Figura 9. Cristales de carbonato de calcio de una solución con 20 mM de $[Ca^{2+}]$ y un copolímero acrilato-sulfonato a una concentración de $[Ca]:[S]$ a) 500:1, b) 125:1, c) 25:1 (33).	27
Figura 10. Compuestos antiincrustantes fosforados a) hexametáfosfato de sodio y b) ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico).	29
Figura 11. Estructura del ácido acrílico.	31
Figura 12. Estructura del grupo sulfonato.	32
Figura 13. a) Mecanismo de reacción de un proceso ATRP. b) Mecanismo de reacción NMP donde el radical estable y un iniciador común (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo, AIBN).	42
Figura 14. Estructura de un agente RAFT.....	45
Figura 15. a) De izquierda a derecha los coeficientes de transferencia y los grados de fragmentación disminuyen. b) De izquierda a derecha el grado de adición disminuye, y el grado de fragmentación aumenta (57).....	47
Figura 16. Diagrama del proceso de diálisis con una membrana semipermeable. En verde representadas las cadenas de alto masa molecular y en puntos rojos las moléculas de bajo masa molecular (79). 61	61
Figura 17. Diagrama del proceso de difusión en un gradiente de concentración.	61
Figura 18. Esquema del proceso de liofilización, en sus diferentes etapas.	64
Figura 19. Momento dipolar de una molécula de agua. Los átomos de hidrógeno tienen una carga parcial positiva (δ^+) y el átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa (δ^-).	69
Figura 20. Tipos de vibraciones moleculares. Los símbolos (+) indican movimiento hacia arriba del plano y el (-) movimiento hacia atrás (88).	70
Figura 21. Movimiento de precesión de un núcleo (90).	72
Figura 22. Diagrama que muestra el movimiento de relajación. (a) El oscilador genera un campo magnético rotatorio de B_1 . (b) Al recibir un pulso de radiofrecuencia, el componente neto de magnetización M_0 realiza un movimiento de precesión en el eje z, generando un componente de magnetización en el eje y. (b) La relajación ocurre cuando el componente M pasa a M_0 en un espiral de decrecimiento de amplitud (87).	73
Figura 23. Efecto de apantallamiento de un núcleo por los electrones circulando alrededor (90).	73
Figura 24. Rango de desplazamiento químico de diferentes tipos de protones (90).	74
Figura 25. Muestra de acoplamiento en un espectro RMN (90).	75
Figura 26. Secuencia de pulsos para a) espectro RMN ^{13}C desacoplado para 1H y b) espectro ^{13}C inverse-gated.	77
Figura 27. Diagrama de los componentes de un equipo de ATG (93).	79
Figura 28. Diagrama ATG y DATG del composito del polímero de alcohol polivinílico y un óxido de grafeno (94).	80
Figura 29. Diagrama con los procesos y compuestos liberados a distintos rangos de temperatura en un proceso de TGA. (93).....	81
Figura 30. Diagrama que muestra la disposición de la muestra y referencia en un equipo para DSC (98). 82	82
Figura 31. Diagrama DSC que muestra la región elástica y de vidrio en polímero (99).	84
Figura 32. Forma para calcular el punto exacto de Tg según el estándar ASTM D3418 (96).	85
Figura 33. Forma para calcular el punto exacto de Tc y Tm según el estándar ASTM D3418 (100).	86

Figura 34. Diagrama que muestra el salto de temperatura en el fenómeno de fusión (100).	87
Figura 35. Espectros FTIR de los monómeros precursores.	90
Figura 36. Espectros FTIR de los polímeros A1-5.	91
Figura 37. Espectros FTIR del reactivo RAFT Aldrich), agente RAFT (ácido 2-[tiocarbonil [mercapto(2-carboxi-etil)]] propanóico.	92
Figura 38. Termogramas ATG y DSC de los polímeros A1-6	93
Figura 39. (a) Termograma DSC del polímero A6, de este se analiza la fracción resaltada. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan los puntos inicial y final del rango de T _g	94
Figura 40. (a) Termograma DSC del polímero A2, de este se analiza la fracción resaltada. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto máximo de la curva endotérmica.	96
Figura 41. (a) Termograma ATG del polímero A6, de este se analiza la fracción resaltada por la degradación de sulfatos (T ₃). (b) Termograma ATG graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto donde el grado de pérdida de masa es mayor.	98
Figura 42. (a) Termogramas ATG & DSC del polímero A2, de este se analizan las fracciones resaltadas. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto de máximo de la curva exotérmica. (c) Termograma ATG graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto donde el grado de pérdida de masa es mayor.	99
Figura 43. Espectro ¹ H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra (a) A1 y (b) A5. (c) Estructura del polímero AA-AMPS-HPA donde se identifican los núcleos ¹ H de acuerdo con su naturaleza.	101
Figura 44. Espectro ¹ H RMN de la muestra A5 (δ = 2.0 – 1.2 ppm), se identifican las señales provenientes del polímero y de los monómeros residuales.	102
Figura 45. Espectro ¹ H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra (a) A1 y (b) A5.	105
Figura 46. (a) Espectro ¹³ C RMN de la muestra A2 (δ = 180.0 – 174.0 ppm). (b) Estructura del polímero AA-AMPS-HPA resaltando los distintos carbonos carbonílicos.	106
Figura 47. Espectros FTIR de los polímeros B 1-5.	109
Figura 48. Termogramas ATG y DSC de los polímeros B1-6.	110
Figura 49. Espectro ¹ H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra B1-5.	112
Figura 50. Espectro ¹³ C RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra B1-5.	113
Figura 51. Gráfica con el porcentaje de inhibición de sulfato de calcio con los polímeros B1-5.	115
Figura 52. Gráfica con el porcentaje de inhibición de sulfato de calcio con el polímeros B5 a 15 ppm en diversos valores de pH.	116
Figura 53. Difractograma de la sal de sulfato de calcio formada (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 0.5 ppm y (c) 1.0 ppm del antiincrustante.	117
Figura 54. Micrografía SEM (x500) de la sal de sulfato de calcio formadas (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 0.5 ppm y (c) 1.0 ppm del antiincrustante.	118
Figura 55. Gráfica con el porcentaje de inhibición de carbonato de calcio con los polímero B1-5.	119
Figura 56. Difractograma de la sal de carbonato de calcio formada (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 5 ppm y (c) 10 ppm del antiincrustante.	120
Figura 57. Micrografía SEM (x2000) de las sales de carbonato de calcio formadas (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 5 ppm y (c) 10 ppm del antiincrustante.	120
Figura 58. Gráfica con Pruebas de inhibición de Ca ₃ (PO ₄) ₂ con el polímero B5.	121
Figura 59. Grupos quelantes (aniónicos y neutros) de los monómeros del polímero AA-AMPS-HPA con el catión Ca ²⁺ (114).	122
Figura 60. Formación de grupos solubles de copolímero de AA con sales de calcio (116).	123
Figura 61. Esquema de modificación del cristal por parte de un polímero antiincrustante base acrilato (118).	124
Figura 62. Mecanismo de inhibición por adsorción de multicapas, copolímero antiincrustante con grupos carboxílicos (124).	126

Lista de Tablas

Tabla	Página
Tabla I. Efecto de la transferencia de cadena	38
Tabla II. Condiciones de polimerización de la serie I.	59
Tabla III. Condiciones de polimerización de la serie II.	60
Tabla IV. Propiedades fisicoquímicas de la serie I de síntesis.....	89
Tabla V. Temperatura de transición (T _g) de los polímeros A1-6	95
Tabla VI. Temperatura de transición (T _g) de copolímeros AA-AMPS a distinto porcentaje de monómeros (108).....	95
Tabla VII. Temperatura de formación de anhídros (T ₂) de los polímeros A1-A6.....	97
Tabla VIII. Temperatura de degradación de sulfatos (T ₃) de los polímeros A1-A6.....	97
Tabla IX. Temperatura de descomposición (T _d) de los polímeros A1-A6.	99
Tabla X. Porcentaje de conversión de los polímeros A1 y A5.....	103
Tabla XI. Porcentaje de cada monómero en los polímeros A1 y A5.....	104
Tabla XII. Condiciones de polimerización de la serie II.	107
Tabla XIII. Propiedades fisicoquímicas de la serie II de síntesis.....	107
Tabla XIV. Eventos térmicos de los materiales B1-5.....	110
Tabla XV. Porcentaje en masa de los monómeros en los polímeros B1-5.	114
Tabla XVI. Concentración de los iones presentes en las pruebas de precipitación.	115
Tabla XVII. Concentración de los iones presentes en las pruebas de precipitación.	118

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Sistemas de tratamiento de agua

El agua es un recurso natural esencial para la vida, la biósfera y las actividades comerciales. Su uso dentro de este último punto es muy variado. La industria emplea agua como agente de lavado, reactivo, medio para controlar la temperatura, etc. Existen diversos sistemas, empleados para modificar las propiedades del agua, llamados sistemas de tratamientos de agua (STA o WWT por sus siglas en inglés Water Treatment Systems), dentro de los sistemas más comunes se incluyen las calderas (*boilers*) o generadores de vapor, y las torres de enfriamiento (*cooling towers*) (1). La implementación de estos sistemas es extendida sobre todo en países desarrollados y su crecimiento es alta donde hay industria en desarrollo (2,3).

1.1.1 Calderas

Una caldera es un recipiente metálico cerrado, que mediante una fuente de calor hierva agua; el vapor generado se transforma en energía utilizable mediante un medio de transporte en fase líquida o vapor de un fluido. Las calderas son intercambiadores de calor producido al quemar un combustible sólido, líquido o gaseoso (4). Este término suele aplicarse a una serie de equipos, los cuáles incluye: horno, cámaras de agua, recalentadores, economizador, etc. También suele llamarse como evaporador de agua.

Estos equipos se componen de una cámara de combustión, lugar donde se quema el combustible; un tambor de vapor, el espacio donde está colocada el agua y se produce vapor; el quemador, piza recubierta de material refractario donde se introduce el combustible; haz de tubos, piezas cilíndricas de diámetro menor a la cámara de combustión por donde circula el fluido; chimenea, el compartimiento donde salen los gases y humos generados (5).

Debido a la gran diversidad de diseños y capacidades de estos equipos, su principal clasificación es de acuerdo con el tipo de calentamiento. Se clasifican en piro-tubulares y acuotubulares (6).

- Calderas acuotubulares: sistemas donde el fluido a calentar pasa por tubos y alrededor de estos se encuentran los gases de combustión. Es un diseño para volúmenes pequeños. Tiene una transferencia de calor eficiente y suelen emplearse altas presiones para que el fluido avance más rápido (**Figura 1**). El agua empleada debe tener un cierto grado de pureza para evitar la formación de incrustaciones.
- Calderas piro-tubulares: aquí, el vapor pasa a través de los tubos que se encuentran sumergidos en el fluido a calentar. Es un sistema que se adapta mejor a grandes volúmenes y cuyos requerimientos de calidad de agua son menos estrictos (5).

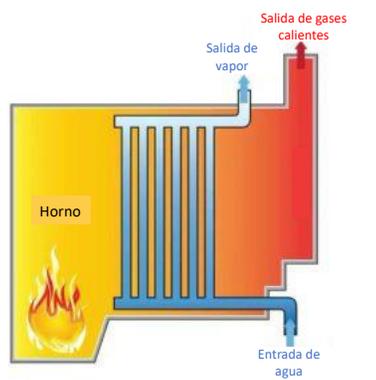


Figura 1. Diagrama de una caldera acuotubular. (6)

1.1.2 Torres de Enfriamiento

Las torres de enfriamiento son equipos usados para enfriar el agua en grandes volúmenes, extrayendo el vapor de agua mediante evaporación o conducción. Se usa en plantas cuando por cuestiones económicas, de logística o ambientales es conveniente reutilizar el agua de enfriamiento en vez de disponerse.

El agua es introducida por la parte superior de la torre por medio de vertederos o boquillas para distribuirla en la mayor superficie posible. Al caer de la torre, el agua entra en contacto con corrientes de aire a contracorriente o a flujo cruzado con una temperatura menor a la temperatura inicial del líquido (**Figura 2**). Al entrar en contacto con el aire, se genera vapor de agua; el cual produce un calor adicional (latente) que es extraído por medio de ventiladores. La importancia de las torres de enfriamiento está dada que, mediante el uso de aire, se puede recircular un recurso valioso como el agua sin necesidad de desecharla (7).

Su estructura cilíndrica, a menudo denominada carcasa, suele contener motores, ventiladores y otros componentes. Las torres emplean rellenos (usualmente de plástico o madera) para facilitar la transferencia de calor, maximizando el contacto directo entre el agua y aire; son placas horizontales por donde circula el líquido. Al fondo de la torre se ubica un depósito de agua enfriada recibiendo agua que fluye del relleno. En las áreas laterales se colocan canales, llamados persianas que ecualizan el flujo del aire dentro del relleno, además de boquillas que dispersan el aire para humedecer las placas horizontales. Se emplean ventiladores, para introducir en la torre el flujo requerido de agua (8).

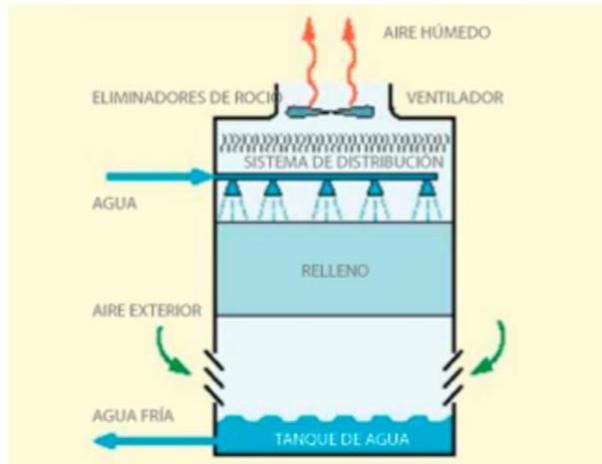


Figura 2. Diagrama de una torre de enfriamiento. (9)

Las torres de enfriamiento pueden clasificarse según la forma de funcionamiento del aire, por ejemplo: Torres de circulación natural: se produce un flujo de aire por la diferencia de densidades entre el aire caliente generado y el aire frío del exterior, presente en torres de gran tamaño; torres atmosféricas: donde el movimiento depende del aire exterior y efecto de los aspersores; torres de tiro mecánico: el agua se rocía a través de aspersores; tiro inducido: el agua se succiona mediante un ventilador situado en la parte superior, entre otros (9)

1.1.3 Problemas en sistemas de tratamiento de agua

Las torres de enfriamiento y/o calderas están sujetas a sufrir problemas que se traducen en pérdidas de eficiencia y daño al material. Estas cuestiones son producidas principalmente por la naturaleza del agua que se está tratando. Los principales problemas incluyen (10):

- Contaminación biológica: bacterias, virus, hongos y algas entran en el sistema donde encuentran condiciones propicias de crecimiento (humedad, calor y altos nutrientes inorgánicos). La presencia de estos contaminantes es causante de enfermedades, generación de lodos y corrosión de superficies.

- **Corrosión:** Es la descomposición del metal producida por reacciones de oxidación del material. Los electrolitos disueltos en el sistema (cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} o aniones carbonatos, etc.) interactúan con la superficie metálica presentando reacciones redox. Este fenómeno se acentúa con los cambios de calor. Además de generar suciedad dentro de las tuberías y obstrucciones en ellas, también forma grietas y desgastes en el equipo.
- **Acumulación de lodos:** la acumulación de aceites, minerales y óxidos metálicos, entre otros sólidos disueltos genera con el tiempo crecimiento de lodos, los cuáles se adhieren a las paredes o al fondo del sistema, en ocasiones endureciéndose.
- **Incrustaciones:** compuestos inorgánicos insolubles generados por la alta concentración de iones. Al ser adheridos en las paredes del sistema, se pierde la eficiencia de la transferencia de calor, además de presentar daño estructural.

Existen además problemas operacionales, como la pérdida de agua por evaporación, rocío y fugas. Además de problemas de monitoreo. Sin embargo, los principales retos en cuanto al sistema están causados por los tres fenómenos mencionados anteriormente (11).

1.1.4 Remediación de incrustaciones

Los sistemas de tratamiento de agua están sujetas a sufrir problemas que se traducen en pérdidas de eficiencia y daño al material. Estas cuestiones son producidas principalmente por la naturaleza del agua que se está tratando. Los principales problemas incluyen deterioro de tuberías y equipamiento, disminución de vida útil, contaminación del flujo de agua, agrietamiento, etc.

Ya que la presencia de incrustaciones en sistemas de tratamiento de agua es uno de los principales problemas, se han desarrollado una variedad de métodos

para prevenir y controlar este fenómeno. Se conoce como métodos tradicionales, aquellos donde se altera la composición del agua o se agrega agentes al medio, como agentes secuestrantes, ácido débil y floculantes. También existen métodos magnéticos y electromagnéticos, sin embargo, su desarrollo es prematuro y no se conoce su efectividad. (12)

Es importante recordar, que los sistemas de agua son muy variables entre sí debido al tipo y concentración de iones, el pH, los gases disueltos, la temperatura, presión, variaciones de calor, etc. Por lo cual, se han desarrollado distintos métodos para contrarrestar el problema de incrustaciones:

- Precipitación química: se añaden compuestos que reaccionan con los cationes presentes en el medio, produciendo sólidos insolubles que son removidos del sistema. Usualmente es agregado hidróxido de sodio, o calcio. Para esto suele ser usado un reactor de pellets, o de lecho fluidizado (**Figura 3**), en el que el NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es agregado al sistema, los sólidos insolubles formados bajan por gravedad al fondo del reactor donde es separado del líquido y retirado. (13) También suelen ser usado polifosfatos o compuestos orgánicos con este mismo fin.

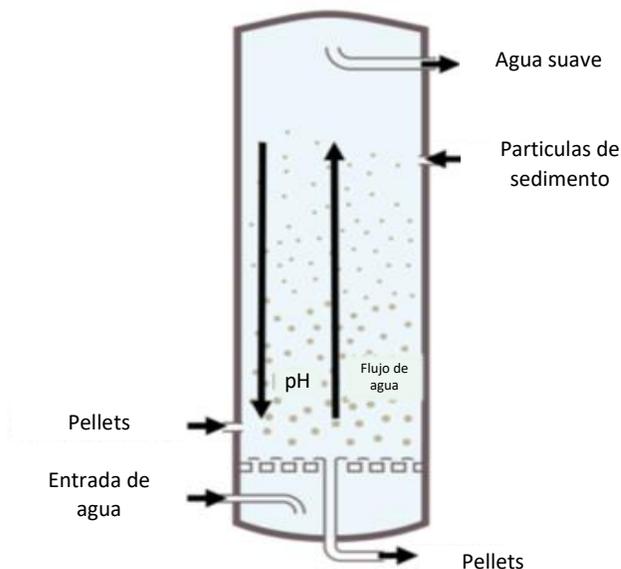


Figura 3. Diagrama de un reactor de pellets. (13)

- Intercambio catiónico: mediante el uso de una resina ocurre un intercambio de los cationes del sistema hacia la resina, en donde los iones son estabilizados por grupos funcionales del sólido. Se emplea para eliminar el Ca^{2+} y Mg^{2+} pero también especies como Ba^{2+} , vanadatos, cromatos, etc. Los iones liberados usualmente es sodio (Na^+) o potasio (K^+), cuyo impacto es mucho menor en el sistema.

La resina es un sólido a base de carbono u otro tipo de materiales, con una estructura tridimensional la cual cuenta con grupos funcionales en donde se alojan los cationes. Las principales desventajas es el costo, así como la capacidad de funcionamiento. Además, que la continua concentración de sodio puede derivar en otros problemas (12)

- Uso de membranas: estos tratamientos requieren materiales con un tamaño de poro muy fino. A través de los cuales quedan atrapados compuestos insolubles. Este proceso de ultrafiltración suele ser usado de forma complementaria al de precipitación en reactores de pellets (12)
- Procesos electroquímicos: mediante reacciones redox se separa los compuestos. En estos sistemas, el agua circula a través de una serie de electrodos, por medio de un potencial eléctrico la sal insoluble (ej. CaCO_3) se deposita en el cátodo, donde se realiza la reacción de reducción (**Figura 4**). Después de acumularse el material insoluble, se remueve de forma mecánica (14).
- Inhibidores de incrustaciones: dentro de los procesos tradicionales para contrarrestar la presencia de incrustaciones en los sistemas de agua se encuentra el uso de inhibidores químicos. Estos interactúan con los iones, los núcleos o los cristales y de esta forma, impiden o ralentizan el

crecimiento de sales insolubles. Estos compuestos son agregados en pequeñas cantidades al sistema, y debe ser dosificado.

•

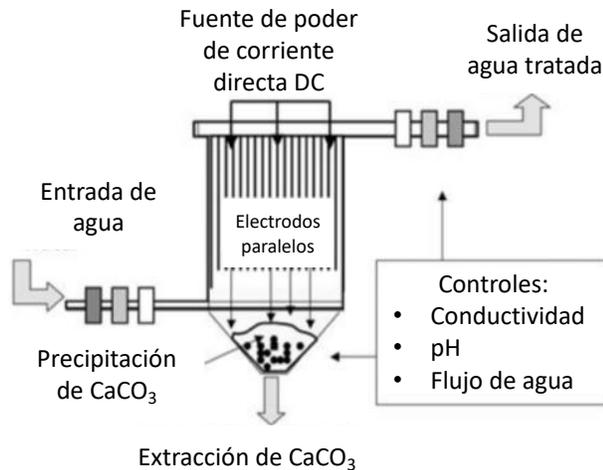


Figura 4. Diagrama de un sistema electroquímico para la remoción de incrustaciones (14).

Este método de remediación ha tenido un largo desarrollo empezando con compuestos fosforados hasta llegar a polímeros sintéticos, sin embargo, aún es centro de investigación, pues se busca desarrollar compuestos con mayor eficacia, con una mayor ventana de usos y con menor impacto al medio ambiente.

1.2 Incrustaciones: formación e inhibición

1.2.1 Incrustaciones en sistemas de tratamiento de agua

Una incrustación es definida como una capa sólida unida a las paredes de un sistema. Se trata de un sólido cristalino insoluble depositado en una superficie (**Figura 5**). El fenómeno de incrustación está presente en muchas operaciones industriales, sobre todo en aquellas que implican recirculación de agua.

La formación de incrustaciones es uno de los principales problemas a los que se enfrentan las industrias de tratamiento de aguas a nivel operativo. Significa un aumento de costos sustancial, una pérdida de eficiencia en los equipos, una baja en la calidad de productos e incluso un riesgo para la seguridad del personal (15,16).



Figura 5. Formación de incrustaciones en una tubería (16).

La deposición de sales ocurre cuando hay presencia de calor, como en equipos de enfriamiento, también cuando se presenta evaporación de agua. Esto genera un crecimiento de sólido en las paredes. Uno de los problemas más evidentes es la baja en la eficiencia de transporte de calor; esto presente en equipos de enfriamiento. Se altera el nivel de flujo. El material puede dañarse pues se puede generar erosión o daños estructurales debido al peso que adquieren (17).

Las incrustaciones presentes en los sistemas de tratamiento de agua varían de acuerdo con la composición del agua empleado, así como a los tratamientos previos que pueden aplicarse.

De manera general, se considera que las principales incrustaciones son carbonato de calcio, fosfato de calcio, carbonato de magnesio, silicato de magnesio y sílice. También es común encontrar óxidos de zinc y óxidos de hierro, sulfato de bario o sales de estroncio (18).

1.2.2 Mecanismo de formación de incrustaciones

En la formación del sólido insoluble, o incrustación, intervienen factores químicos y físicos. Es un fenómeno relacionado con los iones presentes en el sistema, propiedades superficiales, condiciones termodinámicas y presencia de impurezas (19).

El proceso comienza en condiciones de insaturación, condición necesaria para la formación de núcleos y posteriormente cristales. En caso de formarse en el seno de la solución, los cristales son trasladados hacia las paredes donde se depositan y adhieren. Los cristales tienden a crecer bajo ciertas condiciones, sin embargo, hay procesos contra la deposición (disolución, erosión, arrastre, etc.). Una vez depositado, continua la etapa de envejecimiento, donde el cristal se compacta y crece. Comprender el mecanismo de formación de incrustaciones es necesario en la formulación de estrategias para revertirlo, prevenirlo y retardarlo (20).

1.2.2.1 Sobresaturación

La formación de incrustaciones es un proceso de cristalización de iones presentes en el sistema. Es necesaria la sobresaturación. Al aumentar la concentración de determinado ion en un sistema, se llega a un límite de equilibrio conocido como saturación. Una solución sobresaturada sobrepasa esa concentración límite, es termodinámicamente inestable; deben formarse cristales para que el sistema vuelva al equilibrio (21).

La sobresaturación puede presentarse por enfriamiento (o calentamiento), aumento de la presión o por remoción de solvente. En los sistemas de tratamiento de agua, cuando se calienta una superficie y está en contacto con el líquido, ocurra sobresaturación en la capa líquida próxima a la superficie, generando incrustaciones.

1.2.2.2 Nucleación

Mecanismo mediante el cual se forma una fase sólida a partir de una fase líquida, sin llegar al crecimiento de cristal. Esta es una transición de primer orden, donde una nueva fase es formada a partir de una antigua fase de mayor energía libre. Los núcleos crecen hasta formar cristales. En la **Figura 6** se presenta un esquema con las fases que se presentan.

En la nucleación se forman pequeños embriones, de la nueva fase en la antigua fase. Los embriones son pequeños grupos sólidos inestables, que en su mayoría se disuelven. Al principio estos tienen una energía libre más alta, comparada con la solución, pero a determinado tamaño la energía libre dentro del sólido disminuye, volviéndose estables. A estas especies se denominan núcleos y son los agregados cristalinos estables más pequeños posibles. Así, aunque en la superficie del núcleo las moléculas tiendan a disolverse, dentro del núcleo son estables (22).

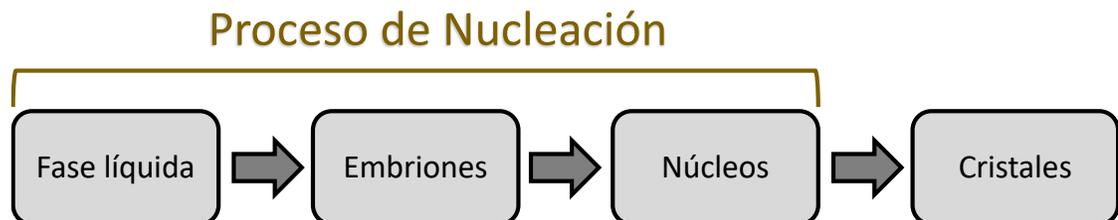


Figura 6. Esquema sucesivo de las especies presentes en el proceso de cristalización. Se muestra que especies están presentes en el proceso de nucleación.

Los factores que influyen en la nucleación son: grado de sobresaturación, temperatura y condiciones dinámicas del fluido. Generalmente el proceso de nucleación no sucede en el seno de la solución sino en las paredes, por lo cual la naturaleza de la superficie y su rugosidad son factores importantes.

En la **Figura 7** se presenta un esquema con una clasificación de los tipos de nucleación. La primera clasificación es primaria o secundaria, dependiendo si ya existe material cristalino presente. En la nucleación primaria no hay material cristalino en el sistema, se le denomina homogénea si el proceso es espontáneo, a través de una colisión bi-molecular. El proceso homogéneo ocurre generalmente en sistemas sin impurezas. En sistemas reales la nucleación primaria es principalmente heterogénea, la cuál es inducida por partículas sólidas: cuerpos externos, cuerpos formados espontáneamente o por las paredes del sistema.

Se clasifica cómo secundaria al proceso de nucleación donde ya hay material cristalino presente; puede considerarse un proceso de segundo orden, porque debió haber ocurrido una nucleación primaria, o bien se debieron haber introducido cristales al sistema. Esta requiere un grado menor de saturación por lo que ocurre con más facilidad (21).

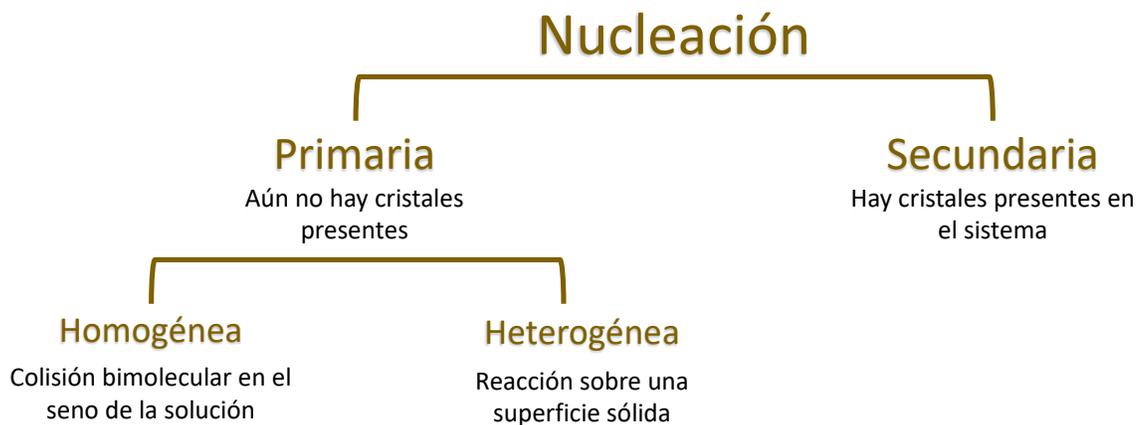


Figura 7. Clasificación de los procesos de nucleación.

1.2.2.3 Nucleación heterogénea

A menudo, la energía interfacial entre un núcleo y un sustrato sólido (la superficie de una partícula externa) es menor que entre el núcleo y la solución.

Se generan interacciones (enlaces) núcleo-sustrato más fuertes que los enlaces de solvatación, estos últimos son interacciones que mantienen aislados a los núcleos en la solución.

Debe tenerse en consideración que, si la superficie sólida se asemeja a un plano del cristal, favorece la nucleación, pues se minimiza la tensión en dicho plano. En adición, si la superficie presenta grupos funcionales, estos pueden interaccionar con los núcleos (23). Por esto, en un sistema se favorece la nucleación heterogénea sobre la homogénea.

1.2.2.4 Tamaño crítico y control de nucleación

Un aglomerado de partículas tiende a disolverse en la solución; pues su energía interfacial es grande y el sistema se estabiliza si las moléculas se desprenden del aglomerado y son solvatadas por el solvente (ej. agua). Sin embargo, al aumentar ese conglomerado de partículas, las moléculas en su seno van disminuyendo de energía hasta llegar un punto donde el sólido alcanza estabilidad; esta es el tamaño crítico, y se forma el núcleo (21).

La rapidez de una reacción de cristalización está determinada por el tiempo en alcanzar el tamaño crítico. La nucleación puede controlarse si se promueve o evita que las moléculas formen el núcleo.

1.2.2.5 Crecimiento de cristales

Cuando un núcleo comienza a expandirse se forma un sólido cristalino. Estos consisten en regiones planas y de pequeños escalones donde se van agregando las moléculas de acuerdo con su arreglo cristalino. Las moléculas están constantemente adhiriéndose y liberándose de la superficie. Una solución en equilibrio el grado de adición-degradación es igual; en una solución sobre saturada las moléculas tienden a adherirse a las paredes del cristal. El grado de degradación está definido por la fuerza de enlace con moléculas adyacentes,

mientras el grado de adición es proporcional a la actividad de las moléculas, temperatura y energía de solvatación (24).

El solvente tiene una gran influencia en el crecimiento de los cristales, la barrera de solvatación define la cinética de adición al cristal. Otros factores como pH y fuerza iónica también son importantes en soluciones acuosas.

1.2.2.6 Envejecimiento

Es una etapa donde la textura de las incrustaciones cambia, y se vuelve más compacta. Para que esto ocurra es imprescindible que los cristales se mantengan unidos, para esto es necesario ciertas condiciones: una superficie adecuada, buena rugosidad, condiciones dinámicas favorables. También deben mantenerse una condición de sobresaturación cerca del sólido, generado la formación de un sólido policristalino.

Cuando los núcleos (formados en la nucleación), empiezan a crecer se convierten en cristales. A esta etapa se le denomina crecimiento. Diversas teorías explican este proceso, y con ellas se presentan sistemas cinéticos para predecir la velocidad de crecimiento (20).

Suele conocerse como periodo de inducción, al tiempo que abarca desde que se presenta la sobresaturación, hasta la etapa donde los cristales precipitan. Esta etapa presenta la formación y crecimiento de núcleos. Durante este periodo ocurre la distribución de embriones cuasi-estables. La formación del núcleo y el crecimiento del núcleo hasta que puede detectarse cómo sólido.

1.3 Compuestos antiincrustantes

Los antiincrustantes o inhibidores de incrustaciones, son compuestos que inhiben la formación o el crecimiento de sales insolubles en agua u otros medios. Los antiincrustantes surgieron por la necesidad de controlar la presencia de especies que se depositaban en las paredes, membranas y/o tuberías, esto representa un problema operativo pues obstruye el flujo de líquido, disminuye la eficiencia de transferencia de calor en sistemas de enfriamiento, aumenta la corrosión y desgaste; disminuyendo la vida útil de los materiales (25).

Estos materiales están compuestos de uno o varios sitios activos los cuales se enlazan a los iones, embriones, núcleos o cristales, alterando el proceso de formación de sales insolubles. Los antiincrustantes son agregados a los sistemas en pequeñas dosis dependiendo el tipo de iones presentes y su concentración, así como las condiciones de temperatura, presión y pH del sistema (25). De no tener un buen control de las condiciones, el uso de antiincrustante puede ser de bajo rendimiento o simplemente no funcionar. Hay una gran variedad de compuestos que pueden emplearse, hoy en día los polímeros sintéticos abarcan la mayor parte del mercado, pues es posible modificar la naturaleza de las cadenas, así como la masa molecular del compuesto dependiendo el tipo de material insoluble que quiera inhibirse (a esto se le conoce como funcionalidad) (26,27).

1.3.1 Mecanismos de inhibición

Los compuestos antiincrustantes, inhiben las incrustaciones de diferentes formas, de acuerdo con los grupos funcionales que cuentan, y a los iones o compuestos presentes en el sistema. Existen variaciones al clasificar los mecanismos de inhibición pues los procesos se correlacionan y usualmente actúan de forma simultánea. A continuación, se describen estos mecanismos de inhibición.

1.3.1.1 Dispersión

Una dispersión es una solución donde partículas substancialmente más grandes que los átomos del orden de 10^{-7} a 10^{-3} cm de diámetro (fase interna) están dispersados en un medio continuo como agua (fase externa) (28). Las partículas sólidas son estabilizadas mediante fuerzas electroestáticas. El antiincrustante interacciona con los núcleos de las sales insolubles, de manera que se detiene su aglomeración, se considera que el mecanismo es dispersión si el tamaño de partícula del sólido es menor a un micrón (29).

1.3.1.2 Quelación

Un grupo quelante es una especie capaz de formar enlaces de coordinación con iones, en los sistemas de agua hay cationes metálicos presentes; los grupos funcionales de los polímeros que cuentan con especies negativas (carboxilatos, sulfonatos, fosfatos), pueden formar enlaces de coordinación con las especies metálicas positivas en el sistema (30). A la especie orgánica del polímero se denomina ligando. El proceso de quelación implica una relación estequiométrica entre ligando – catión metálico. La **(Figura 8)** muestra la quelación de un ión de calcio por un polímero de ácido acrílico y ácido vinil fosfónico.

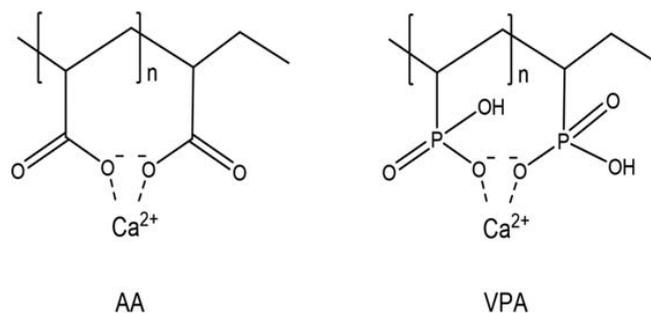


Figura 8. Mecanismo de quelación de ácido acrílico (AA) y ácido vinil fosfónico (VPA).

1.3.1.3 Secuestramiento

El secuestramiento es un mecanismo de inhibición similar a la quelación; en este también se forman complejos entre el agente inhibidor y los iones metálicos en solución. La principal diferencia es que las especies secuestradas pierden su naturaleza química, es decir son incapaces de llevar a cabo reacciones, a diferencia de las especies bajo quelación (31). El secuestramiento ocurre principalmente en iones bivalentes y trivalentes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} .

Este mecanismo se presenta principalmente en compuestos fosforados; las interacciones que se presentan son intermoleculares o incluso enlaces covalentes (32).

1.3.1.4 Modificación de cristal

Otro mecanismo de acción de los antiincrustantes es la modificación de cristal, presentada ampliamente en fosfonatos de baja masa molecular o polímeros con grupos carboxílicos. Es importante notar, que este mecanismo no previene como tal la formación de cristales, sino su crecimiento; es decir está presente en la etapa de aglomeración (25).

Este fenómeno ocurre en la superficie de los cristales y altera la forma y tamaño del producto final. Al adsorberse sobre una pared del cristal (fenómeno fisicoquímico), las nuevas moléculas del sólido inorgánico se van agregando sobre otras zonas de energía. El compuesto inhibidor (o modificador), estabiliza la molécula que se va formando; sin embargo, el producto es menos estable y no crece como lo haría la sal original. En la **Figura 9** podemos ver cómo se altera el crecimiento de CaCO_3 en presencia de un copolímero de ácido acrílico (33).

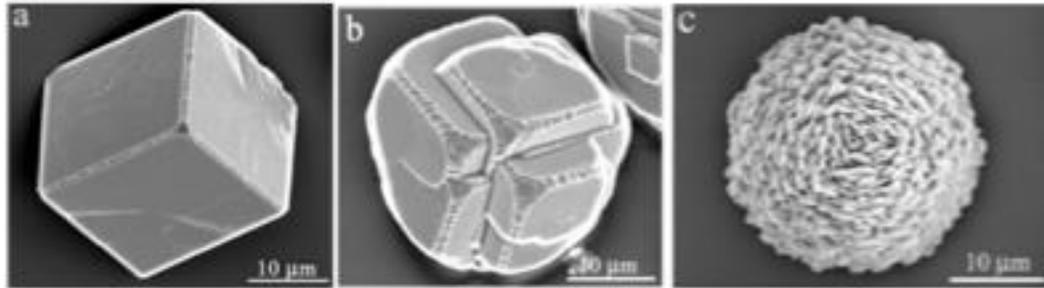


Figura 9. Cristales de carbonato de calcio de una solución con 20 mM de $[Ca^{2+}]$ y un copolímero acrilato-sulfonato a una concentración de $[Ca]:[S]$ a) 500:1, b) 125:1, c) 25:1 (33).

1.3.1.5 Inhibición sub-estequiométrica

La inhibición sub-estequiométrica (en inglés *threshold inhibition*), es un mecanismo que previene o retarda la deposición de sales insolubles; retardando o previniendo la nucleación y/o crecimiento del cristal. Este término está dado cuando se ocurre un mecanismo con cantidades sub-estequiométricas de agente inhibidor; está presente a bajas concentraciones: 1 a 50 ppm o en una relación de 1 a 1000 partes. A diferencia de la quelación, que es un mecanismo estequiométrico, por lo tanto, más costoso (34,35).

La inhibición sub-estequiométrica se puede dar por uno o por acción simultánea de los siguientes mecanismos (36):

- Inhibición de crecimiento del cristal: las moléculas inhibidoras se depositan sobre los cristales de las incrustaciones bloqueando las zonas donde se agrega más cristal; de manera similar a la modificación de cristal.
- Inhibición de núcleos: el agente se adsorbe en los embriones de los cristales en presencia de calor, alterando la estabilidad termodinámica de los núcleos y redisolviéndolos.
- Por modificación de cristal, como se mencionó en el punto 1.3.1.4
- Por dispersión, como se mencionó en el punto 1.3.1.1

1.3.2 Tipos de antiincrustantes

1.3.2.1 Compuestos organofosforados

El primer compuesto presentado como inhibidor de sales insolubles fue el hexametáfosfato de sodio; hacia 1939 fue presentado para inhibir la precipitación de carbonato de calcio aún en pequeñas cantidades, por el rango de partes por millón.

Las polifosfatos son compuestos derivados del ácido fosfórico solubles en agua, accesibles y de baja toxicidad. Sus ventajas los hicieron en algún momento los antiincrustantes más extendidos, ya sea como polifosfatos, u organofosfonatos (enlaces P-C). Entre los compuestos fosforados inorgánicos destacan el pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_7$), Fosfato de hexasodio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Estos presentan mecanismo de secuestro de iones y el efecto de umbral; sin embargo, se disuelven en agua caliente (25).

Cuando estos compuestos presentan reacciones de hidrólisis se generan especies ortofosfatos, los cuales pueden reaccionar con iones como el calcio formando compuestos insolubles; este efecto ocurre también en compuestos orgánicos, pero en menor medida (37).

Sobre los compuestos fosforados orgánicos, destaca el hexametáfosfato de sodio (**Figura 10**) y el ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) EDTMP, son compuestos más estables y también actúan por medio de secuestro o dispersión de partículas (38).

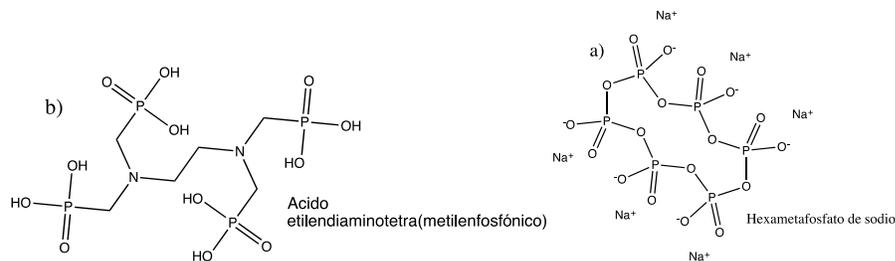


Figura 10. Compuestos antiincrustantes fosforados a) hexametafosfato de sodio y b) ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico).

Los compuestos fosforados, han dejado de utilizarse en parte por sus limitaciones de mecanismo, pero también a su impacto ambiental; principalmente por el fenómeno llamado eutrofización. La vida marina se limita de acuerdo con la disponibilidad de nitrógeno y fósforo; al incrementar la concentración de este último el nitrógeno pasa a ser el nutriente limitante y causa una sobreproducción de productores primarios (algas verdeazuladas) las cuales alteran el ecosistema disminuyendo las cantidades de oxígeno, limitando la luz solar, entre otras consecuencias (39). Además de alterar ecosistemas acuáticos, diversos compuestos se han señalado como disruptores endócrinos, además de presentar enfermedades relacionadas con los riñones, enfermedades cardiovasculares e incluso, se han señalado como agentes carcinógenos (40).

1.3.2.2 Polímeros antiincrustantes

Los polímeros son compuestos macromoleculares (especies de alta masa molecular), conformados por cadenas de una o diferentes especies. Desde hace años se ha estudiado el efecto de los polímeros en la precipitación de sales insolubles. La posibilidad de integrar distintos grupos funcionales en una red polimérica permite a esta clase de compuestos tener un amplio rango de funcionalidades, es decir, poder emplearse para gran número de sales. Además, de poder modificarse para aumentar la estabilidad a diferentes condiciones de temperatura o en presencia de alta concentración de iones. (41,42).

1.3.2.3 Inhibidores orgánicos

En adición a los polímeros, también se han estudiado compuestos con propiedades antiincrustantes provenientes de fuentes naturales. Por ejemplo, compuesto con grupos carboxílicos como los ácidos maléico, malónico, tartárico, succínico y cítrico. La diferencia de inhibición frente al CaCO_3 depende de la naturaleza del grupo $-\text{COOH}$ y de las conformaciones ácidas de las moléculas (25). También se ha experimentado con extracto de hojas de higo y olivo, que tienen compuestos con grupos funcionales sulfonatos, carboxílicos, carbonilos e hidróxidos; estos actúan como centros activos hacia los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y tienen la capacidad de depositarse en la estructura (43).

Los compuestos orgánicos tienen áreas de oportunidad respecto a la estabilidad en diferentes condiciones; y a su limitada funcionalidad. Suele tener baja eficiencia en sistemas con altas concentraciones de iones, y suelen descomponerse a temperaturas relativamente altas. Por sus problemas de operación se consideran sistemas en desarrollo.

1.3.3 Polímeros antiincrustantes

El uso de estos compuestos se ha expandido en los últimos años por la capacidad de modificar la estructura para funcionalidades específicas o para abarcar un mayor número de estas. Los compuestos poliméricos pueden modificarse a través de los siguientes ejes (36,44):

- Naturaleza de sus componentes: es decir de acuerdo con los grupos funcionales que están presentes en la molécula. Estos pueden ser carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos o grupos no-iónicos.
- Masa molecular: es el tamaño de las cadenas; de esta propiedad depende el mecanismo de inhibición, la eficiencia de determinada funcionalidad, así

como la estabilidad en diferentes sistemas. Es importante considerar la polidispersidad, o distribución de masas moleculares.

- Sales: los polímeros iónicos pueden estar en forma de sales con cationes metálicos Na^+ , K^+ , etc.
- Condiciones fisicoquímicas: es decir la viscosidad de la muestra, si se aplica en solución o estado líquido o el pH. Estas condiciones tienen efecto en la capacidad de inhibición del material.

1.3.3.1 Poliacrilatos

Una dispersión es una solución donde partículas substancialmente más grandes que los átomos del orden de 10^{-7} . Los poliacrilatos son electrolitos aniónicos, son los polímeros más comunes usados como antiincrustantes. Esto debido a la simpleza de su estructura y variedad de funcionalidades con las que cuenta, es un polímero que a masa molecular relativamente baja es soluble en agua lo que hace una excelente opción para sistemas acuosos. La estructura del polímero está compuesta por una cadena de ácido acrílico el cual tiene grupos carboxílicos como se muestra en la (**Figura 11**) y un grupo vinílico sobre el cuál se produce la formación de cadenas (41).

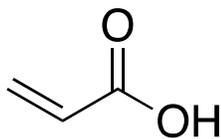


Figura 11. Estructura del ácido acrílico.

Se ha observado que el PAA inhibe la formación de carbonato de calcio gracias por acción quelante del grupo carboxílico a los cationes de Ca^{2+} . De manera adicional, el polímero se ubica en las paredes del cristal, se presentan dos enlaces, uno es el enlace entre un hidrógeno del antiincrustante y el oxígeno del CaCO_3 ; además de un enlace entre el calcio y oxígeno de la molécula (45). Este

comportamiento se repite con otros iones bivalentes cómo el Mg^{2+} y Ba^{2+} . Los compuestos de PAA son buenos dispersantes de suspensiones sólidos (42).

La funcionalidad de los polímeros de ácido acrílico varía de acuerdo con su masa molecular. Por ejemplo, materiales de alta Mw, de 50,000 a 90,000 Da actúan como inhibidores en sistemas desalinadores con altas concentraciones de iones.

1.3.3.2 Polisulfonatos

Otro de los principales grupos poliméricos son los compuestos sulfonados; los polímeros que contienen el grupo sulfonato (**Figura 12**).

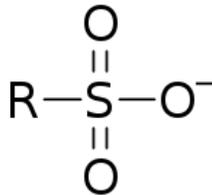


Figura 12. Estructura del grupo sulfonato.

Los compuestos sulfonatos más comunes se encuentran el ácido 2-acriloamido 2-metil propano sulfónico (AMPS), alilo sulfonato de sodio (SAS) y estireno sulfonado (ES). Generalmente no se sintetizan homopolímeros de compuestos sulfonados para hacer antiincrustantes, sino que se emplean junto con compuestos carboxílicos como los poliacrilatos, ya que los grupos sulfonatos aumentan la solubilidad del polímero por su carga parcial negativa (46). En adición mejora la capacidad de dispersión del material, debido a. El átomo de azufre, con alta electronegatividad les confiere a los grupos mayor presencia de sitios activos de adsorción y la capacidad de formar múltiples enlaces de quelación.

De manera general, los grupos sulfonatos son usados para aumentar la estabilidad del polímero en sistemas con elevada concentración de iones. Además, son usados como dispersante de metales de transición (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) (47).

1.3.3.3 Polímeros no iónicos

Se denominan como no iónicos, a los monómeros que tienen grupos funcionales carbonilos, amidas, o hidroxilos. A diferencia de los carboxilatos o sulfonatos, las especies no iónicas no pueden estabilizarse en forma de cationes o aniones, aunque si presentan polaridad. Los compuestos no iónicos usualmente son agregados a cadenas poliacrílicas, polisulfonadas o de polifosfatos en baja relación molar. Fomentan la dispersión de metales de transición en específico de hierro. Además de estabilizar sílice o silicatos. De manera adicional, confiera actividades floculantes, pues interacciona con materia orgánica y biológica (44,48).

1.4 Síntesis de polímeros

1.4.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas mediante los enlaces covalentes de un largo número de moléculas más pequeñas; estas unidades repetitivas son llamadas monómeros. La reacción mediante la cual se forma un polímero es la polimerización, esta puede ocurrir mediante la simple adición de monómeros o llevar de por medio una reacción química (a menudo condensación) en la formación de la cadena.

Los polímeros pueden clasificarse con base en distintas características, por ejemplo, la naturaleza de los monómeros (acrilatos, vinílicos), al número de monómeros distintos que conforman al material (homopolímeros, copolímeros,

terpolímeros, etc.) y también se clasifican por la naturaleza de la cadena; si es lineal, entrecruzada, con ramificaciones, etc. (49).

1.4.2 Propiedades de los polímeros

La mayoría de las propiedades químicas y físicas de un polímero, están estrechamente relacionadas con su masa molecular. Sin embargo, un polímero es una mezcla de moléculas de distinto masa molecular. A menudo se obtiene el *número promedio del masa molecular* M_n , el cuál es el valor total del masa molecular de un polímero dividido por el número de moles (**Ec. 1,2**).

(Ec. 1)	$\overline{M}_n = \frac{m}{n}$	M_n Número promedio del masa molecular
		m Masa de la muestra de polímero
		n Moles totales de la muestra de polímero
(Ec. 2)	$\overline{M}_n = \sum_{i=0}^{\infty} n_i M M_i$	n_i Fracción en moles de moléculas con masa molecular i
		$M M_i$ Masa molecular determinada

El otro valor que es necesario conocer es el *peso promedio del masa molecular* M_w ; a diferencia del primero, está basado en la fracción del peso que corresponde a las moléculas de determinada masa (**Ec. 3**).

(Ec. 3)	$\overline{M}_w = \sum_{i=0}^{\infty} w_i M M_i$	M_w Peso promedio del masa molecular
		w_i Fracción en peso de moléculas con masa molecular i
		$M M_i$ Masa molecular determinada

El radio entre M_w y M_n , corresponde al ancho de la curva de distribución de masas de las cadenas que forman el polímero. El valor del radio es conocido como polidispersidad (PDI) o simplemente: dispersidad (**Ec. 4**). Para caracterizar

correctamente un polímero, además de conocer el valor de M_n o M_w es necesario calcular la PDI (50).

$$(Ec. 4) \quad PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

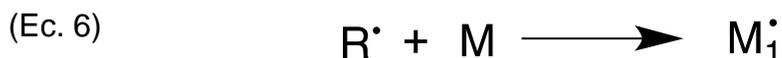
1.4.3 Polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales de cadenas es la principal vía de polimerización usada en investigación e industria, su desarrollo a la amplia gama de monómeros que pueden utilizarse, su fácil copolimerización, así como al uso de condiciones de reacciones relativamente suaves, y un requerimiento mínimo de tratamiento previo a los reactivos (50).

Esta polimerización se basa en la adición continua de unidades monoméricas hacia una cadena de radicales libres (51). Se tienen tres principales etapas: iniciación, aquí es generado el centro reactivo; propagación, la etapa donde la cadena crece y la terminación, donde la cadena termina de crecer. Un proceso completo de polimerización requiere unos segundos para completarse.

1.4.3.1 Mecanismo

La polimerización por radicales de cadenas sucede en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. La iniciación se realiza en dos partes, en la primera se genera una especie reactiva R^* (**Ec. 5**) producida por un compuesto iniciador "I", que presenta una ruptura homolítica llevada a cabo por efecto de la temperatura (en la mayoría de los casos) o por radiación electromagnética.



En la segunda parte de la iniciación, el radical R^* reacciona con un monómero M , generando un centro reactivo M_1^* que iniciará la cadena propagadora (**Ec. 6**).

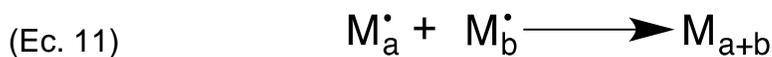
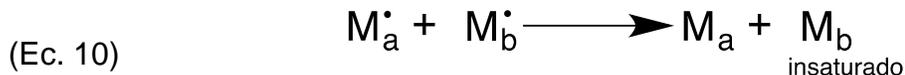
Después de la iniciación, comienza la etapa de propagación. Es una etapa donde las cadenas crecen. Después de generarse la especie M_1^* , esta reacciona con un monómero, trasladando su centro reactivo (**Ec. 7**). Este proceso se repite una y otra vez aumentando el tamaño de las cadenas (**Ec. 8**).



De manera general este proceso se puede expresar de acuerdo con (**Ec. 9**):



En la etapa de terminación se llevan a cabo reacciones bimoleculares que extinguen los centros reactivos finalizando el proceso de propagación. Aquí las cadenas dejan de crecer. Esto ocurre de dos principales maneras: reacción de combinación y reacción de acoplamiento. En la reacción de combinación un hidrógeno radical, en posición beta respecto al centro reactivo, es transferido hacia el radical de otra cadena; se genera un polímero saturado y otro insaturado (**Ec. 10**). En la reacción de acoplamiento, dos radicales reaccionan entre si formando una sola cadena y eliminando sus centros reactivos (**Ec. 11**) (52).



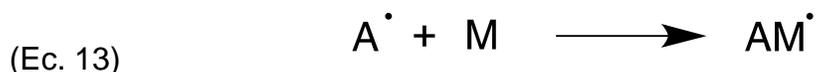
1.4.3.2 Transferencia de cadena

Además de las etapas de iniciación, propagación y terminación, otra reacción importante en la polimerización es la transferencia de cadena. Esta es la sustracción de un átomo o especie, por el radical terminal de una cadena propagadora. Este proceso detiene el crecimiento de la cadena polimérica; sin embargo, simultáneamente produce un nuevo radical que inicia la propagación y polimerización de una nueva cadena (53).

Es debido a la transferencia de cadena que la masa molecular predicha para una polimerización rara vez es alcanzada. La reacción puede representarse de acuerdo con la ecuación 8, donde R^* es la cadena propagadora y AB es el compuesto que reacciona con ella; este puede ser monómero, iniciador, solvente u otra especie presente en el sistema. La especie B reacciona con el radical libre de la cadena terminando así la propagación. Mientras tanto, la parte A emerge como un nuevo radical, A^* (**Ec. 12**).



Posteriormente el nuevo radical reinicia la polimerización (**Ec. 13**).



Debido a que la transferencia de cadena implica el término del crecimiento de cadenas, esta conlleva a una disminución en la masa molecular promedio del polímero. Cuando este fenómeno se presenta en gran escala se denomina telomerización.

La manera en que este proceso afecta la reacción depende de la diferencia que exista entre el grado de propagación de la cadena "original" (K_p) con el grado de transferencia de cadena (K_t) y el grado de propagación del nuevo radical (K_A). En la **Tabla I** se mencionan los efectos de acuerdo con los valores de estos tres términos (49).

Tabla I. Efecto de la transferencia de cadena.

Relación entre K_A , K_p y K_t		Efecto	Efecto en grado de polimerización	Efecto en M_w
$K_p \gg K_t$	$K_A \approx K_p$	TC normal	Ninguno	Decrece
$K_p \ll K_t$	$K_A \approx K_p$	Telomerización	Ninguno	Decrece mucho
$K_p \gg K_t$	$K_A < K_p$	Retardación	Decrece	Decrece
$K_p \ll K_t$	$K_A < K_p$	TC degradante	Decrece mucho	Decrece mucho

La transferencia de cadena puede alterar la masa molecular del polímero en una manera no deseada, sin embargo, este fenómeno puede emplearse de manera ventajosa para controlar el tamaño de las cadenas a cierto nivel (54).

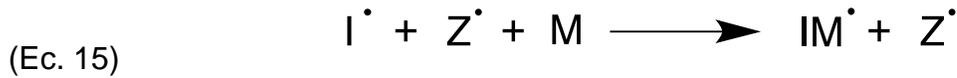
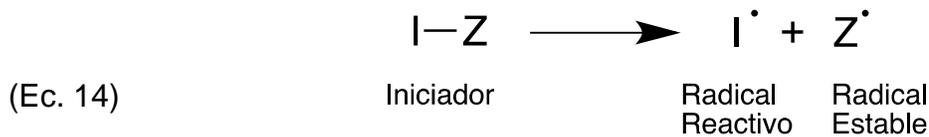
1.4.4 Polimerización viva

En una polimerización tradicional, la reacción culmina con la desaparición de los radicales propagadores; la terminación bimolecular, el desacoplamiento y la transferencia de cadenas limitan la vida de las cadenas con centros reactivos. Cuando se logra evitar esta terminación, el resultado es una polimerización que puede reactivarse, aunque la reacción tradicional haya "terminado".

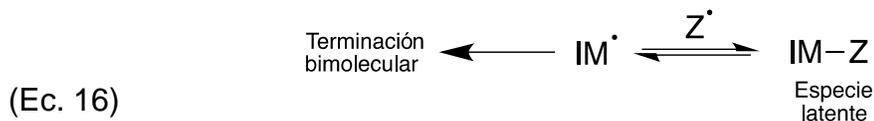
Con base en lo anterior, puede definirse Polimerización Viva (*living polymerization*) como una polimerización de cadena donde las reacciones de terminación y de transferencia están ausentes. Dentro de sus características está la posibilidad de crear polímeros con monómeros diversos. Si una polimerización

de radicales tiene estas características, se le conoce como polimerización por Polimerización por Radicales Vivos (*living radical polymerization*).

En la polimerización por radicales vivos es necesario un iniciador que produzca dos tipos de radicales: un radical reactivo y un radical estable (**Ec. 14**). El *radical activo*, es similar al de la polimerización tradicional; reacciona con el monómero promoviendo la propagación. El *radical estable*, por otra parte, no participa en la reacción en un inicio (**Ec. 15**).



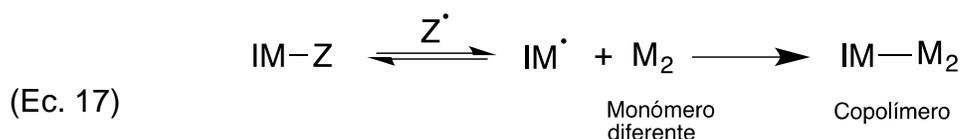
En una polimerización viva la reacción debe transcurrir con relativa lentitud para que no ocurra la terminación molecular a consecuencia de la alta concentración de cadenas propagadoras. Cuando avanza la reacción, la concentración del radical estable debe ser mayor al radical reactivo (al menos en cuatro ordenes de magnitud); de esta manera se genera un equilibrio entre las cadenas propagadoras y los radicales estables generando *especies latentes* (**Ec. 16**).



Con la introducción de las especies latentes la terminación molecular se suprime, fenómeno conocido como Efecto de Radical Persistente (*persistent radical effect*, PRE) y aumenta la vida media de los radicales.

En una reacción reversible, el equilibrio favorece la generación de especies latentes por la alta concentración de los radicales estables, que supera en cuatro ordenes de magnitud a los radicales reactivos y en 6 órdenes de magnitud a los radicales propagadores. De no ser así, la reacción bimolecular tendría una mayor presencia y desactivaría los centros reactivos de las cadenas.

El PRE así como la reacción reversible para generar especies latentes, forman las bases de las polimerizaciones de radicales vivos. Una vez completa la reacción, es posible agregar un segundo monómero y de esta manera generar un copolímero (**Ec. 17**). Sin embargo, deben cuidarse las condiciones de reacción pues el sistema tiende a "deteriorarse" es decir, perder la capacidad de seguir reaccionando; esto ocurre si se presenta terminación bimolecular.



1.4.4.1 Tipos de reacciones

La polimerización viva, requiere de radicales propagadores que se formen de manera intermitente. Es necesario que se presente un equilibrio entre radicales propagadores y especies latentes. Este equilibrio puede llevarse a cabo de dos maneras (50):

- 1) Proceso de activación/desactivación
- 2) Proceso de intercambio degenerativo

En el primer caso las cadenas propagadoras, son desactivadas por un radical (efecto PRE). Este radical puede ser nitróxido, o una especie organometálica.

Después estas especies son activadas, con luz, calor o por medio de un catalizador para formar nuevamente cadenas propagadoras (55). Por otra parte, el proceso de intercambio degenerativo emplea un agente de transferencia que intercambia una especie entre las cadenas propagadoras (ej. RAFT).

La polimerización por radicales por transferencia de átomo (ATRP) es un proceso de polimerización donde en la etapa de activación se genera un radical propagador y un radical estable organometálico. Un haluro orgánico genera el radical propagador (proceso de activación) creando cadenas propagadoras. Mientras tanto, el grupo haluro del iniciador reacciona con un catalizador organometálico, así se forma un radical estable que puede desactivar las cadenas propagadoras de manera reversible. Mediante este proceso es posible controlar la propagación y para obtener polímeros de PDI estrecha. En la ATRP es necesario un proceso de activación y desactivación rápido para minimizar la terminación molecular y controlar la dispersidad (50).

La Polimerización Mediada por Nitróxido (NMP) forma parte de los procesos SFRP (*stable free radical polymerization*), donde en el sistema se introducen dos tipos de radicales (propagador y radical estable). El radical propagador reacciona con los monómeros formando cadenas que van creciendo, por su parte el radical estable mediante el efecto PRE desactiva esas cadenas, controlando el crecimiento. En la NMP el radical monóxido, es el radical estable, está encargado de minimizar la terminación bimolecular y controlar el crecimiento (**Figura 13**) (56).

Un proceso que no se basa en el PRE, es la polimerización por transferencia degenerativa, donde un agente de transferencia de cadena, independiente del iniciador, es intercambiado entre las cadenas propagadoras. Este equilibrio, regula el crecimiento de las cadenas, y al terminar de reaccionar el agente mantiene el carácter vivo de la reacción.

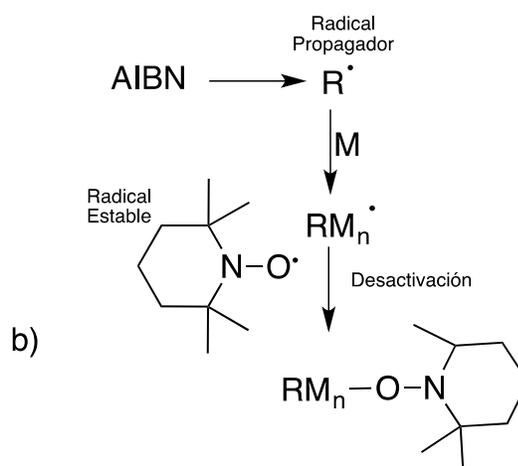
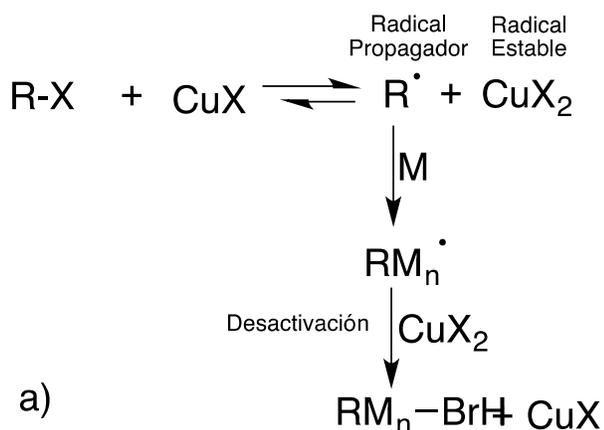


Figura 13. a) Mecanismo de reacción de un proceso ATRP. b) Mecanismo de reacción NMP donde el radical estable y un iniciador común (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo, AIBN).

La polimerización RAFT es una técnica versátil. Debido a la reactividad del agente RAFT, puede aplicarse a una gran variedad de monómeros. A diferencia del ATRP, no ocurre una interacción por parte del catalizador metálico que pueda interferir con la reacción, además el costo de los catalizadores organometálicos es elevado. Por su parte, el proceso NMP requiere de altas temperaturas y es poco versátil debido a la especificidad de los radicales nitróxidos. Estos hechos presentan al proceso RAFT como una gran alternativa para la producción de polímeros de baja dispersidad y una masa molecular controlada (57).

1.5 Polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible (RAFT)

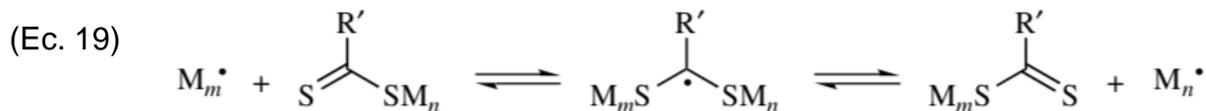
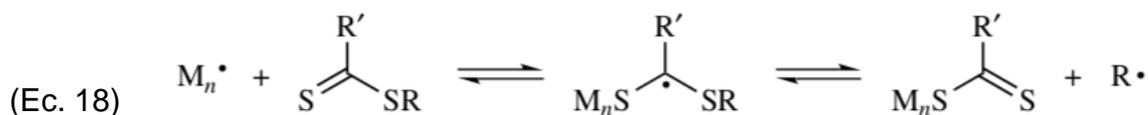
1.5.1 Polimerización por transferencia regenerativa

La polimerización por RAFT es una de las técnicas más poderosas y versátiles para la síntesis de arquitecturas poliméricas complejas. Forma parte de las llamadas polimerizaciones de radicales vivos, en donde el equilibrio entre especies activas y latentes se logra por transferencia regenerativa (57).

1.5.2 Mecanismo

La síntesis por RAFT requiere un iniciador radical; cómo un compuesto peróxido. De manera adicional es necesario un agente RAFT, el cual se compone de dos partes, un grupo radical (R) y un grupo ditioéster (CTA o agente RAFT) que sirve como agente de transferencia de cadena.

Al comienzo de la reacción, se generan radicales a partir del compuesto iniciador (puede ser un compuesto convencional como AIBN), estos reaccionan con el monómero, formando un el radical $M_n\bullet$ (cadenas a partir del radical del iniciador). Este radical ($M_n\bullet$) reacciona con el agente RAFT (R-CTA) generando un equilibrio, en donde se genera un nuevo radical $R\bullet$ provenientes del agente RAFT, estos reaccionan con los monómeros del sistema generando radicales $M_m\bullet$ (cadenas iniciadas por la especie $R\bullet$) (**Ec. 18**). Las cadenas $M_m\bullet$, reaccionan con la especie CTA- $M_n\bullet$, generando el equilibrio principal, la reacción de intercambio (**Ec. 19**) (58).



De esta manera, se tienen dos tipos de cadenas, unas iniciadas por el radical proveniente del iniciador (M_n^\bullet) y otras iniciadas por el grupo R^\bullet (M_m^\bullet). Ambas “intercambian” el radical tiocarbonilo (-CTA), al mismo tiempo que se propagan. El grado de adición/fragmentación (las reacciones en equilibrio con el agente CTA) es mayor que el grado de propagación, por esto, las cadenas tienen un grado de polimerización similar pues por cada monómero que se agrega a la cadena, ocurre un ciclo $M_m^\bullet\text{-CTA} + M_n \rightleftharpoons M_n^\bullet\text{-CTA} + M_m^\bullet$.

1.5.3 Control de la reacción

Es posible calcular el grado de polimerización a determinado tiempo, $R_p(t)$ en un proceso RAFT, esto es el grado de avance de una reacción a determinado momento. Se calcula de acuerdo con la **ecuación 20**:

$$(Ec. 20) \quad R_p(t) = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2}$$

Donde k_p es la constante de propagación, k_d el coeficiente de descomposición del iniciador, k_t el coeficiente de terminación. En la ecuación 15, $[M]$ es representa la concentración de monómero, $[I]_0$ la concentración inicial de iniciador, f la eficiencia de iniciador y t el tiempo. Está ecuación puede aplicarse cuando no existe efecto de retardación, y el efecto de terminación por cadenas muy grandes sea bajo.

En adición, en un proceso RAFT es posible calcular de manera teórica la masa molar del producto (**Ec. 21**). Está será dependiente del

$$(Ec. 21) \quad M_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[RAFT]_0} M_M + M_{RAFT}$$

Esta ecuación corresponde a un proceso RAFT bien controlado, donde el número de cadenas derivadas del iniciador es mucho menor a la cantidad de agente RAFT presente. Los valores $[M]_0$ y $[M]_t$ corresponden a la concentración del monómero al inicio y después de determinado tiempo. El valor $[RAFT]_0$ es la concentración inicial del agente RAFT y M_M , M_{RAFT} son la masa molar del monómero y la masa molar del agente RAFT, respectivamente.

1.5.4 Agente RAFT

El proceso de fragmentación-adición reversible se lleva a cabo por medio de un agente de transferencia de cadena el cuál suele componerse de la siguiente forma. Un grupo tiocarbonilo unido a dos grupos, el grupo Z se enlaza al grupo C=S mientras otro grupo "R" está enlazado a uno de los átomos de azufre (**Figura 14**). Ambos grupos deben ser elegidos de manera adecuada respecto a los monómeros que van a polimerizarse (59).

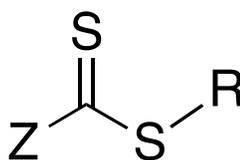


Figura 14. Estructura de un agente RAFT.

En la etapa de iniciación, el agente RAFT se separa; formando dos radicales: el radical tiocarbonilo que contiene el grupo Z y el radical R (**Figura 15**). El grupo Z, modifica la reactividad del grupo tiocarbonilo. La reactividad disminuye en el siguiente orden: Z = arilo > alquilo > S-radical > O-radical > N-N-dialquilo. Debido

a que los primeros aportan menos carga electrónica a diferencia de los átomos de azufre, oxígeno o nitrógeno. Para medir la eficiencia del agente RAFT se usa el agente de transferencia de cadena (C_{tr}), donde $C_{tr} = K_{tr}/K_p$, aquí K_{tr} es la constante de transferencia de cadena y K_p la constante de propagación. Un coeficiente de transferencia de cadena aceptable debe ser al menos 10, pero se recomiendan valores de 100.

Por otra parte, el grupo R, debe ser un buen grupo saliente homolítico, para asegurar una rápida descomposición del agente RAFT y una alta concentración de grupos tiocarbonilos en la reacción. Además, el radical resultante, R^* debe tener una estabilidad alta (60).

La polimerización RAFT tiene la ventaja frente a otras técnicas de polimerización viva, de poder llevarse a cabo en una gran cantidad de monómeros. A menudo se clasifican en **MAM** (Monómeros más Activos, *More Activated Monomers*) y **LAM** (Monómeros Menos Activos, *Less Activated Monomers*) de acuerdo con su habilidad de reaccionar en un proceso de radicales libres. Los MAM cuentan con el grupo vinílico junto a funcionalidades como carbonilo y aromático, dentro de este grupo se encuentran los acrilatos y metacrilatos.

En la polimerización de MAM deben emplearse agentes RAFT activos (alta C_{tr}); un agente RAFT de baja actividad se muestra inerte frente a la propagación. Por otra parte, los LAM no deben reaccionar con agentes de alta actividad, o puede inhibir el proceso de propagación (57,58).

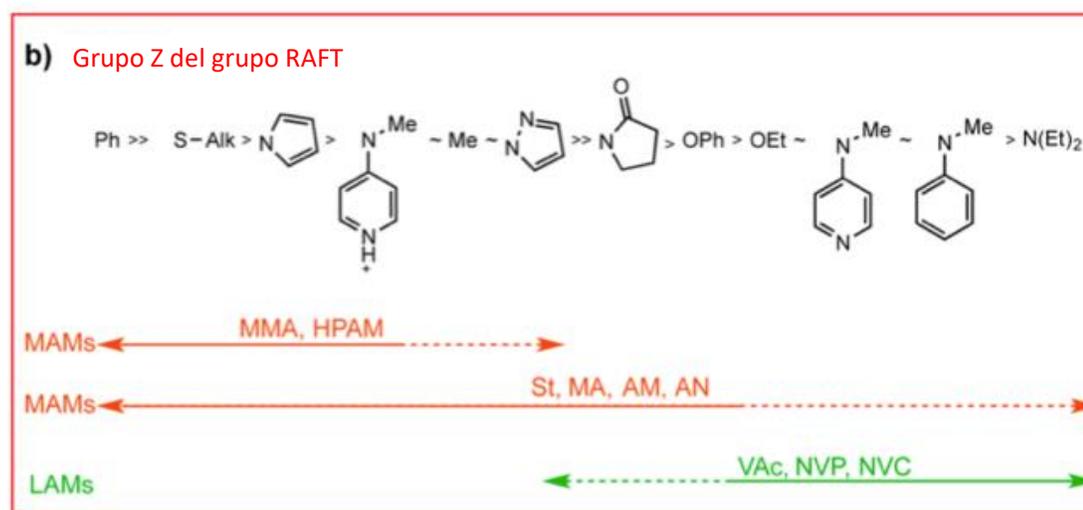
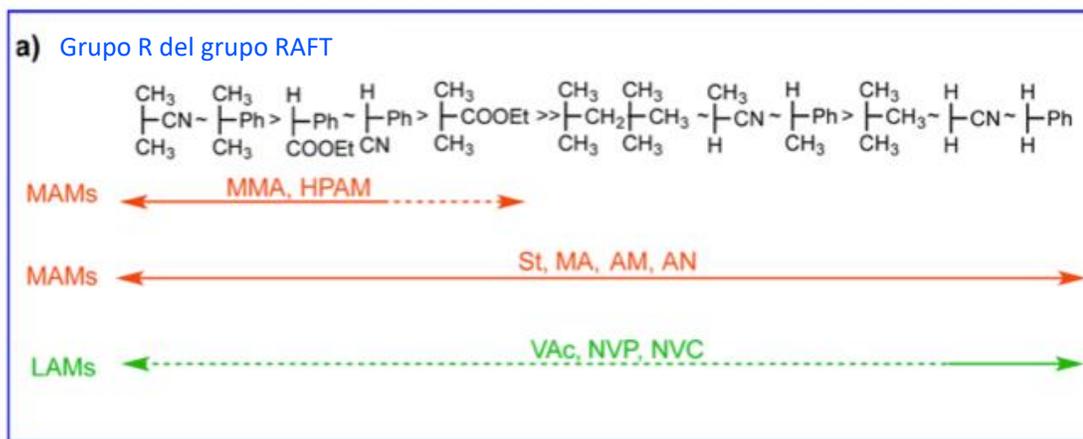


Figura 15. a) De izquierda a derecha los coeficientes de transferencia y los grados de fragmentación disminuyen. b) De izquierda a derecha el grado de adición disminuye, y el grado de fragmentación aumenta (57).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Antiincrustantes convencionales y polímeros fosforados

Para prevenir la formación de las incrustaciones en sistemas de agua, se han utilizado diversos métodos preventivos y correctivos, sin embargo, muchos de estos son costosos y suelen perjudicar la infraestructura. En un principio se estudió la adición de aditivos quelatos, los cuales se agregan para interactuar con iones y/o sales, sin embargo, estos reportaban una eficiencia limitada. El uso de compuestos fosforados se extendió debido a que presentan una fuerte interacción con el carbonato de calcio, el principal compuesto incrustante, cuentan con un bajo costo y menor impacto ambiental a comparación de otros compuestos como cromatos y nitratos (61).

Los primeros compuestos fosforados usados fueron compuestos inorgánicos, como hexametáfosfato de sodio o pirofosfato de sodio. Mas adelante, fueron desarrollados polímeros con grupos fosfato como ácido poliamino poliéter metileno fosfónico (PAPEMP), ácido hexametilendiaminotetrafosfónico, ácido amino trimetileno fosfónico (ATMP) para prevenir la precipitación de sales minerales (62). Después comenzaron a desarrollarse compuestos poliméricos, las cadenas funcionan como un substrato para los grupos fosfatos; aumentando su capacidad de enlazarse con iones metálicos y adherirse a las paredes metálicas de los equipos formando una capa protectora. En adición, la capa adsorbida promueve una repulsión de iones y núcleos de las sales; este proceso

de dispersión evita la aglomeración de núcleos y detiene (o retarda) la cristalización (63).

A pesar de haber tenido un uso extendido, los compuestos fosforados presentan importantes desventajas; tienden a precipitar en sistemas con altas concentraciones de calcio o en altas temperatura, su desempeño es deficiente otras sales u óxidos metálicos presentes en sistemas de agua. En adición, su uso incrementa la concentración de fósforo promoviendo la eutroficación de cuerpos de agua, razón por la cual se han implementado diversas restricciones (64).

2.2 Polímeros antiincrustantes a base de ácidos carboxílicos

Los antiincrustantes con grupos carboxílicos han suplido el uso de compuestos fosforados, el ácido carboxílico ejerce una acción quelante sobre los iones metálicos como Ca^{2+} y Mg^{2+} . Tang *et al.* (65), realizaron una comparación para inhibir CaCO_3 entre ácido poliacrílico (PAA) y dos polifosfatos, ácido aminotris(metilenfosfónico) (ATMP) y ácido poliamino polieter metileno fosfónico. Se observó que el crecimiento normal de los cristales es perturbado en los tres materiales y la fase calcita se inhibe casi en su totalidad. Sin embargo, el efecto de inhibición sub-estequiométrica no se aprecia con el PAA a 2000 Da.

En 2011, Khavita *et al.*, realizaron un estudio sistemático del proceso de inhibición de las sales de CaCO_3 y CaSO_4 usando poliacrilato y poliacrilamida comercial. Se observó que la inhibición ocurre por modificación del hábito cristalino y de su morfología, al adsorberse el polímero en los cristales. Por otro lado, al adsorberse en las fases cristalinas crecientes de los núcleos, ocurre la inhibición sub-estequiométrica (*threshold inhibition*). Los parámetros evaluados del polímero son la presencia de los grupos funcionales y la masa molar (66).

En 2014, Amjad *et al.* (67), realizaron una evaluación de distintos homopolímeros en la inhibición de carbonato de calcio, sulfato de calcio y la dispersión de hierro; los polímeros de ácido acrílico y ácido maléico muestran un mejor desempeño a comparación de los polímeros de ácido metacrílico y acrilamida, debido a la presencia de los grupos. Se concluye que la presencia de grupos funcionales y la masa molecular, juegan un rol definitivo para un desempeño adecuado.

Distintos trabajos han mostrado que los compuestos carboxílicos mostraban importantes limitaciones como la baja tolerancia a altas concentraciones de calcio y su variable funcionabilidad al variar el pH. Por esta razón, rápidamente se comenzó a desarrollar compuestos poliméricos con una variedad de grupos funcionales, donde la cadena principal se compone de polímeros como ácido acrílico, ácido maléico o acrilamida, los otros grupos funcionales están presentes en menor cantidad y muestran un efecto sinérgico.

Du *et al.* (68), en los primeros trabajos con polímeros carboxílicos añadieron grupos amoniaco a la cadena; el MA-APES (ácido maleico y sulfato polietoxi alilo de amonio) mostraba una alta eficiencia de inhibición, superior al 98 % a 12 ppm y alta estabilidad en altas concentraciones de Ca^{2+} . Al-Hamzah, *et al.* (65), realizaron una investigación de la inhibición de CaCO_3 con ácido poliacrílico a diferente masa molar, con distintos grupos terminales. De acuerdo con los resultados de Al-Hamzah, a baja masa molar (1500 – 3 000 Da), y empleando grupos hidrofílicos (1,1-dimetil carboximetil) la inhibición de CaCO_3 es mayor (inhibición completa), sin embargo, a altas temperaturas es mejor emplear grupos medianamente hidrofóbicos (hexil isobutirato y ciclohexil isobutirato).

En 2012, Fu *et al.* (69), realizaron la síntesis de un copolímero de ácido acrílico y carboxilato polietoxialil (APEC). El resultado fue un copolímero con la capacidad de inhibir el fosfato de calcio (99 %) y sulfato de calcio (82 %). Los grupos éter

del APEC, promueven la repulsión y conservación de la funcionalidad a diferentes pH (3 - 11). Cao *et al.* (70), realizaron un copolímero con ácido acrílico y un monómero con grupos polietoxi (APEY), el producto presentó una inhibición completa de fosfato de calcio e inhibición a 80 % de carbonato de calcio. Los grupos -COOH del AA y APEY tienen efecto quelante, además de modificar el cristal; también están presentes complejos AA-APEY-Ca.

2.3 Copolímero doble con bloques hidrofílicos

El combinar dos monómeros solubles en agua, recibe el nombre de doble copolímero de bloque hidrofílico (DHBC, *Double Hydrophilic Block Copolymer*) o doble copolímero hidrofílico (DHC, *Double Hydrophilic Copolymer*) Cada bloque puede ser diseñado para una función específica dentro de una sola molécula(71). Usualmente consisten en un block el cual se adhiere al substrato, y otro block que no interactúa, pero confiere estabilidad. Debido a la mejora de las funcionalidades, los DHBC han sido un campo de desarrollo de los polímeros antiincrustantes, usualmente a base de monómeros de ácido acrílico o acrilamida (72).

En el trabajo presentado previamente (67), Amjad sintetizó los copolímeros ácido acrílico-acrilamida (AA-AM), ácido acrílico – AMPS (AA-AMPS), metacrilato - estireno sulfonado y metacrilato – N-vinil pirrolidona. Se logra de manera general una alta inhibición de carbonato de calcio y sulfato de calcio. En los materiales con grupos sulfonatos, o pirrolidonas la estabilidad en calcio es aceptable y aumenta la capacidad de dispersar hierro. Can *et al.* 2014 (73), también evaluaron la eficiencia de inhibición de CaCO_3 del copolímero ácido acrílico – ácido maléico (AA-AM), la presencia del copolímero permite aumentar la relación de carboxilatos (-COOH) en relación con carbonilos (-COO⁻), lo que favorece la inhibición de CaCO_3 ; se una eficiencia superior a 90 %.

Wang L. *et al.* en 2018 (74), sintetizaron una serie de copolímeros de ácido maléico conteniendo éter de polioxietileno de alcohol. Los investigadores comentan que un buen compuesto antiincrustante, debe contener grupos oxitelenos, para aumentar la solubilidad en agua e inducir dispersión de sales minerales. El copolímero AM-EO tienen eficiencias cercanas a 100 % de carbonato de calcio, alterando la nucleación, el crecimiento y distorsionando la morfología del cristal. La presencia de distintos grupos funcionales aumenta la eficiencia de inhibición y confiere estabilidad en altas concentraciones de Ca^{2+} y en diferente pH.

Bu *et al.* (75), realizaron la síntesis del terpolímero ácido acrílico, AMPS y carboxilato de poli etoxialil (APEY). Logrando una eficiencia en la inhibición del CaCO_3 de 85 % y del CaSO_4 de 99 %. El material es presentado como una alternativa verde por no contener grupos fosforados; la variedad de monómeros permite una mejor encapsulación de los cationes metálicos, además que tanto los grupos carboxílicos y sulfonatos pueden adsorberse en la superficie del cristal, deformándolo. Wang *et al.* (76), estudiaron el mismo material, y comparándolo con otros antiincrustantes libres de fósforo: PAA, PESA y el HPMA. Wang resalta la alta hidrofiliidad gracias a los grupos sulfonatos y polietoxi en el buen desempeño del material.

Liu *et al.*, en 2016 (77), sintetizaron el polímero con ácido acrílico y una estructura con un doble éster de polietilenglicol de ácido maleico, PEGDMA/AA. Se obtuvieron eficiencias de inhibición de CaCO_3 de 89.0 % y CaSO_4 de 98.9 %, respectivamente. Se observó la formación de complejos PEGDMA/AA- Ca^{2+} , mientras el grupo éster forma puentes de hidrógeno aumentando la solubilidad del material. La variación de grupos funcionales da lugar a una adsorción por multicapas provocando repulsión electroestática de iones disueltos.

She *et al.*, en 2016 (78), realizaron el terpolímero con AA-APEY y ácido itacónico. Se obtuvieron eficiencias de inhibición de hasta 100 %, gracias a la

fuerza de repulsión del polímero capaz de encapsular a los iones de calcio y la capacidad de adsorberse en la superficie del cristal. La incorporación del ácido itacónico aumentó el desempeño del material pues cuenta con dos grupos carboxílicos adyacentes, estos confirieron mayor estabilidad a los complejos del polímero con el metal.

Kaixiang *et al.*, 2019 (79), realizaron la síntesis de un terpolímero compuestos con dos cadenas con grupos acrilatos y un grupo sulfonato: AA-AM-AMPS. Obtuvieron una eficiencia de inhibición de CaCO_3 superior a 90 % incluso arriba de 90 °C. El monómero con grupos amido y sulfonado, presentó un comportamiento sinérgico cuando se agregó en pequeñas cantidades respecto a la cadena principal de carboxilatos. La relación molar adecuada AA:AM:AMPS fue 2.0:1.0:0.5.

Zhou *et al.* en 2020 (80), sintetizaron un terpolímero AM-AMPS-HPA, a diferencia de otros trabajos, los investigadores solo incorporaron un monómero con grupos carboxílicos, los monómeros AMPS y HPA tienen un grupo sulfonato e hidróxilo respectivamente los cuáles otorgan estabilidad a la molécula. Observaron una inhibición completa de CaCO_3 y CaSO_4 , además de una eficiencia de inhibición de 70 % con el sulfato de bario, BaSO_4 .

Ma *et al.* en 2023 (77), expusieron que recientemente la investigación sobre antiincrustantes está orientada en sintetizar inhibidores con múltiples funcionalidades y características para proteger el ambiente. Sintetizaron un terpolímero con los monómeros ácido epoxisuccínico (ESA), ácido maléico etanolamina (PTA) y ácido acrílico (AA). El terpolímero alcanzó una inhibición completa 100 % de CaCO_3 y CaSO_4 a una dosis de 20 mg/L.

Dietzsch *et al.* en 2014 (72), evaluaron la influencia del copolímero AA-AMPS en las etapas de formación del CaCO_3 . Se observó que el material retarda la nucleación y estabilizó partículas de la sal a nanoescala. En esta investigación el

polímero fue sintetizado a un masa molecular de 10 000 Da mediante polimerización controlada RAFT con el fin de obtener mayor control sobre la microestructura y la masa molecular.

2.4 Análisis Crítico de la Literatura

Dentro del área de inhibición de incrustaciones, se hace énfasis principalmente al carbonato de calcio, que es la sal de presencia más extendida. También están presentes otras sales como sulfato y fosfato de calcio. Diversas sales de magnesio, bario o los óxidos metálicos, están presentes en sistemas más específicos, por lo cual un inhibidor para las sales CaCO_3 , CaSO_4 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tendrá un área de aplicación en la mayoría de los sistemas de tratamiento de aguas.

Los polímeros con actividad antiincrustante han recibido gran atención debido a su capacidad de incorporar diferentes grupos funcionales en una sola molécula. Mientras que en un inicio los polifosfatos fueron el principal tipo de inhibidores de incrustaciones, sin embargo, estos presentan deficiencias importantes. Primero, está la formación de especies no solubles en soluciones con altas concentraciones de calcio, y su baja eficiencia en altas temperaturas. Por otro lado, con el tiempo se incrementa la concentración de fósforo en los sistemas de agua, causando eutrofización. Al analizar estas características, son dos de las áreas de desarrollo más importantes de los materiales antiincrustantes, la alta tolerancia al calcio, mayor eficiencia en diferentes condiciones (pH y temperatura) y el uso de precursores amigables con el medio ambiente.

Hoy en día los polímeros antiincrustantes están compuestos a base de acrilatos y metacrilatos, debido a la presencia de grupos carboxílicos. La eficiencia de un material, usualmente se correlaciona con la cantidad de grupos carboxílicos presentes en la cadena. Los materiales generalmente son solubles en agua, de masa molecular entre 5 000 a 100 000 Da dependiendo la

funcionalidad (es decir la sal que quiere inhibirse) y de dispersidad baja (un valor menor a 1.5 se considera aceptable); dependiendo del método empleado. En adición a los grupos carboxílicos, se ha estudiado la incorporación de grupos sulfonatos, vinílicos, éter, éster, alcoholes y amidas; estos son necesarios para que se concreten los diferentes mecanismos de inhibición.

De manera general, un agente antiincrustante, impide la formación de sales o ralentiza este proceso, mediante la alteración del proceso de cristalización en sus diversas etapas; esto se lleva a cabo por diversos mecanismos. El efecto quelante característico de los grupos carboxílicos es importante sin embargo no es el único. Diversas investigaciones han resaltado que los puentes de hidrógeno generados en la molécula aumentan la capacidad de distorsionar el cristal, adherirse a las paredes metálicas, aumentar la estabilización de núcleos y la solubilidad del material. También, se han propuesto mecanismos en donde gracias a la diversidad de grupos funcionales se generan multicapas que repelen electroestáticamente a los iones.

Los copolímeros sintetizados bajo la estructura de los DHBC (*Double Hydrophylic Block Copolymer*) son el grupo de compuestos con mejor desempeño. No obstante, no se procura un control de sus características estructurales; masa molecular, o conformación de los bloques a pesar de que se ha reportado la influencia de estas características en el rendimiento del material. Estas propiedades son difíciles de controlar mediante una polimerización convencional, por radicales libres. Por esto, en el diseño de un material antiincrustante podemos optimizar las propiedades mediante un método de polimerización controlada.

La polimerización tipo RAFT, presenta la capacidad de formar estructuras poliméricas definidas, a la vez que puede llevarse a efecto mediante una síntesis acuosa sencilla. Es una herramienta muy útil para optimizar el diseño del polímero antiincrustante aún en una síntesis a mayor escala. El agente de

transferencia de cadena que se utiliza en este método debe ser compatible con los monómeros y tener una solubilidad aceptable en el medio de reacción. Las investigaciones sobre el uso de la síntesis RAFT para polímeros antiincrustantes son limitadas, por lo cual en esta investigación se pretende explorar este método alternativo en el diseño de un material antiincrustante amigable con el medio ambiente y diversidad de funcionalidad.

2.5 Hipótesis

Mediante polimerización RAFT, es posible sintetizar el terpolímero AA-AMPS-HPA, controlando su masa molecular entre 5,000 - 20,000 Da para uso potencial en sistemas para tratamiento de aguas.

2.6 Objetivos

2.6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el terpolímero AA-HPA-AMPS obtenido por polimerización RAFT y evaluar su funcionalidad como agente antiincrustante.

2.6.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el terpolímero AA-HPA-AMPS mediante el método de polimerización RAFT.
2. Determinar la composición química y microestructura del polímero obtenido mediante espectroscopía FTIR y RMN.

3. Caracterizar la estabilidad térmica del terpolímero sintetizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico gravimétrico-(ATG).
4. Evaluar las propiedades fisicoquímicas y de solubilidad en agua del polímero sintetizado.
5. Evaluar las propiedades antiincrustantes del terpolímero AA-HPA-AMPS obtenido mediante métodos adecuados de dispersiones de diversas sales.

CAPÍTULO 3

MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Reactivos y Materiales

Para llevar a cabo esta investigación se emplearon diferentes materiales y reactivos. En el caso de la polimerización, los tres monómeros, el iniciador y agua destilada, así como, los matraces redondos y vasos de precipitados Pirex se obtuvieron a través de la marca Sigma-Aldrich; mientras que el agente de transferencia de cadena se obtuvo de la marca Boron Molecular. En el caso de la purificación se utilizó una membrana de diálisis y en el análisis de RMN se utiliza agua deuterada, Sigma-Aldrich.

3.2 Polimerización

3.2.1 Materiales

Los reactivos químicos empleados en la polimerización del terpolímero fueron ácido acrílico (ácido acrílico, 99 %, anhidro, con 200 ppm de MEHQ como inhibidor; marca Sigma-Aldrich), AMPS (sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, 99 %, marca Sigma-Aldrich), HPA (hidroxipropil acrilato, 99 %, mezcla de isómeros, con 200 ppm de MEHQ como inhibidor, marca Sigma-Aldrich), AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 12 % en acetona, marca Sigma-Aldrich), agente RAFT (ácido 2-[tiocarbonil [mercapto(2-carboxi-etil)]] propanóico, marca Boron Molecular) y agua destilada (marca JTBaker).

3.2.2 Método

Se llevó a cabo la síntesis del terpolímero añadiendo de forma simultánea los monómeros, el iniciador y agente de transferencia de cadena en el agua destilada. En un matraz bola de tres cabezas de 250 mL se añadieron los monómeros: ácido acrílico, HPA y AMPS, en el orden mencionado. Se añadió el agua destilada correspondiente. Una vez disueltos los componentes, se añadió el CTA: ácido 2-[tiocarbonil [mercapto(2-carboxi-etil)]] propanóico (CSTSP) y por último, el AIBN. En la **Tabla II** y **Tabla III** se enlistan las condiciones de síntesis de dos series de polimerización.

Se burbujeó con nitrógeno gaseoso (N₂) durante 20 min para eliminar el oxígeno disuelto. Con ayuda de tapones septa se cerró el sistema, y se hizo pasar N₂ de manera que se tenga una atmósfera inerte durante todo el proceso. El matraz se colocó en el baño de aceite calentado a la temperatura establecida. Se inició una agitación constante. Al completar el tiempo establecido, el matraz se llevó a un baño de agua fría para detener la reacción. Se almacenó el producto de la reacción en un recipiente ámbar y se cerró herméticamente (colocado en un lugar fresco).

Tabla II. Condiciones de polimerización de la serie I.

Exp	[AA] : [AMPS] : [HPA]	[M] : [RAFT] : [I]	Temperatura	Tiempo
A-I	60 : 30 : 10	4000 : 6 : 2	80 °C	4 h
A-II	60 : 30 : 10	4000 : 6 : 2	80 °C	8 h
A-III	60 : 30 : 10	4000 : 6 : 0.6	80 °C	4 h
A-IV	60 : 30 : 10	4000 : 6 : 0.6	80 °C	8 h
A-V	70 : 20 : 10	4000 : 6 : 0.6	80 °C	4 h
A-VI	70 : 20 : 10	4000 : 6 : 0.6	80 °C	8 h

Tabla III. Condiciones de polimerización de la serie II.

Exp	[AA] : [AMPS] : [HPA]	[M] : [RAFT] : [I]	Temperatura	Tiempo
B-I	60 : 30 : 10	4000 : 24 : 0.6	75 °C	4 h
B-II	60 : 30 : 10	4000 : 24 : 0.6	75 °C	8 h
B-III	60 : 30 : 10	4000 : 32 : 0.6	75 °C	4 h
B-IV	60 : 30 : 10	4000 : 32 : 0.6	75 °C	8 h
B-V	60 : 30 : 10	4000 : 24 : 0.9	75 °C	11 h

3.3 Purificación y secado

3.3.1 Diálisis

La diálisis es un método probado exitosamente en la purificación de una amplia gama de macromoléculas en las que se incluyen los polímeros (**Figura 16**). Es usada para purificar de agentes difíciles de separar. Este proceso consiste en la difusión de un material en un gradiente de concentración de mayor a menor a través de una membrana porosa (81).

Los componentes de una polimerización RAFT son los monómeros, el iniciador y el agente de transferencia de cadena (agente RAFT). Todos estos pueden estar presentes de manera residual después del proceso de polimerización. En adición, están los oligómeros generados y el solvente; estas especies pueden presentar interferencia en el análisis del polímero. Los materiales poliméricos, suelen ser difíciles de separar debido a que sus propiedades varían ampliamente: temperatura de transición vítrea y fusión, solubilidad y viscosidad (82).

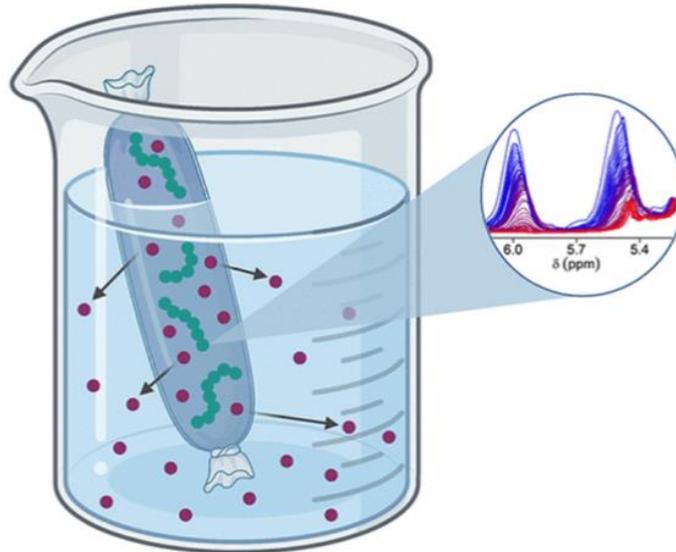


Figura 16. Diagrama del proceso de diálisis con una membrana semipermeable. En verde representadas las cadenas de alto masa molecular y en puntos rojos las moléculas de bajo masa molecular (79).

La difusión es el fenómeno que se emplea en el proceso de diálisis. Consiste en el movimiento de las sustancias debido al movimiento molecular térmico de manera aleatoria. Ocurre de manera lenta en distancias macroscópicas (83). Si hay un gradiente de concentración, la difusión se presenta en dirección desde la zona de mayor concentración a la de menor concentración, siendo el grado de movimiento, proporcional a la diferencia de concentración entre ambos (**Figura 17**).

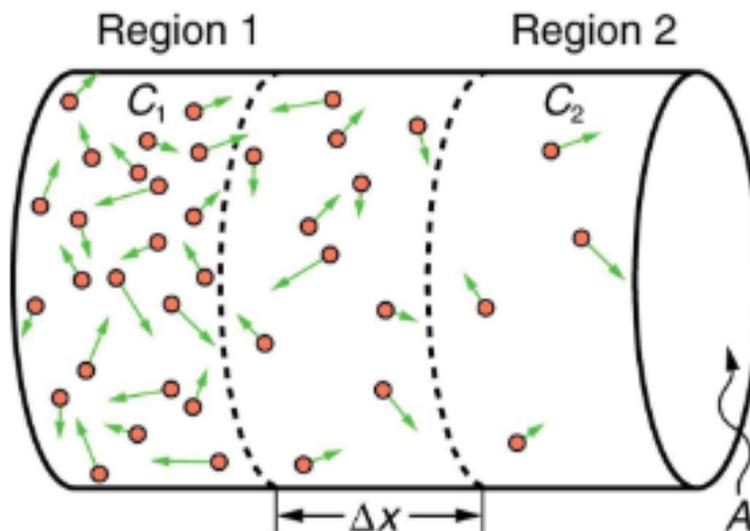


Figura 17. Diagrama del proceso de difusión en un gradiente de concentración.

Para el proceso de diálisis se emplea una membrana semipermeable, es decir que permite el paso de solo cierto tipo de moléculas. Usualmente las membranas que se utilizan son de acetato de celulosa, las cuáles pueden emplearse en una amplia variedad de solventes orgánicos, solventes polares y soluciones acuosas (84). Estas se pueden emplear en un rango de pH menor a 8. Las membranas semipermeables tienen un parámetro llamado Masa molecular de Corte de Masa molecular, MWCO (Molecular Weight Cutoff). Las membranas tienen alta eficiencia en dejar pasar moléculas de masa molecular menor en 5 veces a su MWCO (85).

3.3.1.1 Materiales

Agua desionizada (conductividad < 2.0, marca JTBaker). Membrana de diálisis (membrana de celulosa benzoilada, MWCO 2000 Da, marca Sigma-Aldrich).

3.3.1.2 Método

Se recortó una parte de 8-10 cm de la membrana de diálisis. Se separaron las dos partes y se lavaron con agua destilada de 2-3 minutos. Después se cerró herméticamente por un extremo haciendo un nudo con hule limpio. Se añadió el producto de la polimerización de manera que se llenara el interior de la membrana y se cerró el otro extremo. Se colocó la membrana en un matraz de 1 L con agua desionizada, en una relación 100:1 (mL agua desionizada: mL producto). Se cambió el agua de 2-4 horas y, después se deja por 12 horas. Se extrajo el líquido al interior y se colocó en un recipiente limpio.

3.3.2 Liofilización

Una vez completado el proceso de diálisis, el producto obtenido se sometió a un proceso de liofilización para su posterior caracterización. A continuación, se describe el proceso y las etapas que involucra en la liofilización.

La liofilización es un proceso de secado a presiones reducidas, usado en la industria farmacéutica, alimentaria y química. Su uso extendido se debe a que sus condiciones de secado no modifican la estructura química del material. En el caso de los polímeros, suele usarse pues el secado a altas temperaturas puede alterar el comportamiento del material (86).

El proceso de liofilización consta de varias etapas (87):

- i. La primera etapa consiste en la congelación por debajo del punto eutéctico (esto es la temperatura más baja a la que puede fundir una mezcla de sólidos). Durante este proceso la mayor parte del agua libre presente en la muestra se solidifica en cristales y el soluto se concentra.
- ii. El secado primario: en esta etapa se remueven los cristales por sublimación. La muestra se somete a vacío, de esta manera se crea una fuerza impulsora entre la presión de vapor de agua a la temperatura de la muestra y la presión de la cámara. Para aumentar la rapidez del proceso, puede elevarse la temperatura, pero sin que la estructura de la muestra colapse.
- iii. Secado secundario: se usa para remover el agua quimiabsorbida en la estructura. Las moléculas de agua son desorbidas, transportadas por la matriz de la estructura y removidas por el vacío. Este proceso se produce por un incremento en la temperatura de la cámara y de la muestra. Después de este proceso el agua en la muestra es alrededor de 1%.

En la **Figura 18**, se encuentra un diagrama que ejemplifica un proceso de liofilización, en el cual se especifican las condiciones de temperatura en las diferentes etapas (88).

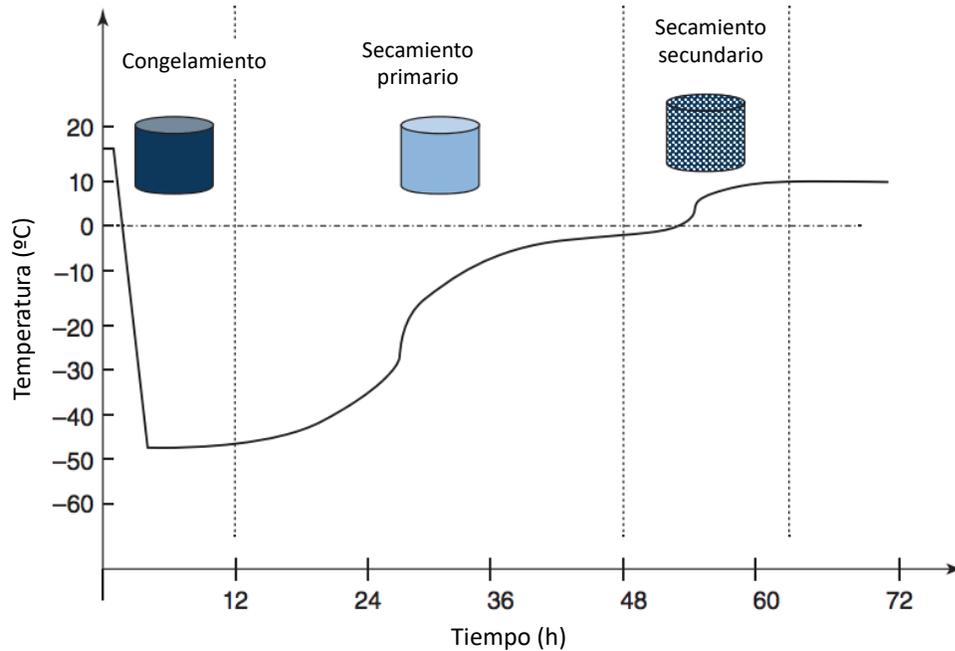


Figura 18. Esquema del proceso de liofilización, en sus diferentes etapas.

3.4 Evaluación de Inhibición

El método de evaluación de inhibición de CaCO_3 y CaSO_4 se llevó a cabo mediante al procedimiento de la norma NACE TM0374-2007. Mientras que el método para determinar la concentración de calcio se realizó con base en la norma ASTM D1126.

En el caso del método de inhibición de $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$, se llevó a cabo de acuerdo con lo propuesto por Amjad *et al.* (89), mientras que la determinación de la concentración de la sal se realizó por espectrofotometría, de acuerdo con el trabajo de Shyla *et al.* (90).

3.4.1 Materiales

Los reactivos utilizados en la evaluación de inhibición fueron de la marca Sigma-Aldrich. Las sales grado reactivo: cloruro de calcio polvo anhidro (>99 %), bicarbonato de sodio (>99 %), sulfato de sodio anhidro (>99 %), cloruro de sodio (>99 %), cloruro de sodio hexahidratado (>99 %) y eriocromo negro T (10 % en NaCl). Agua destilada (conductividad < 3 ppm), JT Baker; solución EDTA disódico 1 M, estándar de calcio 1 ppm y buffer amoniacal pH 9, Jalmek.

3.4.2 Método de inhibición de sales de carbonato de calcio

Se prepararon las siguientes soluciones:

- a) Salmuera de Ca^{2+} para CaCO_3 : 12.15 g/L CaCl_2 y 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- b) Salmuera de HCO_3^- para CaCO_3 : 7.36 g/L de NaHCO_3 y 33.00 g/L de NaCl.

Se prepararon dos mezclas de salmueras, 50 mL de a) y 50 mL de b) en dos celdas: de prueba y blanco; se determina la concentración de la mezcla del blanco. Se preparó una disolución al 1 % del inhibidor con agua destilada y se agregó la cantidad deseada de inhibidor en la celda de prueba. Las celdas se taparon inmediatamente y son agitadas vigorosamente por 5 minutos, después son colocadas en un baño de agua a 71 ± 1 °C durante 24 h. Después de cumplido el tiempo, se retiró la celda; es importante evitar la agitación. Se dejó enfriar las celdas a 25 ± 5 °C por un tiempo que no exceda las 2 horas. En este punto las muestras están listas para analizarse.

3.4.2.1 Titulación de Calcio

Se tomó una alícuota de 1.00 mL de la solución de prueba, se añade 49.0 mL de agua destilada y 3.0 mL de buffer amoniacal. Se utilizó el indicador ENT hasta que pueda apreciarse con claridad el color púrpura. La solución se tituló con EDTA 0.02 M previamente estandarizada; el punto final ocurre cuando la solución cambia de color púrpura a color azul.

3.4.3 Método de inhibición de sales de sulfato de calcio

Se prepararon las siguientes soluciones:

- a) Salmuera de Ca^{2+} para CaSO_4 : 7.50 g/L NaCl y 11.10 g/L CaCl_2 .
- b) Salmuera de SO_4 para CaSO_4 : 7.50 g/L NaCl y 10.66 g/L Na_2SO_4 .

Se prepararon dos mezclas de salmueras, 50 mL de c) y 50 mL de d) en dos celdas: de prueba y blanco; se determina la concentración de la mezcla del blanco. Se preparó una disolución al 1 % del inhibidor con agua destilada y se agregó la cantidad deseada de inhibidor en la celda de prueba. Las celdas se taparon inmediatamente y son agitadas vigorosamente por 5 minutos, después son colocadas en un baño de agua a 71 ± 1 °C durante 24 h. Después de cumplido el tiempo, se retiró la celda; es importante evitar la agitación. Las celdas se dejan enfriar a 40 – 50 °C; se toma la alícuota de 1 mL evitando arrastrar cristales. La titulación se lleva a cabo de acuerdo al punto 3.4.2.1.

3.4.4 Método de inhibición de sales de fosfato de calcio

La prueba de inhibición de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ se realizó de acuerdo a lo propuesto por Amjad *et al.* (89). Se preparó una solución de fosfato de potasio dihidrógeno dihidratado ($\text{PO}_4^{3-} = 18$ ppm) y de cloruro de calcio anhidro ($\text{Ca}^{2+} = 180$ ppm). Se prepararon dos soluciones: prueba y blanco, agregando 50 mL de cada solución de calcio y 50 mL de fosfato. Posteriormente se agrega la dosis de antiincrustante requerida. Se ajustó el pH a 9 utilizando NaOH 0.1 M. Las celdas se taparon inmediatamente y son agitadas vigorosamente por 5 minutos, después son colocadas en un baño de agua a 71 ± 1 °C durante 14 h.

La determinación de fosfato se hizo por espectrofotometría de acuerdo al trabajo de Shyla *et al* (90). Para la determinación del fosfato, en un matraz volumétrico de 10 mL se coloca 1 mL de solución muestra, 0.5 mL de solución de molibdato al 5.87×10^{-3} M (molibdato de amonio tetrahidratado), 0.5 mL de ácido sulfúrico

0.25 N y 2.0 mL de tiourea 0.263 M. Se diluye hasta 10 mL y se espera por 10 minutos. La solución se analiza a 840 nm. La curva de calibración se realiza añadiendo de 0.1 a 1.0 mL de solución de fosfato 5.3×10^{-4} M.

3.5 Caracterización

El análisis fisicoquímico y el análisis FTIR se realizó en el laboratorio de materiales ubicado en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. El análisis de FTIR se realizó con un equipo PerkinElmer Spectrum two, utilizando un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

El análisis por resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13, (^1H RMN, ^{13}C RMN) se realizaron en el Laboratorio de Química Macromolecular y Nanomateriales del Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA). Este análisis se llevó a cabo en un equipo de RMN Bruker ULTRASHIELD 500 PLUS, con un sistema magnético de 500 MHz.

Los análisis térmicos (ATG y DSC) se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación de Materiales Avanzados, localizado en Chihuahua. Se usó un equipo SDT Q600 TA Instruments.

Para el análisis microscópico SEM se usó un equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL 6010 Plus y para el análisis DRX fue usado un difractómetro de rayos-X Panalytical Empyrean. Ambos localizados en las instalaciones del Centro de Investigación de Materiales Avanzados, subsede Monterrey.

3.5.1 Análisis fisicoquímicos

3.5.1.1 Porcentaje de sólidos

Se pesaron de 1.5 a 2.0 g de la muestra a analizar, en un crisol previamente tarado. Se colocaron los crisoles con la muestra de calentamiento a 150 °C durante una hora. Se esperó a que el crisol se enfriara para anotar su masa. Después este procedimiento se repitió cada media hora hasta que la diferencia sea menor a 0.01 g.

Para obtener el % de sólidos se realizó lo siguiente (**Ec. 22**):

$$(Ec. 22) \quad \% \text{ sólidos} = \frac{\text{peso crisol (residuo de muestra)} - \text{peso inicial del crisol}}{\text{masa de la muestra}} * 100$$

3.5.1.2 Viscosidad

El análisis de viscosidad se realizó en un viscosímetro Brookfield LVDV-E. Para esto, se colocaron entre 80 – 100 g del producto de polimerización en una probeta de 100 mL. Se instaló el aspa correspondiente y se hizo girar a una velocidad de 20 a 60 RPM. Se evitó que el aspa toque las paredes del recipiente para evitar formación de burbujas.

3.5.1.3 Medición de pH

El pH se midió en un potenciómetro marca Orion, previamente calibrado. A la muestra colocada en un recipiente de vidrio, se le insertó la membrana de vidrio. Para la medición del pH al 1 %, se disolvió 1.0 g. del producto de polimerización con agua destilada en un vaso de precipitados de 50 mL, se transfirió a un matraz de aforación de 100 mL, completando con agua destilada hasta la marca.

3.5.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es un método de análisis molecular basado en la absorción de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético.

La posición de una determinada absorción IR se expresa en términos de número de onda (ν) cuyas unidades (cm^{-1}) está relacionada con la frecuencia. La región infrarroja abarca longitudes de onda desde 0.8 a 200 μ , sin embargo, usualmente se analiza la región entre 2.5 a 1.5 μ (4 000 – 667 cm^{-1}) (91).

El momento dipolar en una molécula ocurre cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos produce una carga neta (**Figura 19**). Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua. La absorción infrarroja ocurre cuando hay un cambio en el momento dipolar cuando este vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico puede interaccionar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos.

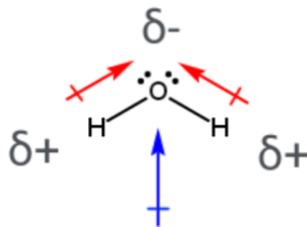


Figura 19. Momento dipolar de una molécula de agua. Los átomos de hidrógeno tienen una carga parcial positiva (δ^+) y el átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa (δ^-).

Existen dos categorías básicas de vibraciones: movimientos de estiramiento y flexión:

- Estiramiento: es un cambio continuo en la distancia entre dos átomos sobre el eje del enlace.
- Flexión: cambio en el ángulo entre dos enlaces (92).

En la **Figura 20** se muestra una representación de estos movimientos.

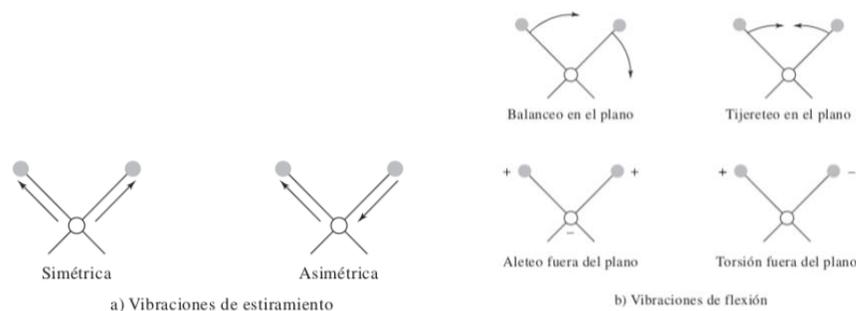


Figura 20. Tipos de vibraciones moleculares. Los símbolos (+) indican movimiento hacia arriba del plano y el (-) movimiento hacia atrás (88).

Se requiere de al menos tres átomos para que pueda producirse todo tipo de vibraciones. Suele presentarse interacción y acoplamiento resultando en cambios en la ubicación característica de la vibración.

Los equipos modernos emplean transformada de Fourier para codificar los datos, a esta técnica se denomina espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y es preferible a la de dispersión por su mejor relación señal/ruido. Los equipos, además, cuentan un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) que permite obtener espectros de muestras sin preparación previa (polvos, geles, sólidos amorfos, películas, etc.). Con el ATR, el haz choca repetidas veces entre cristales del equipo y un cristal externo; la muestra colocada en medio absorbe la onda a determinadas variaciones. El detector registra el haz atenuado (93).

3.5.2.1 Análisis FTIR del polímero

Mediante el análisis de FTIR del terpolímero (AA-AMPS-HPA) se realizó parte del análisis cualitativo del compuesto. Al terminar la terpolimerización, el producto en forma de gel se calentó y se lavó para eliminar monómeros residuales. Después del proceso de secado se analizó el producto sólido, el cual estaba compuesto por cadenas de monómeros. El FTIR permitió visualizar los grupos funcionales característicos de dichos monómeros (carbonilo, alcohol, enlace carbono-oxígeno, etc.). Aunque se pudo visualizar los grupos de monómeros dentro del producto a través de este análisis, fue necesario realizar otras

caracterizaciones complementarias para comprobar la formación del material (92).

En el presente trabajo, los polímeros que fueron secados se analizaron por Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un equipo de reflectancia total atenuada (ATR), cuya base se lavó cuidadosamente con isopropanol. Las lecturas se realizaron a 20 ciclos con un rango de medición de 4 000 a 600 cm^{-1} .

3.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de Protón y Carbono 13

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de absorción molecular, en donde las muestras absorben radiación electromagnética en una frecuencia de 3 a 30 000 MHz, las zonas de absorción dependen de las características estructurales de las moléculas. Esta técnica puede ser empleada con diferentes isótopos (alrededor de 100), sin embargo, se utiliza principalmente los isótopos de ^1H y ^{13}C (91).

3.5.3.1 Fundamentos

Los núcleos cuentan con un momento de precesión de su dipolo magnético, este movimiento genera una fuerza magnética resultante que puede expresarse como un vector (**Figura 21**).

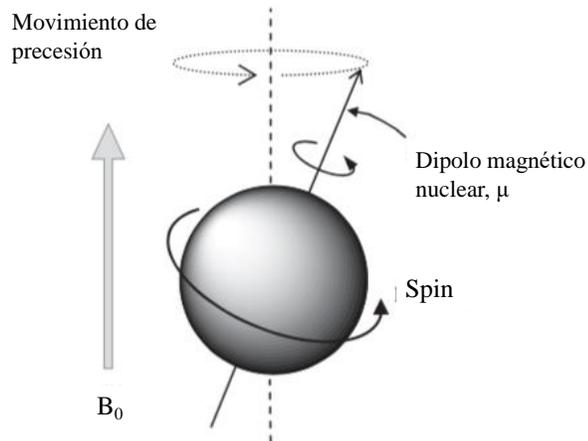


Figura 21. *Movimiento de precesión de un núcleo (90).*

Cuando los núcleos que cuentan con un spin $\frac{1}{2}$ se someten a un campo magnético externo, presentan dos niveles de energía y un ligero exceso de protones en el estado de menor energía de acuerdo con la distribución de Boltzmann. En un análisis RMN, la muestra se somete a una sonda en un campo magnético e irradiada con un pulso (ms) de radiofrecuencias. El pulso, excita simultáneamente todos los núcleos de cierto tipo, en la muestra. Después del pulso, los spines excitados realizan un movimiento de precesión alrededor del campo magnético externo, creando una corriente en la bobina receptora de la sonda de RMN. El resultado es una señal conocida como Decaimiento de Inducción Libre (FID), la cuál es grabada y digitalizada en una computadora. El FID es un gráfico en función del tiempo, y debe aplicarse una transformada de Fourier para obtener un espectro legible.

El fenómeno de relajación se refiere al reacomodó del estado de equilibrio de spin nuclear de magnetización. Existen dos tipos de relajación; la relajación spin-red, se denomina como T1, esto ocurre cuando el momento angular regresa al eje-z después del pulso de radiofrecuencia. La relajación de spin transversal o spin-spin (T2) lleva a un valor de cero en el plano xy la magnetización neta, después de un pulso de radiofrecuencia (**Figura 22**). Este efecto se observa en

el espectro de decaimiento inducido (FID), pues ocasiona que la señal decaía exponencialmente mientras se adquiere (94).

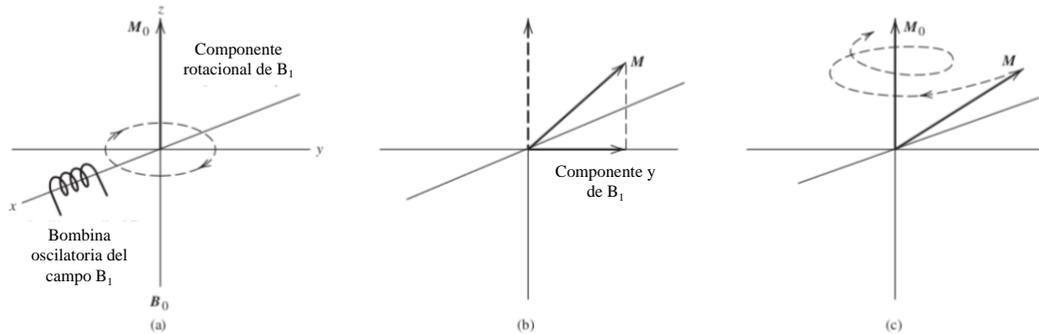


Figura 22. Diagrama que muestra el movimiento de relajación. (a) El oscilador genera un campo magnético rotatorio de B_1 . (b) Al recibir un pulso de radiofrecuencia, el componente neto de magnetización M_0 realiza un movimiento de precesión en el eje z, generando un componente de magnetización en el eje y. (c) La relajación ocurre cuando el componente M pasa a M_0 en una espiral de decaimiento de amplitud (87).

3.5.3.2 Desplazamiento Químico

Aunque hay una sola frecuencia de resonancia para todos los protones para determinada fuerza de campo magnético, los átomos de hidrógeno en una molécula están protegidos (en el orden de partes por millón) por la estructura electrónica local de la molécula, es decir la frecuencia de resonancia para determinado átomo de hidrógeno varía de acuerdo con su ambiente químico. Las variaciones se conocen como desplazamiento químico.

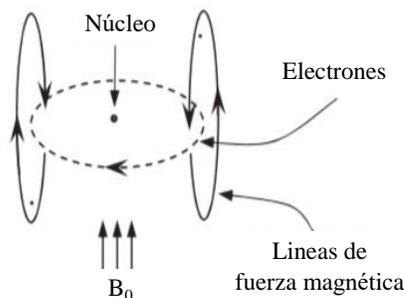


Figura 23. Efecto de apantallamiento de un núcleo por los electrones circulando alrededor (90).

La constante de apantallamiento magnético σ describe el efecto de apantallamiento electrónico local de la estructura de la molécula (**Figura 23**). A cierto campo magnético externo, el valor efectivo de resonancia es menor a la frecuencia de resonancia si el protón estuviera solo.

El desplazamiento químico, expresado en ppm, se relaciona con el apantallamiento magnético σ de acuerdo con el siguiente cálculo (**Ec. 23**):

$$(Ec. 23) \quad \delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}}$$

Donde σ_{ref} es el apantallamiento de un compuesto de referencia, usualmente es tetrametilsilano (TMS), cuyo valor de apantallamiento de sus protones se denomina cero, en los espectros de resonancia (94). De acuerdo con el grado de apantallamiento de los protones, la señal estará desplazada; por lo cual es posible detectar protones pertenecientes a diversos grupos funcionales por el rango de desplazamiento en que se encuentran (**Figura 24**).

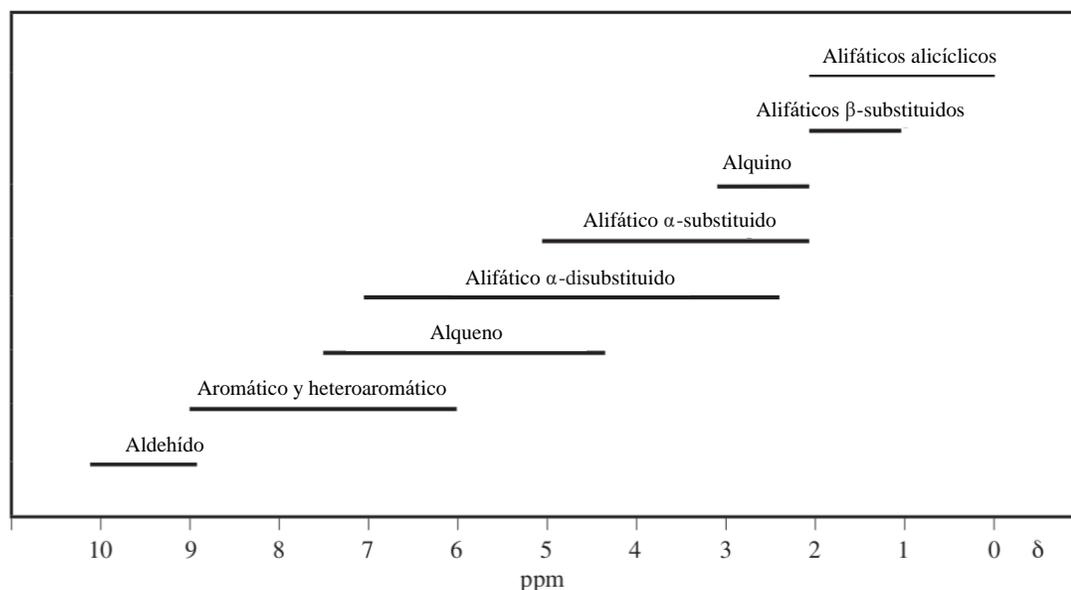


Figura 24. Rango de desplazamiento químico de diferentes tipos de protones (90).

3.5.3.2 Multiplicidad y acoplamiento

En un espectro de RMN, el área de integración de cada señal es proporcional al número de protones que representan. Es importante considerar que este no es un valor absoluto, pero es muy útil para realizar mediciones.

Otro efecto importante es el acoplamiento de protones a través de los enlaces; es decir, la energía asociada con un spin depende del estado de otro spin. Este efecto es significativo cuando los núcleos están a una distancia de 3 enlaces (vecinal) o 2 (geminal), y es dado con protones de desplazamiento químico diferente. En la **Figura 25** se observan dos señales, cada una tiene dos picos (doblete). La diferencia en Hz en el par de un doblete es proporcional al acoplamiento entre el protón de una señal y otra. Se denomina con la letra J.

Las señales pueden ser picos simples, o picos dobles (dobletes), triples (tripletes), etc. Dependiendo el número de protones con el que están acoplados. A esto se le denomina multiplicidad y obedece la regla de la **ecuación 24**, donde I es el número de spin (1/2 para el núcleo ^1H).

(Ec. 24)

$$\text{Multiplicidad} = 2nI + 1$$

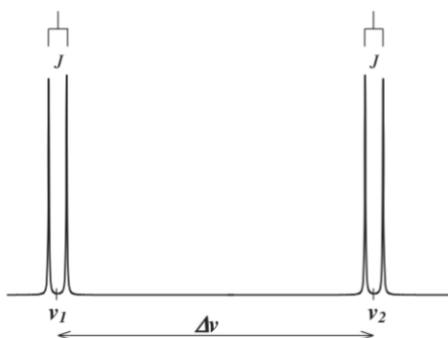


Figura 25. Muestra de acoplamiento en un espectro RMN (90).

3.5.3.3 Integral de señales

Las áreas de las señales en un espectro de resonancia magnética son proporcionales al número de protones que genera dicha señal. Debido a que la intensidad de radiofrecuencia que se absorbe depende del número de especies que absorben el espectro.

Esta cualidad del análisis de RMN puede emplearse para determinar el avance de una reacción de polimerización. Para esto, se mide la integral de la señal de los monómeros (señales vinílicas en 5.3 – 6.0 ppm) y las señales de la cadena polimérica de 0.9 a 1.4 ppm (**Ec. 25**) (95).

$$(Ec. 25) \quad \% \text{ Conversión} = \frac{H_{polimero}/nH_{polimero}}{(H_{polimero}/nH_{polimero}) + (H_{vinilicos}/nH_{vinilicos})} \cdot 100 \%$$

La integral en los espectros RMN también puede utilizarse para obtener el porcentaje de monómero en un copolímero (**Ec. 26**) (96).

$$(Ec. 26) \quad Monómero_a = \frac{H_{monomero\ a}/nH_{monomero\ a}}{(H_{monomeros}/nH_{monomeros})} \cdot 100 \%$$

3.5.3.4 RMN (Inverse-gated)

Normalmente, en un espectro de RMN del núcleo ^{13}C , el área de las señales no tiene una relación exacta con el número de núcleos que la provocan. Es decir, no es posible hacer cálculos con las integrales de las señales para realizar cálculos cuantitativos. Esto debido a dos razones:

- 1) La relajación spin-red (T_1), varía dependiendo el tipo de núcleo y el ambiente químico que lo rodea. A diferencia de la relajación T_1 en los núcleos ^1H , las cuales son muy rápidas.

2) Se presenta el Efecto Nuclear Overhauser (NOE), causado por los protones enlazados a los carbonos. El NOE, es un tipo de relajación que involucra dos spines. En un espectro de ^{13}C , ocurre un desacoplamiento de protones hacia los ^{13}C , causando una distorsión en las señales.

Ya que *a priori* no es posible obtener un espectro cuantitativo de ^{13}C , es necesario modificar la secuencia de pulsos para desacoplar el ^1H . Una técnica con desacoplamiento requiere un segundo pulso de rf, a una frecuencia especial para el núcleo que queremos desacoplar. Existen diferentes tipos de desacoplamiento (**Figura 26**).

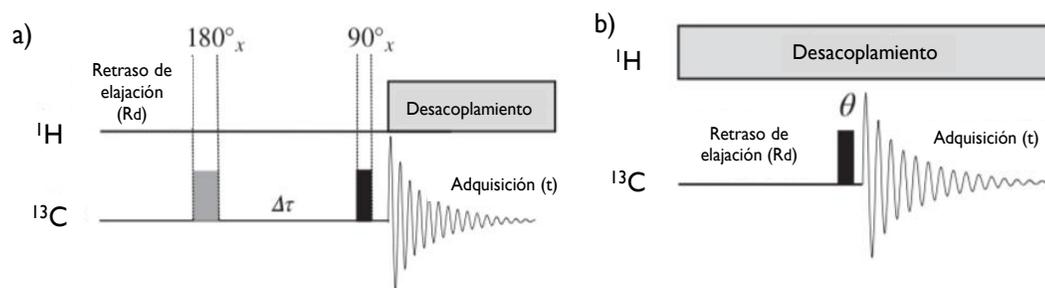


Figura 26. Secuencia de pulsos para a) espectro RMN ^{13}C desacoplado para ^1H y b) espectro ^{13}C *inverse-gated*.

- i) Desacoplamiento simple: el 2^{do} pulso de radiofrecuencia ocurre durante los procesos de relajación y adquisición. El resultado es un espectro sin el acoplamiento del protón a los núcleos de ^{13}C , pero se conserva el NOE.
- ii) *Inverse-gated*: En un proceso *inverse-gated*, el segundo pulso de rf, se presenta solo durante la etapa de adquisición, de esta manera el núcleo de desacopla, y se elimina el efecto NOE. De esta forma no interfiere en la intensidad de las señales. Un pulso normal IG consiste en lo siguiente: relajación – pulso 180° - Intervalo de tiempo ($5 T_1$) – Pulso 90° - Desacoplamiento y adquisición.

Los productos obtenidos de la reacción de polimerización de esta investigación se analizaron directamente por RMN. Las muestras se prepararon añadiendo 80 mg del producto de la reacción (% de sólidos alrededor del 50), 460 mg de agua bidestilada y 150 mg de agua deuterada. Se realizaron análisis de ^1H y ^{13}C . Esta última aplicando una secuencia de desacoplamiento *inverse-gated* para poder realizar análisis cuantitativos en el espectro de ^{13}C .

3.5.4 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El análisis ATG, mide la diferencia de la masa de una muestra en función del tiempo y temperatura bajo una atmosfera controlada. Se aplica para conocer la estabilidad térmica, las propiedades oxidativas, e interacción con determinada atmósfera de los materiales, la pérdida de humedad y compuestos volátiles, entre otros; a menudo funciona como una técnica suplementaria al análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (97).

Los instrumentos de ATG consisten principalmente de una balanza, para medir el peso de la muestra, un horno, para proveer el calentamiento lineal, un programa de temperatura, que mide y controla la temperatura y una memoria para grabar los cambios de peso y temperatura (**Figura 27**). La atmósfera puede ser de diferente naturaleza dependiendo el gas que se use para purgar; este puede ser inerte (nitrógeno, argón), oxidativo (aire, oxígeno), reductivo o reactivo esto influye en las reacciones que puedan llevarse a cabo. También debe seleccionarse el plato sobre el cual se coloca la muestra, este puede ser de aluminio, platino, acero, cobre, oro, etc. Se determina, grado de calentamiento a a la velocidad a la que sube la temperatura, usualmente es de 3 a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (98).

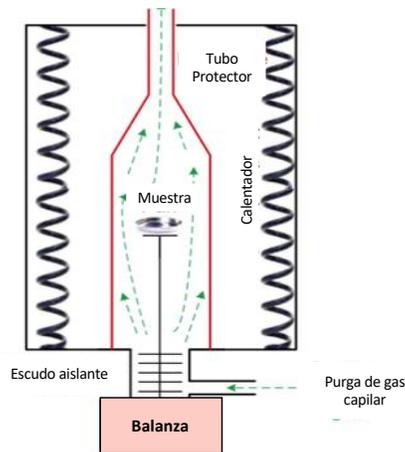


Figura 27. Diagrama de los componentes de un equipo de ATG (93).

En la **Figura 28**, se muestra un diagrama TGA, de un polímero junto con la derivada del diagrama donde puede observarse más claramente donde ocurren los procesos.

3.5.4.1 ATG en polímeros

Con el análisis ATG es posible observar mecanismos de descomposición de los polímeros, esto puede ayudar a definir las propiedades de los polímeros o su identificación. La degradación de los polímeros es un ejemplo; esto puede deberse a diferentes procesos:

- a) escisión de cadena principal
- b) ruptura de cadena lateral
- c) eliminación
- d) depolimerización
- e) ciclación
- f) entrecruzamiento de cadenas

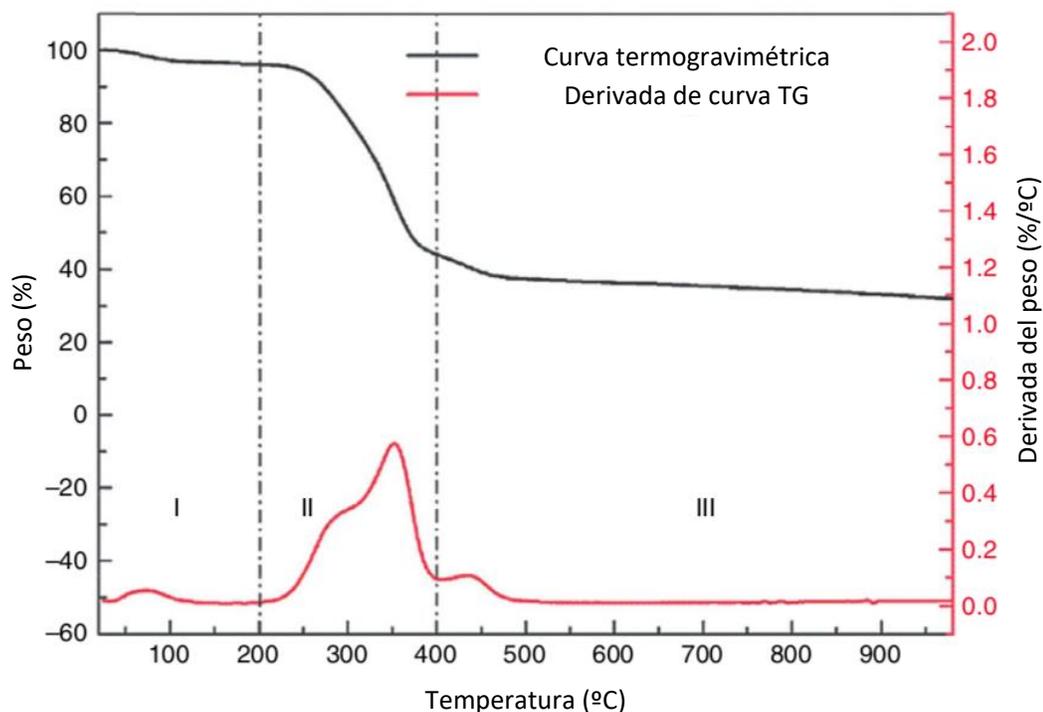


Figura 28. Diagrama ATG y DATG del compuesto del polímero de alcohol polivinílico y un óxido de grafeno (94).

Estos mecanismos dependen de la atmósfera donde se calientan; en atmósferas inertes se descomponen en sus monómeros. Si la atmósfera es oxidativa, reaccionan con oxígeno. Los procesos de a-d pueden verse fácilmente en un diagrama debido a la generación de productos volátiles, sin embargo, los procesos e-f no suelen verse con facilidad debido a su bajo desprendimiento de masa (99).

Por medio de un análisis de ATG se puede determinar si una muestra es un polímero puro o una mezcla de polímeros. En aquellos compuestos donde la composición no es homogénea, pueden verse distintos cambios de masa, o señales más anchas debido a la transposición de los mecanismos. Además, es posible determinar la cantidad de compuestos volátiles, materia de baja masa molecular (agua, solventes o monómeros) adsorbida en la superficie de las cadenas (**Figura 29**).

>150 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Agua fisiabsorbida • Compuestos volátiles • Solventes • Gases atrapados
150 - 250 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Agua quimiabsorbida • Aditivos • Descomposición de compuestos volátiles
250 °C<	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos de degradación • Intermediarios de reacciones
Restante	<ul style="list-style-type: none"> • Carbonización

Figura 29. Diagrama con los procesos y compuestos liberados a distintos rangos de temperatura en un proceso de TGA. (93)

En la presente investigación se realizó un análisis ATG-DTA a los productos obtenidos directamente de la polimerización, así como a los polímeros purificados secados por liofilización, con el objetivo de determinar la temperatura de estabilidad térmica en cada uno de estos. El análisis se realizó en un instrumento SDT Q600 V20.9. La muestra ronda alrededor de 15 mg, la cual fue colocada en una base de alúmina abierta. Se utilizó una atmósfera de aire con un flujo de 50 mL/min, comenzando a temperatura ambiente hasta 700 °C; aplicando una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde 25 – 250 °C y, una rampa de 10 °C/min de 250 – 700 °C.

3.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El aumento de la movilidad de las moléculas en un polímero influye en sus características. La técnica de calorimetría diferencial de barrido se basa en su poder compensatorio (100). Esta funciona con dos hornos independientes incrustados en un baño frío; sobre los hornos se colocan dos platillos, uno de los cuales contiene la muestra a analizar y otro sirve como referencia, este suele estar vacío. Sobre ambos platillos se mide la temperatura y se le influye calor de forma independiente, (**Figura 30**) (101).

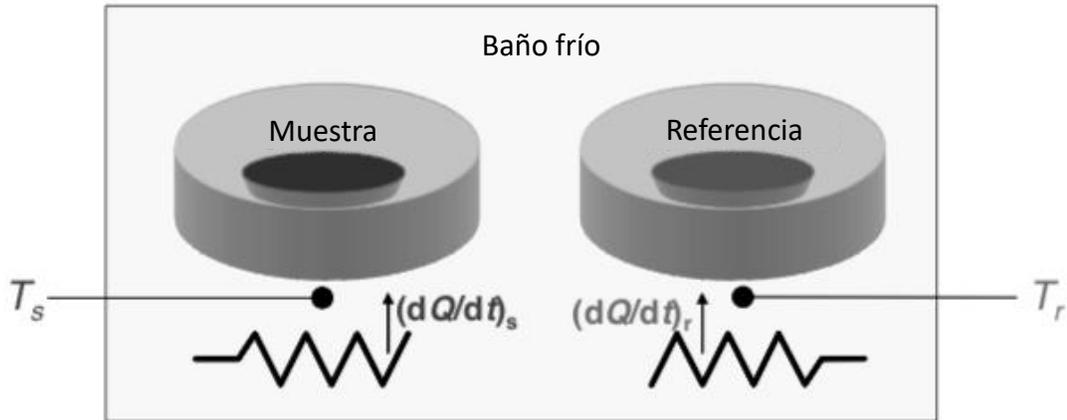


Figura 30. Diagrama que muestra la disposición de la muestra y referencia en un equipo para DSC (98).

En estos sistemas se pretende lograr un grado de calentamiento constante, sin embargo, este se verá afectado por las transiciones térmicas que presente el material. La cantidad de alcohol transferida a la muestra y referencia (**Ec. 27**) son medidos; la diferencia es referida como flujo de calor (**Ec. 28**); es expresado como J o °C por unidad de masa y se grafica en función de tiempo o temperatura (102).

$$Q_{muestra} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{muestra}$$

(Ec. 27)

$$Q_{referencia} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{referencia}$$

$$\Delta Q = Q_{muestra} - Q_{referencia}$$

(Ec. 28)

La técnica DSC permite observar transiciones características de los materiales, entre las que destacan las siguientes:

- Temperatura de transición vítrea (T_g)
- Temperatura de fusión (T_m)
- Temperatura de cristalización (T_c)

- Temperatura de degradación (Td)

3.5.5.1 Temperatura de transición vítrea (Tg)

La gran mayoría de los polímeros son amorfos completamente o en la mayor parte de su estructura. En este estado, las cadenas están entrecruzadas y reticuladas. Su rigidez no permite el orden en las cadenas poliméricas. Por otro lado, la cristalinidad polimérica es producto del empaquetamiento parcial de cadenas moleculares para conseguir una disposición atómica ordenada. La temperatura de transición vítrea o Tg es aquella por encima de la cual se produce una transición reversible en la que las regiones no cristalinas del polímero cambian de estado vítrico (rígido/frágil) a un estado viscoelástico (características entre sólido-líquido) (102).

Encima de Tg, las cadenas adquieren incremento de movilidad. Esta determina el rango de temperatura límite de un termoplástico amorfo. En un diagrama DSC de la **Figura 31**, se observa un incremento del calor en función del tiempo, el calor específico del material da un salto por lo que es un fenómeno endotérmico (103). En un polímero completamente cristalino lo que ocurre es una fundición. En materiales semicristalinos, se observa la transición Tg de las fases amorfas del material.

Este fenómeno no es una transición de segundo orden, sino un evento cinético afectado por el grado de calentamiento. Es importante reportar el grado de calentamiento al hacer una medición y tener en cuenta las variaciones al comparar muestras (100,103).

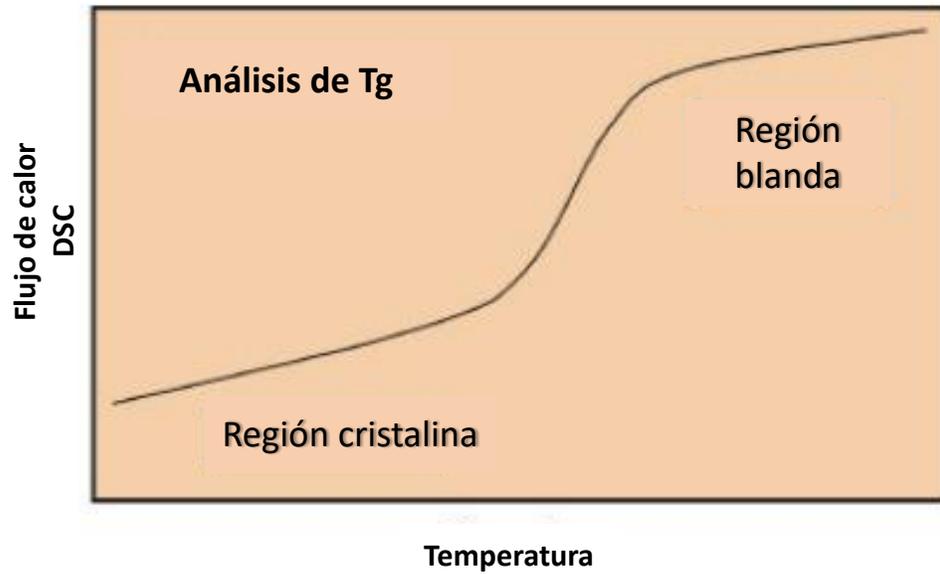


Figura 31. Diagrama DSC que muestra la región elástica y de vidrio en polímero (99).

Debido a que es un rango de temperatura, suele haber variaciones en el punto en que debe tomarse la Tg. Según el estándar ASTM, el punto de la Tg se toma haciendo una línea recta en el punto que ocurre el cambio de la pendiente hacia la parte endotérmica, y tomando una segunda recta hasta el punto en donde termina el fenómeno después del pico endotérmico. Generando una línea tangente de la pendiente, se coloca el punto a la mitad de la altura entre las dos rectas trazadas de la **Figura 32** (100).

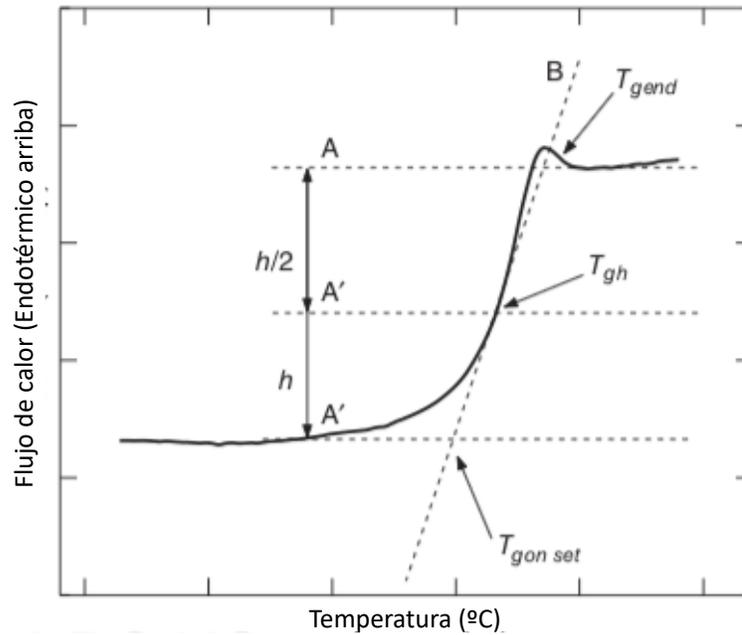


Figura 32. Forma para calcular el punto exacto de T_g según el estándar ASTM D3418 (96).

3.5.5.2 Temperatura de cristalización (T_c)

Más arriba de la temperatura de transición vítrea, el polímero adquiere más movilidad dando lugar a la difusión de cadena. Puede llegar hasta el punto de que tenga suficiente energía para formar arreglos ordenados termodinámicamente más estables que el estado amorfo (104). En este punto el calor sale del material al entorno (proceso exotérmico).

Este fenómeno se observa como un pico hacia el lado exotérmico en el un diagrama DSC, **Figura 33**. El punto de T_m se ubica justo en la punta de la señal. Este valor puede usarse para determinar el calor de cristalización. Por otra parte, la entalpía del proceso se determina por el área bajo la curva.

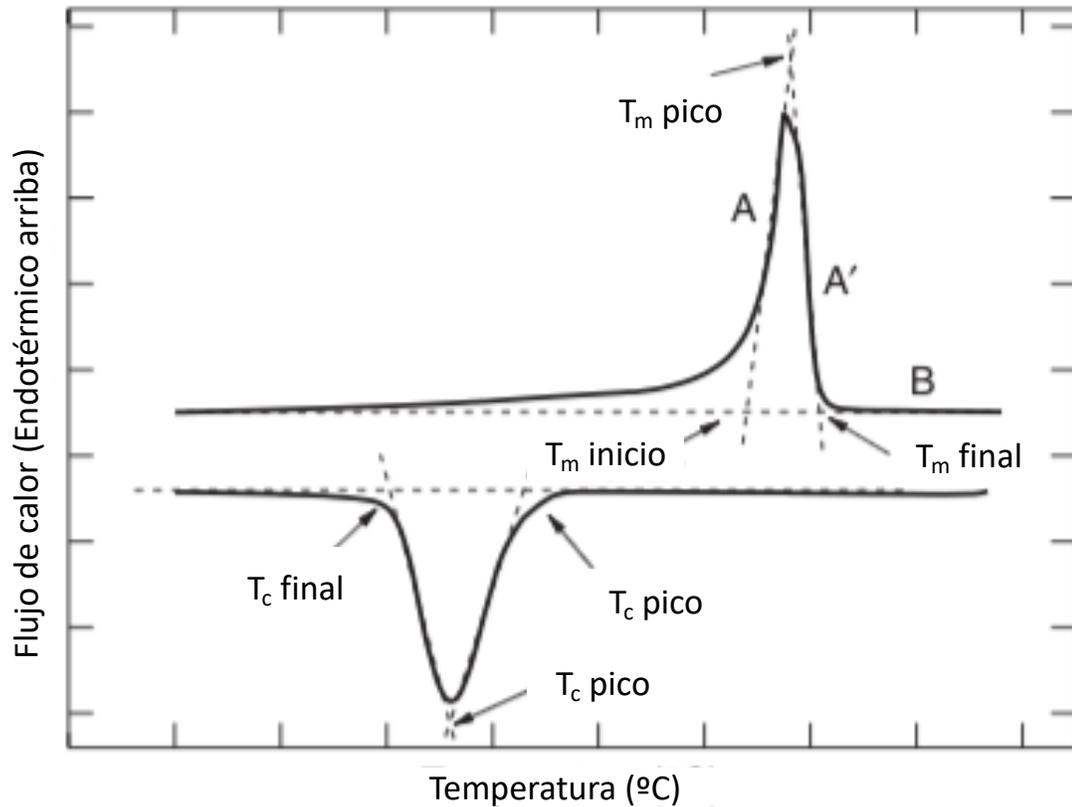


Figura 33. Forma para calcular el punto exacto de T_c y T_m según el estándar ASTM D3418 (100).

3.5.5.3 Temperatura de fusión (T_m)

Al igual que la cristalización, la fusión es una transición de primer orden; en una gráfica DSC se presenta como una curva endotérmica con un punto máximo como se observa en la **Figura 33**, pues la capacidad calorífica presenta un valor máximo. La temperatura permanece constante durante el proceso, como se muestra en la **Figura 34** (101,104). En este punto las moléculas de polímero se mueven libremente y su arreglo ya no es ordenado.

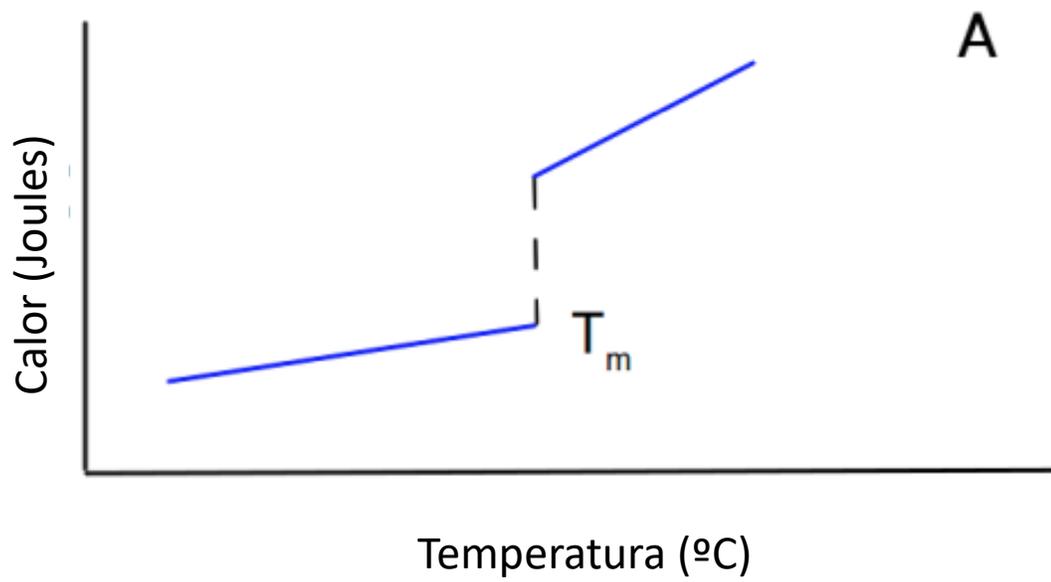


Figura 34. Diagrama que muestra el salto de temperatura en el fenómeno de fusión (100).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Serie I de polimerización

Las condiciones síntesis de los materiales se presentan en el punto 3.2.2. Después de la síntesis de los polímeros, se realizaron análisis fisicoquímicos, térmicos y estructurales.

4.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Después de sintetizar los polímeros, se realizaron análisis fisicoquímicos, térmicos y estructurales. Las propiedades fisicoquímicas se evaluaron con el objetivo de tener el perfil del material sintetizado; de manera que pudieron compararse con materiales comerciales ya existentes y tener un indicio si se han conseguido las propiedades deseadas. Se evaluaron el pH, porcentaje de sólidos, la densidad y viscosidad. En la **Tabla IV**, se muestran los resultados de la primera serie de síntesis.

El porcentaje de sólidos corresponde al porcentaje de monómero que se agregó en la síntesis; va de 40.54 a 41.65 %. A menudo los polímeros son comercializados en un rango de 30 a 50 % de polímeros, por lo que se trató de mantener los productos en este rango. La densidad del material, por su parte tampoco presentó una gran variación entre las diferentes síntesis; la densidad osciló entre 1.143 y 1.171 g/mL. Esta se asocia a la relación de masa en la solución e indirectamente a la masa molecular del material.

Tabla IV. Propiedades fisicoquímicas de la serie I de síntesis.

	Viscosidad (cPs)	Densidad (g/mL)	pH (1 %)	% sólidos
A-I	556.25 (s2, 50 rpm)	1.146	1.83	41.58
A-II	10,450 (s4, 60 rpm)	1.171	1.81	41.65
A-III	1,594.3 (s3, 60 rpm)	1.152	1.84	40.54
A-IV	2936.3 (s3, 30 rpm)	1.149	1.83	40.59
A-V	22,503 (s4, 20 rpm)	1.151	1.81	41.14
A-VI	9,452 (s4, 60 rpm)	1.143	1.85	40.88

El valor de pH de los polímeros en solución al 1 %, muestra las propiedades ácidas de los dos monómeros principales; el pKa del ácido acrílico es 4.25 y del AMPS 1.67; el primero cuenta con grupos carboxílicos y el segundo sulfonato. Mientras tanto el HPA tiene un pKa de 13.92 por su grupo hidroxilo. La lectura de pH indicó que, en el producto de síntesis, los grupos hidroxilo, sulfonato y carboxílicos están protonados, ya que el pH se encuentra por debajo de los pKa de los monómeros. Por otro lado, los antiincrustantes suelen emplearse en medios con un pH en un valor cercano a 7, es decir, en el terpolímero sintetizado, los grupos AMPS y AA estarán desprotonados, lo cual es esperado pues los grupos con cargas parciales negativas interaccionan con los cationes bimetálicos; el grupo hidroxilo seguirá protonado, por eso se considera grupo no iónico. Esto se explica en el punto 4.3.1.

4.1.2 Análisis FTIR

En la **Figura 35**, se muestra el análisis FTIR de los monómeros. Los tres monómeros presentaron una señal correspondiente a la tensión del grupo hidroxilo ($\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$), la cual es una señal ancha. Además, se exhibió una señal de tensión del doble enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo ($\sim 1\,715\text{ cm}^{-1}$), la cuál es una señal prominente. El ácido acrílico presentó también señales de flexión del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo carboxilo ($1\,448\text{ cm}^{-1}$) y del enlace

carbón-oxígeno en un alcohol secundario ($1\ 033\ \text{cm}^{-1}$). El AMPS presentó señales de tensión en el doble enlace azufre-oxígeno ($\sim 1\ 378\ \text{cm}^{-1}$) y del movimiento de tensión del enlace azufre-oxígeno ($623\ \text{cm}^{-1}$) ambos del grupo sulfonato. Por último, el monómero HPA mostró señales por el movimiento de tensión del enlace carbono-oxígeno del alcohol ($\sim 1\ 715\ \text{cm}^{-1}$) y carbono-oxígeno ambos del grupo éster (94).

Gráfica FTIR de monómeros

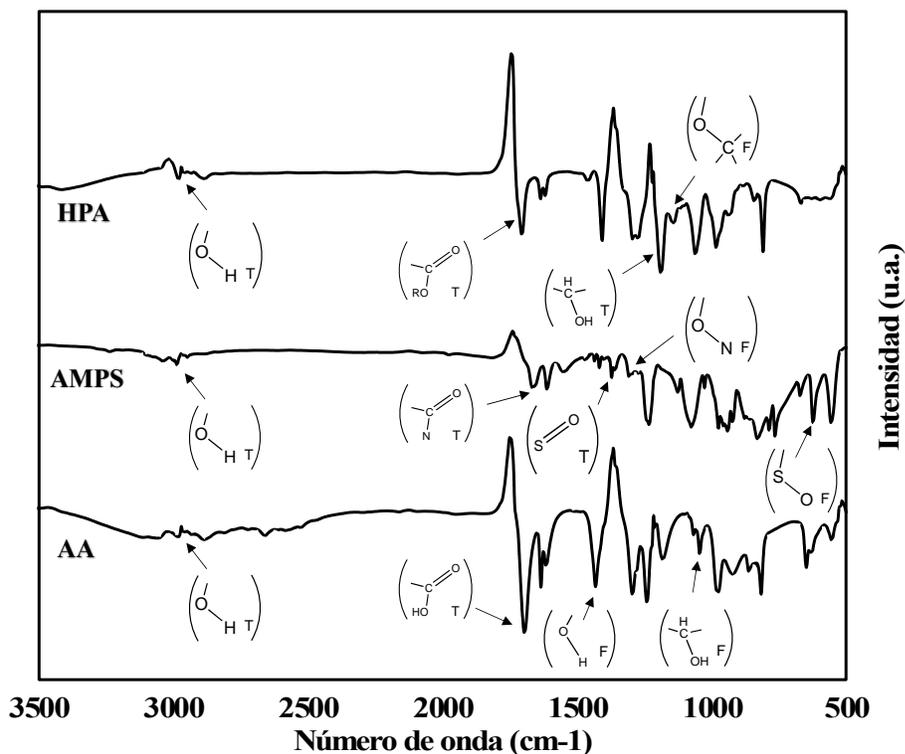


Figura 35. Espectros FTIR de los monómeros precursores.

Las señales mencionadas anteriormente aparecieron también en el análisis FTIR de los polímeros sintetizados, como puede verse en la **Figura 36**. Se observó que todos los polímeros presentaron las mismas señales, en cuanto a longitud de onda e intensidad, prácticamente sin variación.

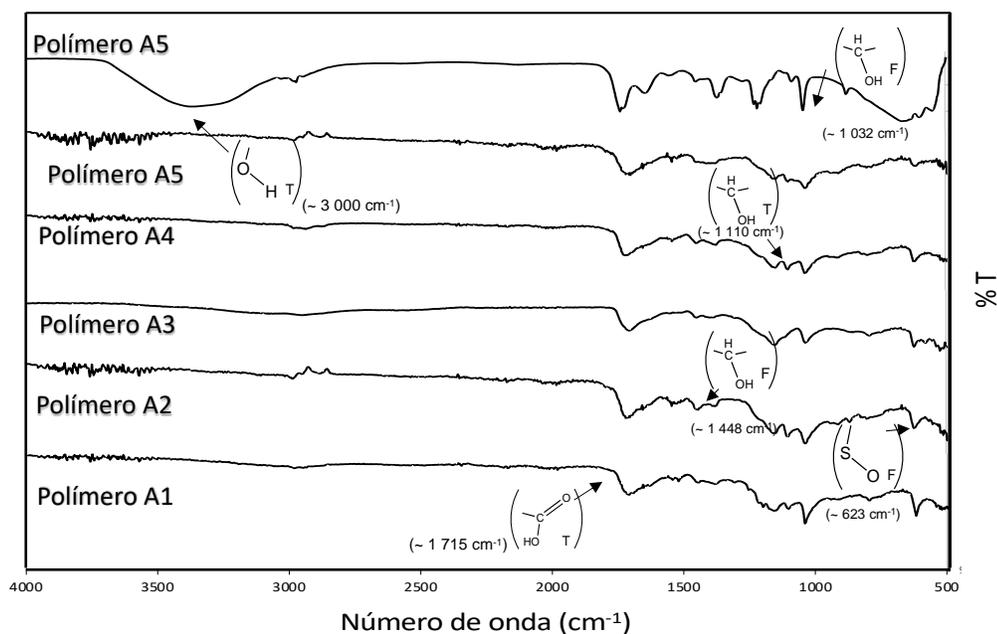


Figura 36. Espectros FTIR de los polímeros A1-5.

En los espectros de los polímeros no se observaron señales características del iniciador, AIBN (2242 cm^{-1} del grupo cianuro) ni del reactivo RAFT que se muestran en la **Figura 37** (1692 , 1200 , 1064 y 834 cm^{-1}). La ausencia de estas señales se debe a la baja concentración de estos grupos en la cadena polimérica, este es un comportamiento esperado pues ambos son grupos terminales y su relación a la concentración total del material es muy baja.

Reactivo RAFT
Acido [sulfanil sulfaniltiocarbonil(2-carboxietil)] propanoico

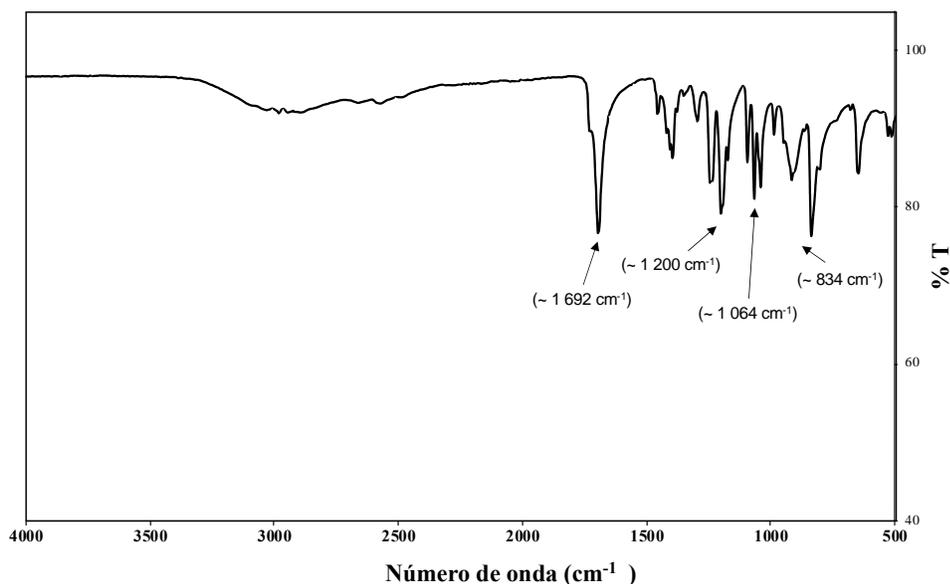


Figura 37. Espectros FTIR del reactivo RAFT Aldrich), agente RAFT (ácido 2-[tíocarbonil [mercapto(2-carboxi-etil)]] propanóico.

4.1.3 Caracterización térmica

Posteriormente, se realizó un análisis térmico de los polímeros sintetizados. Las muestras analizadas son el producto de polimerización, que es una solución del polímero con 40 – 42 % en peso de sólidos. En las gráficas de la **Figura 38**, se observan las gráficas de los análisis ATG (en línea azul) y DSC (línea negra). En todas las muestras se observa el siguiente comportamiento:

- **Etapas de evaporación del agua de 30 – 105 °C:** en esta etapa se puede observar la pérdida de masa hasta a llegar a alrededor del 40 % en peso, valores que concuerdan a los datos obtenidos de la prueba de % sólidos. La evaporación se extiende después de los 100 °C debido a la pérdida de agua fisiabsorbida y quimiabsorbida (105). Este, es un proceso endotérmico, requiere energía del medio para que ocurra.

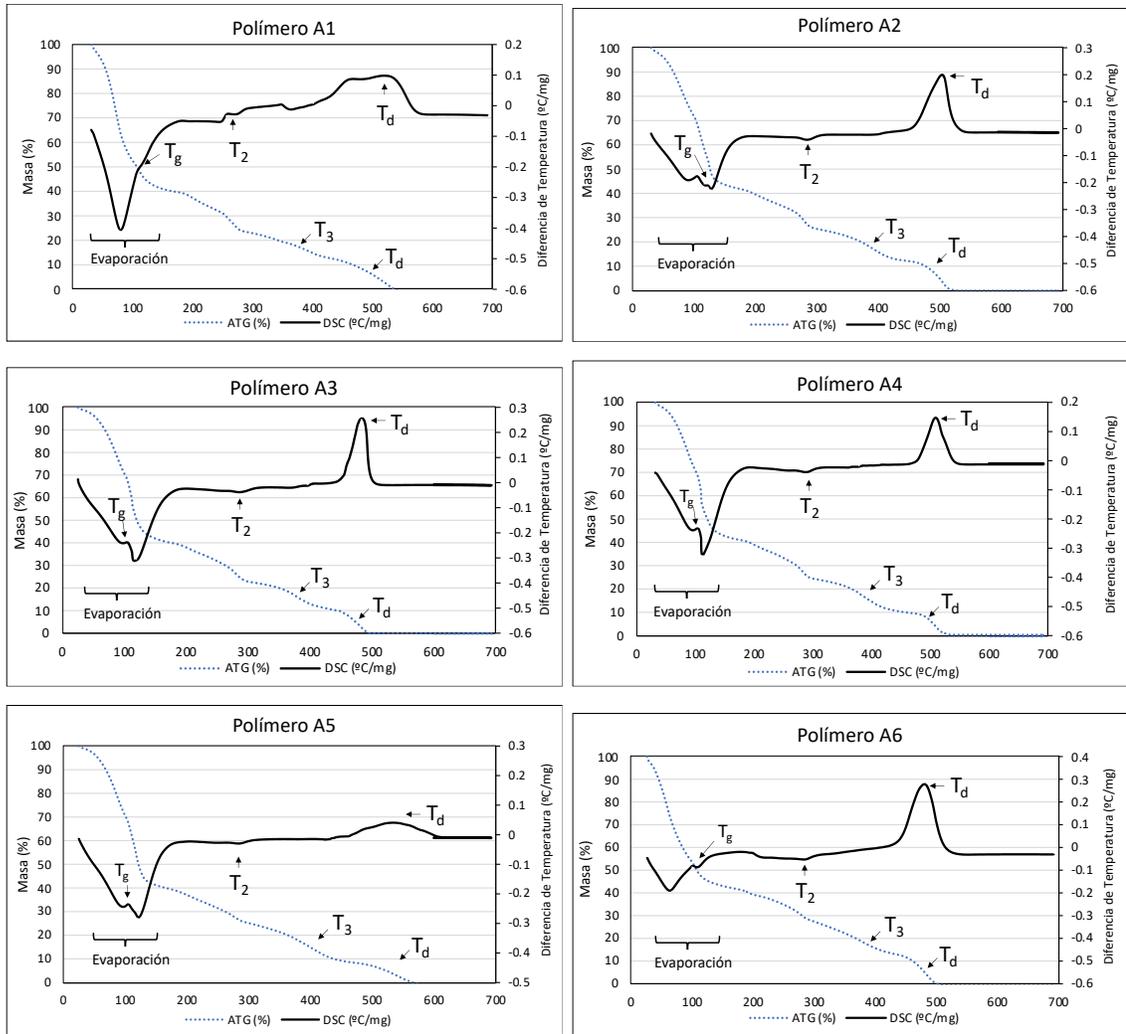


Figura 38. Termogramas ATG y DSC de los polímeros A1-6.

- Temperatura de transición vítrea (T_g):** la temperatura de transición vítrea se muestra en el diagrama DSC como un pico endotérmico. Existen diferentes formas para tomar un punto T_g ; de acuerdo con la ASTM D3418 (106) se trazan líneas tangentes antes y después de del pico endotérmico, marcando el punto medio de la altura entre las dos líneas. En las muestras analizadas (A1-6), el proceso de transición ocurre antes que termine la evaporación, por lo cual el diagrama no lo muestra en su forma común. En la **Figura 39.** siguiente, se observó el diagrama DSC del polímero A6 en un rango de temperatura de 90 – 120 °C; es un pico endotérmico. Este

es el proceso de transición vítrea. Para calcular el rango, se tomaron los puntos de la primera derivada que interceptan en 0, esto es 101.0 y 107.9 °C, dichos puntos son el punto máximo y mínimo del pico endotérmico proveniente de la transición vítrea. Para tomar un solo punto se eligió el punto medio, que se observa como el punto mínimo de la primera derivada, en el polímero A6 es 103.8 °C.

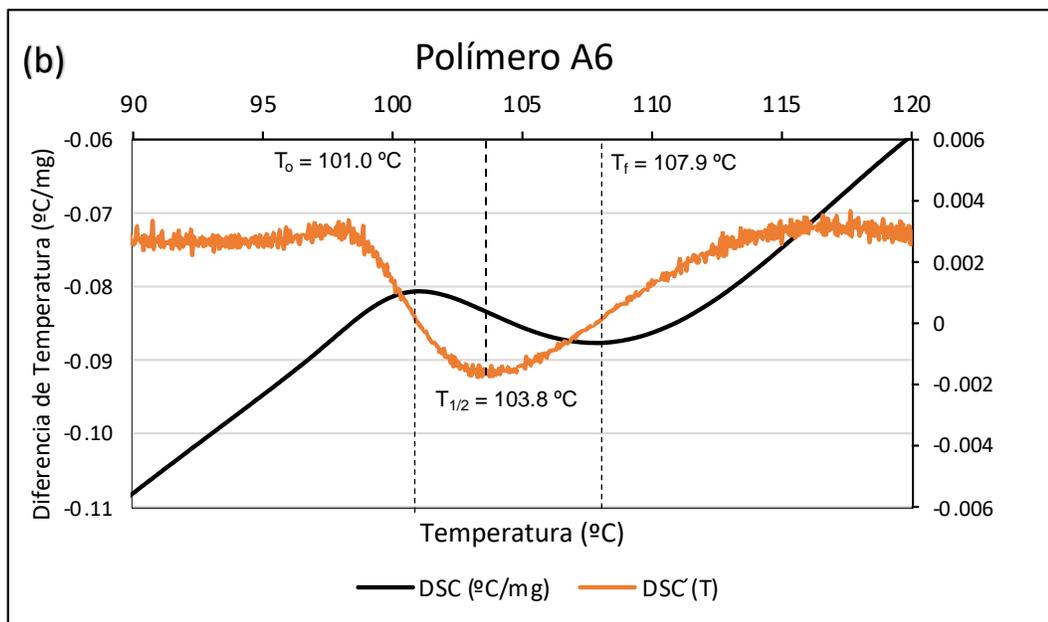
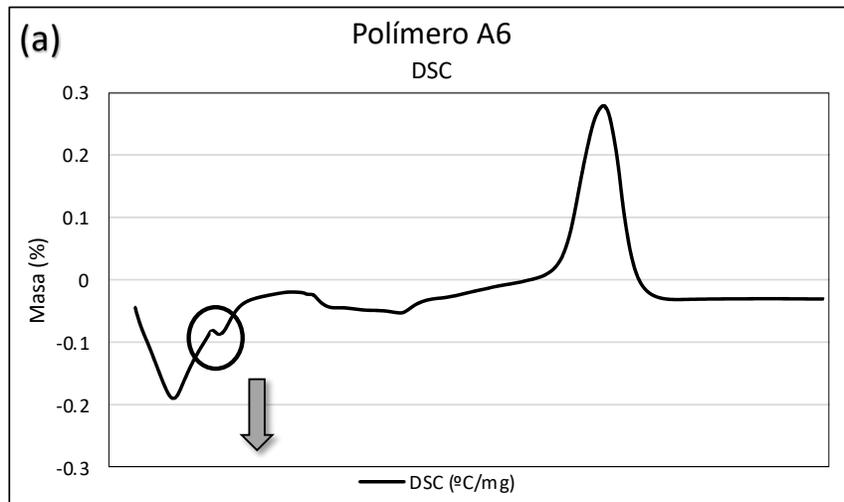


Figura 39. (a) Termograma DSC del polímero A6, de este se analiza la fracción resaltada. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan los puntos inicial y final del rango de Tg.

A continuación, se enlistan el rango de transición vítrea de los polímeros A1-6 (**Tabla V**). Cada uno de los puntos se determinó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min; es importante resaltar este dato, pues al ser el Tg un efecto cinético se verá afectado por el grado de calentamiento (107). Aunque el material durante su uso en un sistema de agua alcance una temperatura superior a la Tg no se presenta ninguna reacción de descomposición.

Tabla V. Temperatura de transición (Tg) de los polímeros A1-6

Muestra	Rango Tg (°C)
A1	103.3 – 120.1
A2	104.8 – 119.3
A3	104.7 – 116.2
A4	103.7 – 112.1
A5	104.5 – 121.2
A6	101.0 – 107.9

Los resultados concuerdan con valores encontrados en la literatura. En 2009 Kabiri *et al.* realizaron un análisis térmico a copolímeros AA-AMPS sintetizados en solución obteniendo los siguientes resultados (**Tabla VI**) (108).

Tabla VI. Temperatura de transición (Tg) de copolímeros AA-AMPS a distinto porcentaje de monómeros (108).

Material	Tg (°C)
P-AA	100 – 110
P-AMPS	84
co-AA (59%)-AMPS	115
co-AA (75%)-AMPS	114

- **Formación de anhídrido (T₂):** En los termogramas de los materiales ocurrió un fenómeno alrededor de 270 – 290 °C, se observó como una

señal endotérmica en el DSC. Para obtener el punto exacto se toma el punto mínimo de la curva, el cual coincide con el valor de la primera derivada de DSC que intercepta a 0, como se muestra en la **Figura 40**. Ocurre la formación de anhídrido por los grupos carboxílicos de la molécula según lo mostrado en las referencias (109,110).

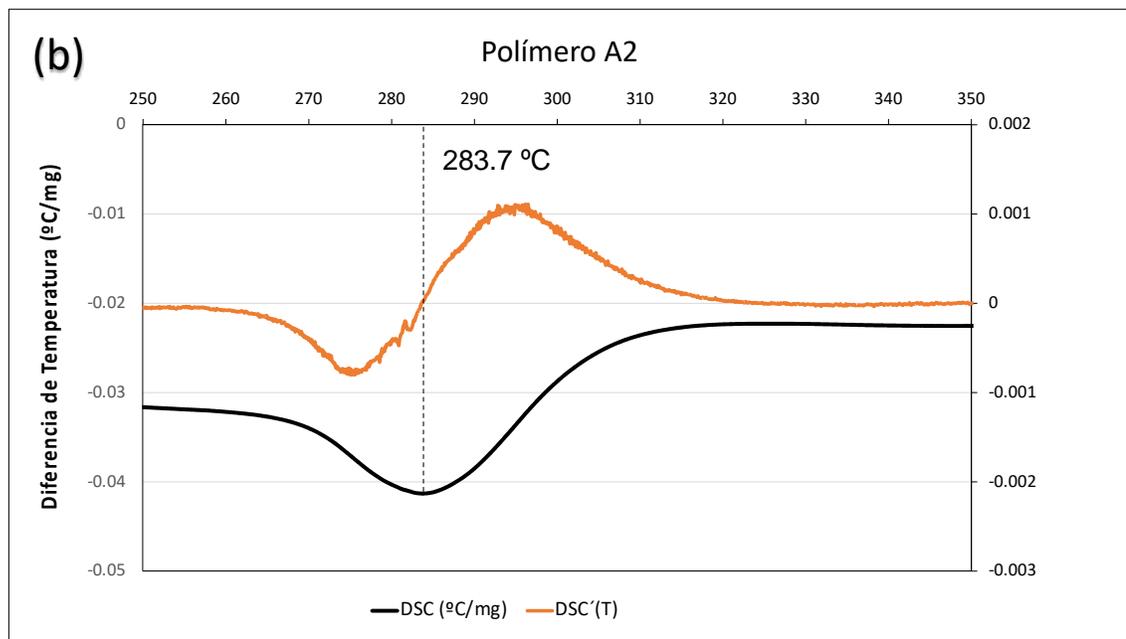
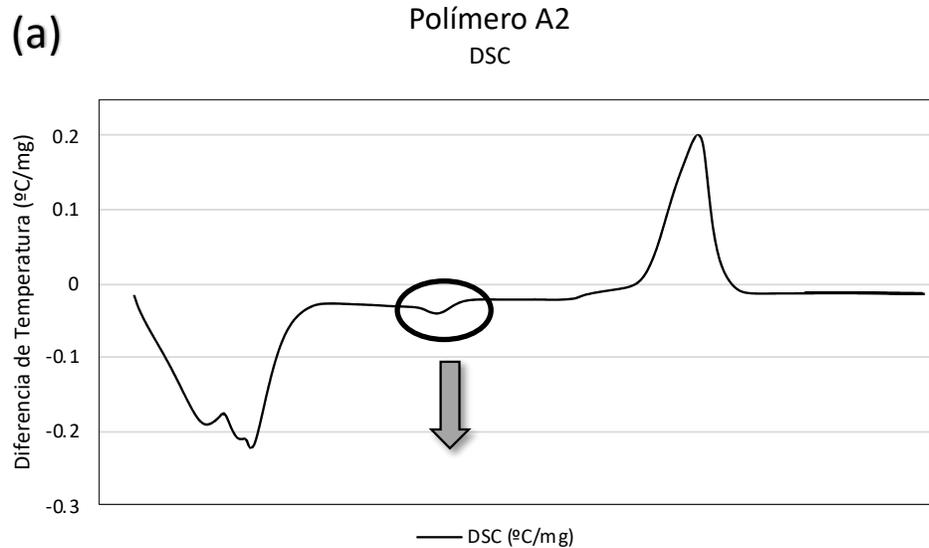


Figura 40. (a) Termograma DSC del polímero A2, de este se analiza la fracción resaltada. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto máximo de la curva endotérmica.

Los puntos de degradación de las muestras se anotan en la **Tabla VII**.

Tabla VII. Temperatura de formación de anhídros (T_2) de los polímeros A1-A6.

Muestra	Formación de anhídrido, T_2 (°C)
A1	270.4
A2	283.9
A3	284.9
A4	287.3
A5	283.2
A6	283.1

- **Degradación de sulfonato (T_3):** En los termogramas de los materiales se observó un fenómeno de degradación alrededor de 370 °C. Dicho fenómeno está reportado por degradación del grupo sulfonato en el monómero AMPS (110). Se observa en el gráfico ATG por la pérdida de masa; al graficar la primera derivada tomamos el punto mínimo de la curva como el máximo punto de descomposición (**Figura 41**). Los datos se anotan en la **Tabla VIII**.

Tabla VIII. Temperatura de degradación de sulfatos (T_3) de los polímeros A1-A6.

Muestra	Degradación de sulfonato, T_3 (°C)
A1	390.1
A2	389.2
A3	377.2
A4	378.5
A5	377.3
A6	375.8

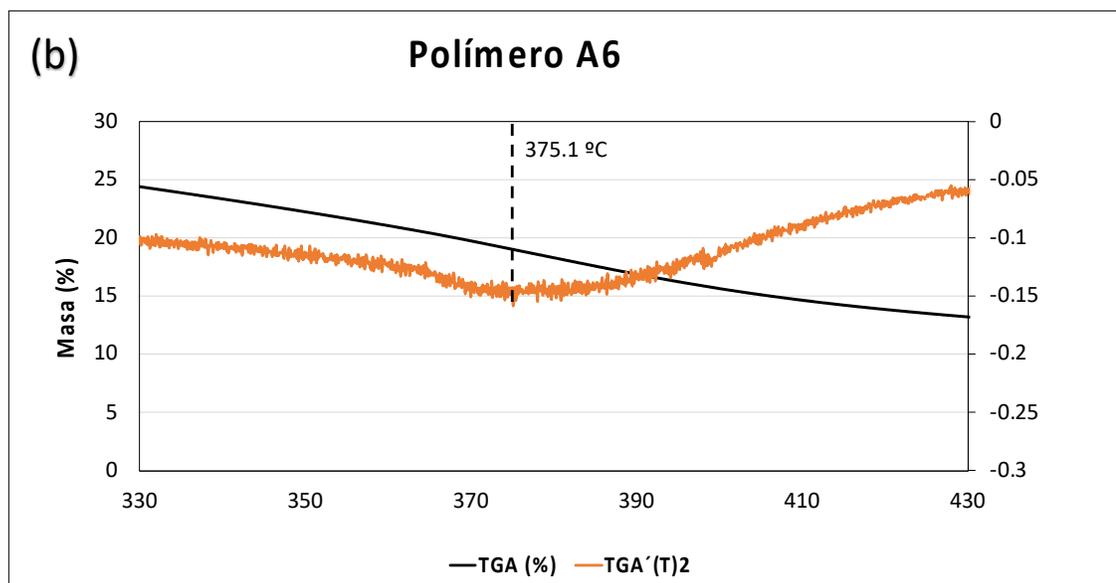
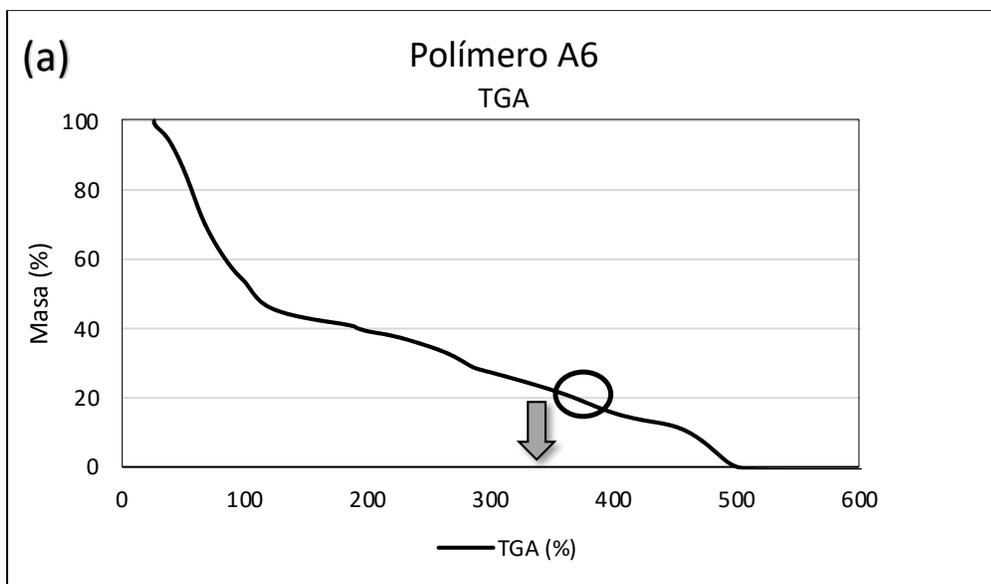


Figura 41. (a) Termograma ATG del polímero A6, de este se analiza la fracción resaltada por la degradación de sulfatos (T_3). (b) Termograma ATG graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto donde el grado de pérdida de masa es mayor.

- **Descomposición (T_d):** finalmente la descomposición ocurrió en un rango de 480 – 533 °C. En este punto el copolímero se degrada térmicamente en concordancia con lo reportado, esto debido a la descomposición de los enlaces carbono-carbono. Para determinar el punto exacto se toma el punto máximo de descomposición de la gráfica ATG (punto mínimo de su primera derivada), este coincide con el punto máximo del fenómeno

exotérmico en el DSC ubicado intersección en cero de su primera derivada (Figura 42) Los puntos se enlistan en la **Tabla IX**.

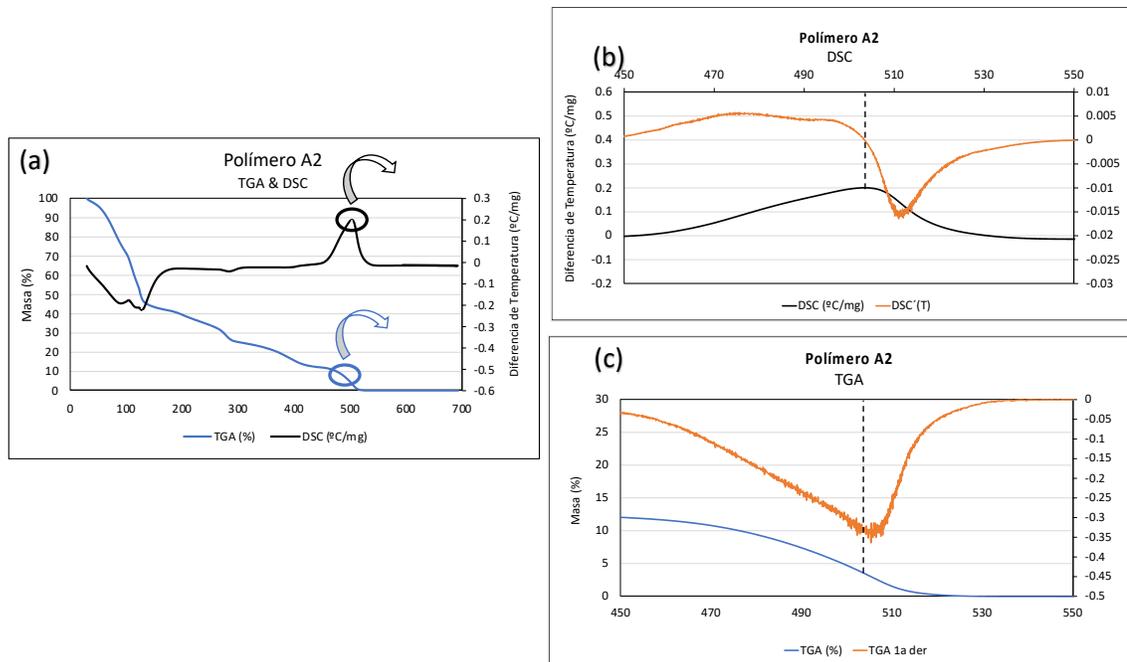


Figura 42. (a) Termogramas ATG & DSC del polímero A2, de este se analizan las fracciones resaltadas. (b) Termograma DSC graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto de máximo de la curva exotérmica. (c) Termograma ATG graficado junto a su primera derivada, se señalan el punto donde el grado de pérdida de masa es mayor.

Tabla IX. Temperatura de descomposición (T_d) de los polímeros A1-A6.

Muestra	Temperatura de degradación, T_d (°C)
A1	519.1
A2	503.4
A3	483.7
A4	508.4
A5	533.7
A6	480.3

Mediante resonancia magnética nuclear, se realizó un análisis estructural de los materiales. Gracias a las características de esta técnica fue posible observar

los grupos que componen los copolímeros. Durante la primera serie de síntesis, se analizaron las soluciones de polimerización A5 y A6 mediante RMN ^1H , y IG-RMN ^{13}C esta última es una técnica especial que permite obtener resultados cuantitativos de la resonancia de carbono 13. Las muestras se analizaron sin previa purificación, por lo cual, en los espectros se observan señales provenientes de los monómeros residuales.

En la **Figura 43**, se muestra el espectro RMN de la muestra A5; este espectro concuerda con los de las otras muestras; las señales pueden clasificarse en 4 regiones:

- (a) los grupos metilo ($\delta = 1.00 - 1.20$)
- (b) grupos metilenos de cadena polimérica y de los monómeros ($\delta = 1.60 - 1.35$)
- (c) grupos en posición β a heteroátomos (O, N, S), los tres provenientes de monómeros y polímeros ($\delta = 4.00 - 3.20$)
- (d) grupos vinílicos provenientes de los monómeros. También se observa una región proveniente ($\delta = 6.40 - 5.60$)
- (e) protones del agua, y protones unidos a heteroátomos (grupo hidroxilo y amino) ($\delta = 4.80 - 4.60$).

No todas las señales del análisis son provenientes del polímero. Se analizó el producto de polimerización que se compone del polímero con material residual de monómeros en solución de agua. Para el análisis se realizó una mezcla (75 % agua desionizada, 25 % agua deuterada), por esta razón la región del $\delta = 4.65 - 4.80$ no puede tomarse en cuenta para realizar análisis.

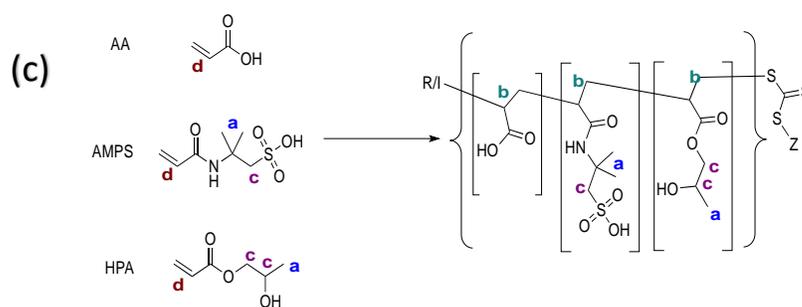
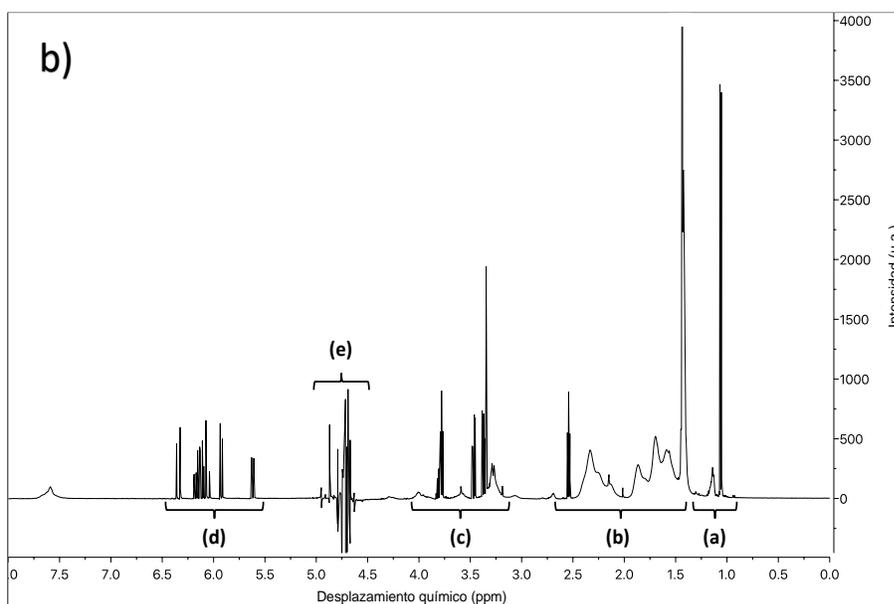
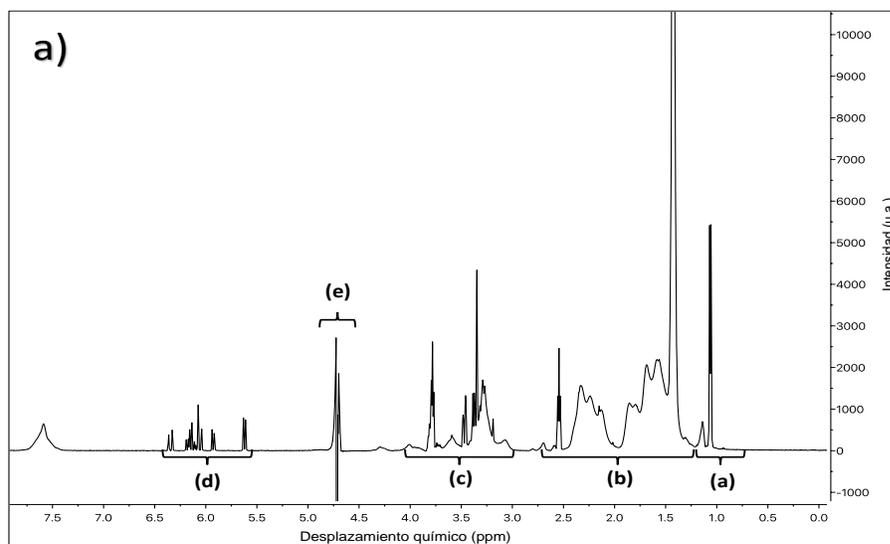


Figura 43. Espectro ^1H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra (a) A1 y (b) A5. (c) Estructura del polímero AA-AMPS-HPA donde se identifican los núcleos ^1H de acuerdo con su naturaleza.

Las señales de las moléculas de la cadena polimérica son más anchas pues el proceso de relajación ocurre de manera más lenta. Se diferenciaron las señales provenientes del polímero a las de los monómeros residuales, tal cómo se observa en la **Figura 44**.

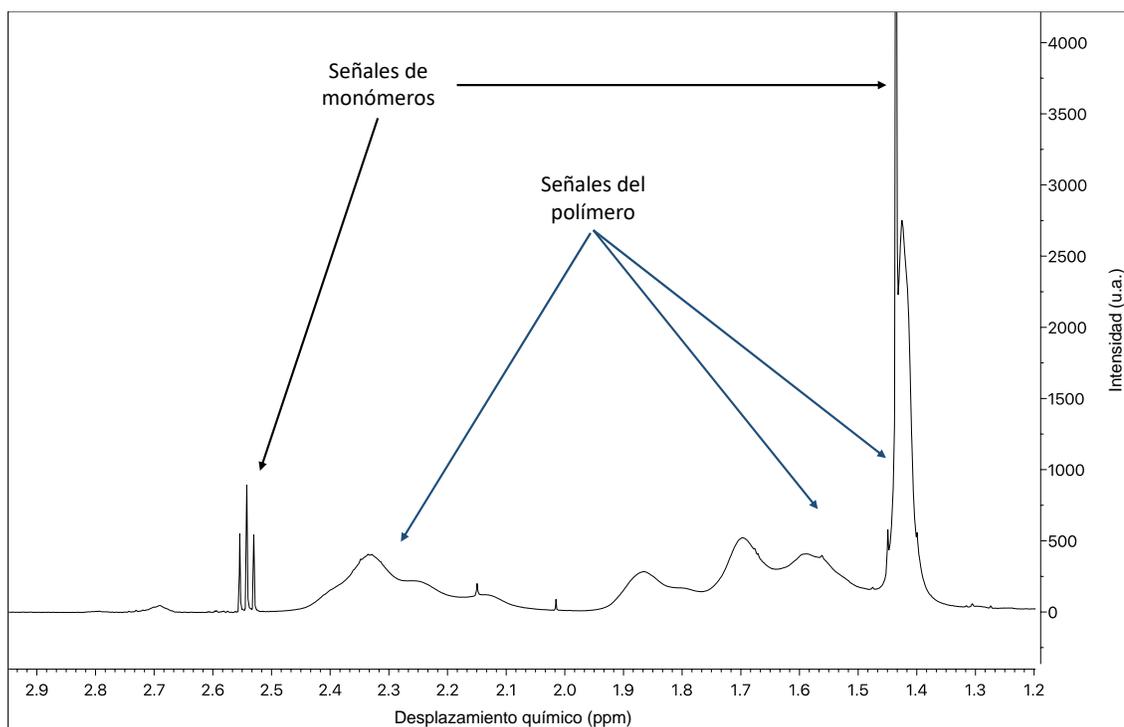


Figura 44. Espectro ^1H RMN de la muestra A5 ($\delta = 2.0 - 1.2$ ppm), se identifican las señales provenientes del polímero y de los monómeros residuales.

Por medio de las integrales de las señales del espectro de ^1H RMN, se obtuvo porcentaje de conversión de acuerdo con ecuaciones tomadas de la literatura (95). En la **Tabla X** se enlistan las integrales relativas de la región (b) característica de la cadena alifática y la región (b) característica de los grupos vinílicos, los cuáles solo están presentes en el monómero residual. Ambas corresponden a seis protones. Los porcentajes de conversión son alrededor de 95 %. Se ha reportado en muchos trabajos, que la polimerización RAFT avanza de manera exponencial a bajos porcentajes de conversión y se estabiliza de al llegar cerca de la conversión completa (dependiendo las condiciones de temperatura y naturaleza de agente RAFT, etc.). Obtener el 100 % de la

conversión la reacción tendría que alargarse considerablemente, pues a medida que aumenta la masa molecular, los radicales intermedios (ecuación 18) se vuelven más estables, y la reacción es más lenta (60).

Tabla X. Porcentaje de conversión de los polímeros A1 y A5.

Polímero	Integral ($\delta = 4.00 - 3.20$)	Integral ($\delta = 6.40 - 5.60$)	% Conversión
A1	1	28	96.5
A5	1	17	94.4

4.1.4.1 Análisis ^{13}C RMN

También se realizó un análisis por del RMN de carbono 13. Como se comentó previamente, este es hecho mediante la secuencia de desacoplamiento *inverse-gated*, para obtener datos cuantitativos (94). Lo primero que se realizó fue clasificar las señales del espectro en diferentes regiones.

En la **Figura 45**, se muestra el espectro RMN de la muestra A5; señalamos 4 regiones:

- (a) los grupos metilo ($\delta = 20.0 - 17.0$)
- (b) carbonos provenientes de la cadena alifática del polímero ($\delta = 28.0 - 24.0$)
- (c) carbonos adyacentes a heteroátomos (O, N, S), provenientes de monómeros y polímeros ($\delta = 70.0 - 30.0$)
- (d) carbonos vinílicos provenientes de los monómeros. ($\delta = 135 - 125$)
- (e) carbonos carbonílicos de monómeros y el polímero ($\delta = 181 - 173$)

En los espectros ^{13}C RMN, se identificaron las señales de los carbonos carbonílicos provenientes del polímero, **Figura 46**. Cada uno de los tres monómeros, tiene un carbón carbonílico de un grupo diferente. El ácido acrílico contiene un ácido carboxílico, AMPS una amida y HPA un éster. El

desplazamiento químico de estos grupos según la literatura se da en el orden: ácido carboxílico > éster > amida. Se identificó la señal proveniente de cada una, de esta manera, puede calcularse el porcentaje de cada monómero en la cadena, tal como lo señala la literatura (96). El porcentaje de cada monómero se presenta en la **Tabla XI**. El ácido acrílico forma la parte principal de la cadena, es importante pues significa que hay una alta concentración de grupos carbonilos.

Por otro lado, los grupos sulfonatos, hidroxilos y éter de los otros monómeros presentes en una concentración menor, esto se requiere de esta manera, ya que su propósito no es interacción directamente con los cationes del sistema, sino con grupos positivos, o parcialmente positivos del sistema (cómo el agua) mediante puentes de hidrógeno. Es decir, que su papel es secundario y no se requiere una alta concentración de estos en la molécula, de acuerdo con lo que se ha reportado en diferentes investigaciones (79,80,111).

Tabla XI. Porcentaje de cada monómero en los polímeros A1 y A5.

Polímero	% AA	% AMPS	% HPA
A1	75.0	16.7	8.3
A5	76.9	15.5	7.6

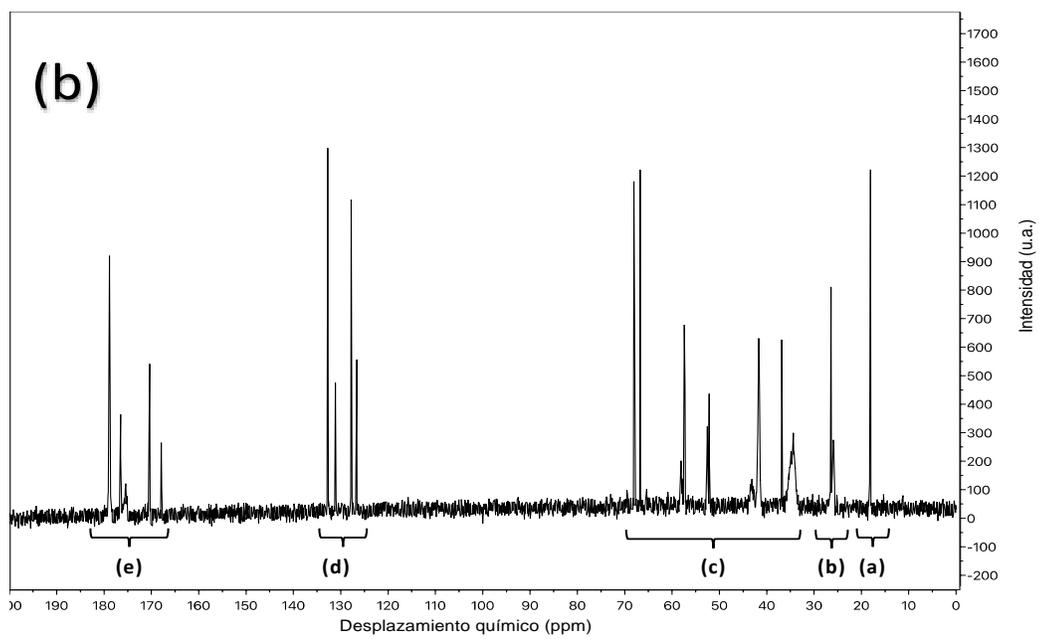
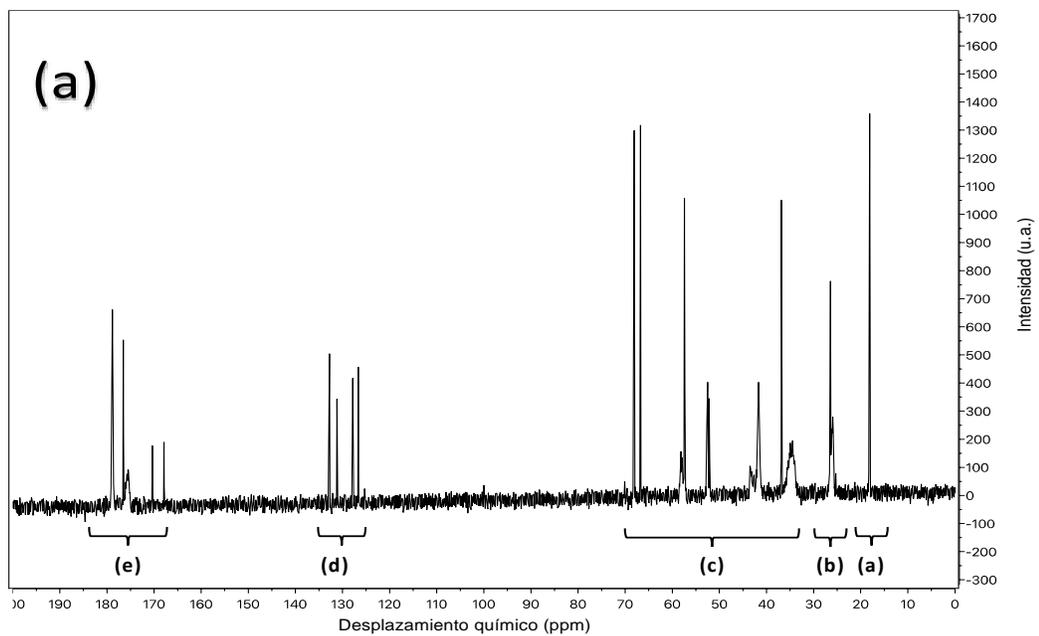


Figura 45. Espectro ^1H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra (a) A1 y (b) A5.

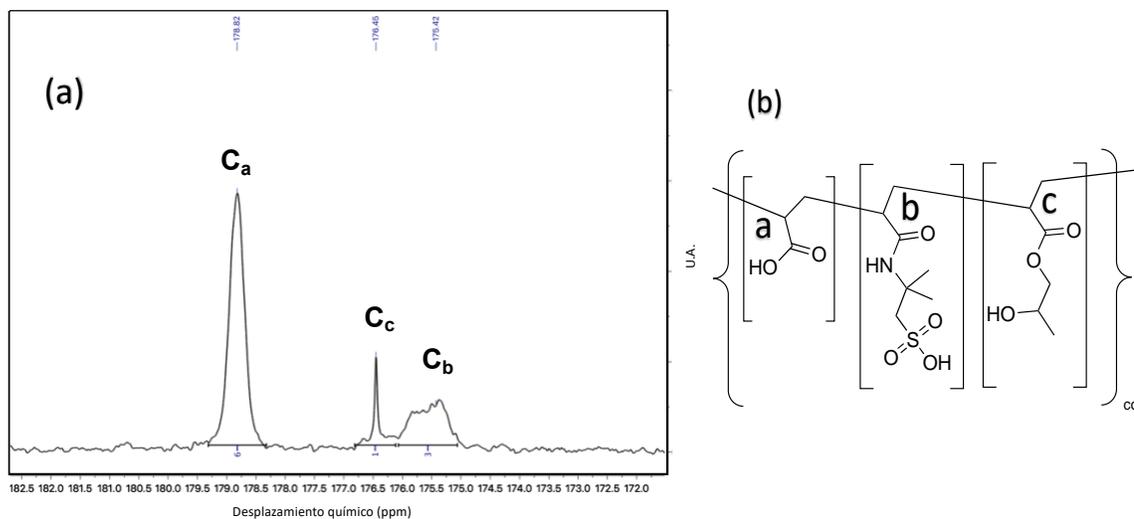


Figura 46. (a) Espectro ^{13}C RMN de la muestra A2 ($\delta = 180.0 - 174.0$ ppm). (b) Estructura del polímero AA-AMPS-HPA resaltando los distintos carbonos carbonílicos.

4.2 Serie II de polimerización

De acuerdo con las condiciones de la primera serie, la masa molecular teórica es de 65.4 kDa. Debido a que la literatura muestra que los polímeros generalmente deben estar en una masa molecular de 1 a 20 kDa, para las funcionalidades de interés, se modificaron las condiciones de síntesis, principalmente la concentración del agente RAFT respecto a los monómeros y el porcentaje de estos en la solución de síntesis.

Las condiciones de síntesis aparecen en la **Tabla XII** junto con la masa teórica esperada para cada síntesis (basada en una conversión del 100 %):

Tabla XII. Condiciones de polimerización de la serie II.

	[AA]:[AMPS]:[HPA]	[M] : [RAFT] : [I]	T	t	M _w teórica (kDa)
B1	60 : 30 :10	4000 : 24 : 0.6	75 °C	4 h	19.7
B2	60 : 30 :10	4000 : 24 : 0.6	75 °C	8 h	19.7
B3	60 : 30 :10	4000 : 32 : 0.6	75 °C	4 h	14.8
B4	60 : 30 :10	4000 : 32 : 0.6	75 °C	8 h	14.8
B5	60 : 30 :10	4000 : 24 : 0.9	75 °C	11 h	19.7

4.2.1 Propiedades fisicoquímicas

Bajo los nuevos parámetros de síntesis, se obtuvieron las siguientes propiedades fisicoquímicas de la **Tabla XIII**. El principal valor fisicoquímico que varía es la viscosidad la cual baja en comparación con las muestras de la primera síntesis. Este cambio está dado en parte para la baja en la concentración de porcentaje de sólidos y por otro lado por la mayor concentración del reactivo RAFT, con la cual se obtienen cadenas más pequeñas. La viscosidad es mayor en los procesos con mayor tiempo de reacción y donde la concentración de reactivo RAFT es menor. No se presenta gran variación en el pH, salvo la síntesis B5 donde la concentración de iniciador se incrementó junto con el tiempo, lo que da un mayor grado de conversión; en este rango los tres monómeros están protonados.

Tabla XIII. Propiedades fisicoquímicas de la serie II de síntesis.

	Viscosidad (cPs)	Densidad (g/mL)	pH	% Sólidos
B1	4.37 (s1, 60 rpm)	1.111	1.58	32.45 %
B2	90.72 (s1, 60 rpm)	1.113	1.58	33.00 %
B3	31.6 (s1, 60 rpm)	1.107	1.52	31.27 %
B4	62.17 (s1, 60 rpm)	1.108	1.52	31.19 %
B5	259.36 (s1, 20 rpm)	1.127	1.78	35.87 %

El principal valor fisicoquímico que varía es la viscosidad, la cual baja en comparación con las muestras de la primera síntesis. Este cambio está dado en parte para la baja en la concentración de porcentaje de sólidos y por otro lado por la mayor concentración del reactivo RAFT, con la cual se obtienen cadenas más pequeñas. La viscosidad fue mayor en los procesos con mayor tiempo de reacción y donde la concentración de reactivo RAFT es menor. No se presenta gran variación en el pH, salvo la síntesis B5 donde la concentración de iniciador se incrementó junto con el tiempo, lo que da un mayor grado de conversión; en este rango los tres monómeros están protonados.

4.2.2 Análisis FTIR

Por medio de la espectroscopia FTIR se realizó un análisis cualitativo de las muestras B1-5 (**Figura 47**). Los grupos presentes son los mismos que aparecen en las muestras A1-5. Movimiento de tensión del grupo hidroxilo ($\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$), señal de tensión del doble enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo ($\sim 1\ 715\ \text{cm}^{-1}$). El ácido acrílico presenta también señales de flexión del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo carboxilo ($1\ 448\ \text{cm}^{-1}$) y del enlace carbón-oxígeno en un alcohol secundario ($1\ 033\ \text{cm}^{-1}$). El AMPS presenta señales de tensión en el doble enlace azufre-oxígeno ($\sim 1\ 378\ \text{cm}^{-1}$) y del movimiento de tensión del enlace azufre-oxígeno ($623\ \text{cm}^{-1}$) ambos del grupo sulfonato. Por último, el monómero HPA muestra señales por el movimiento de tensión del enlace carbono-oxígeno del alcohol ($\sim 1\ 715\ \text{cm}^{-1}$) y carbono-oxígeno ambos del grupo éster (94). En esta serie de polímeros tampoco se observan señales características del agente RAFT y del iniciador.

FTIR polímeros B1-6

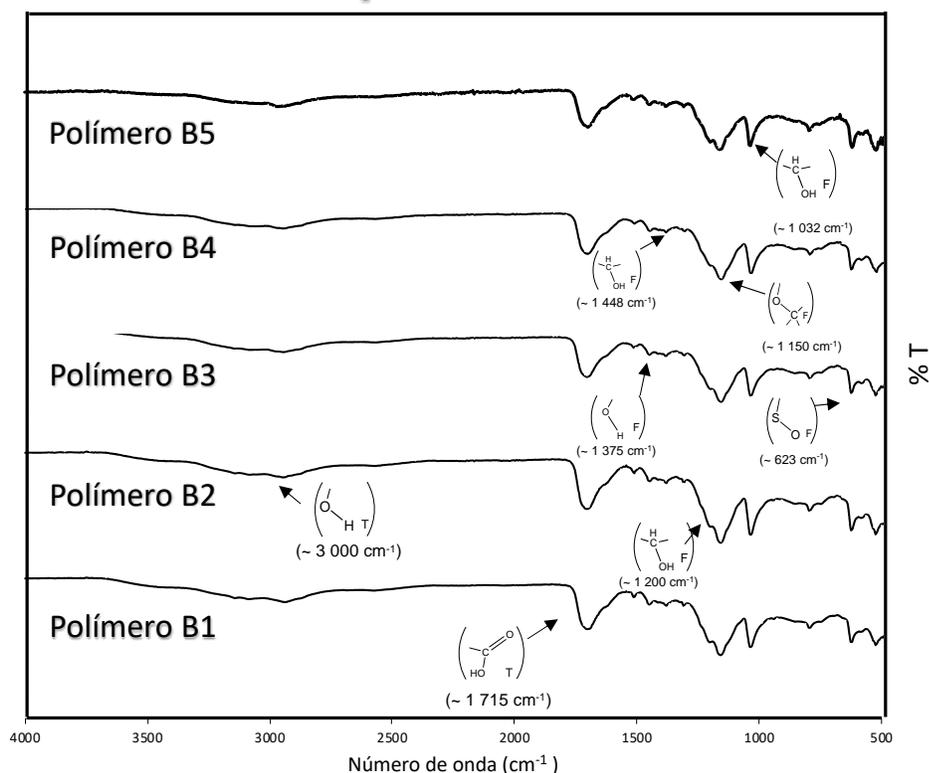


Figura 47. Espectros FTIR de los polímeros B 1-5.

4.2.3 Caracterización térmica

Se realizó un análisis por ATG y DSC de las muestras B1-5. La **Figura 48** muestra los termogramas, en los cuáles se observó un comportamiento similar al de los materiales A1-5. En la **Tabla XIV** se anotan los datos de rango de transición vítrea (104 – 133 °C), temperatura de formación de anhídrido (272 – 295 °C), temperatura de degradación de sulfonatos (371 – 387 °C) y temperatura de descomposición (508 – 546 °C). Estos puntos se toman de acuerdo con lo presentado en la sección 3.1.3 de la discusión.

Tabla XIV. Eventos térmicos de los materiales B1-5.

	Rango de T _g (°C)	Formación de anhídros T ₁ (°C)	Degradación de sulfonatos T ₂ (°C)	Descomposición T _d (°C)
B1	111.2 – 114.3	281.1	386.9	523.2
B2	109.8 – 117.5	286.7	384.9	546.6
B3	112.6 – 133.25	295.1	379.3	512.6
B4	112.5 – 124.6	285.6	378.2	508.3
B5	104.4 – 107.9	272.4	371.0	449.0

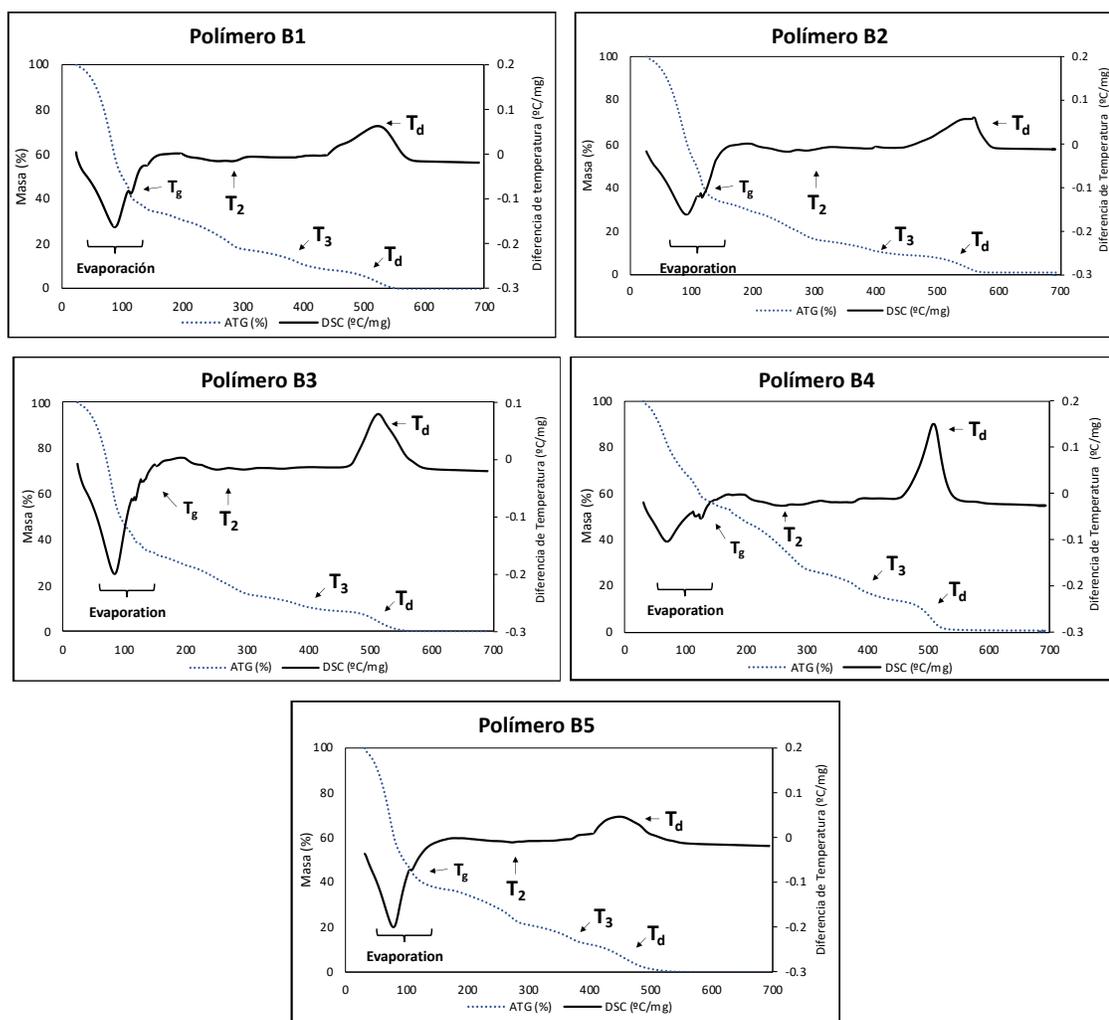


Figura 48. Termogramas ATG y DSC de los polímeros B1-6.

Según lo reportado en distintas fuentes; es común que la temperatura de los sistemas de recirculación de agua alcance 100 – 120 °C. El material sintetizado muestra estabilidad estructural bajo estas condiciones, el único fenómeno observado por debajo de 170 °C, es la pérdida de agua fisiadsorbida y quimiadsorbida; no se presenta ninguna reacción de degradación o alteración de la estructura.

4.2.4 Análisis RMN

Para complementar el análisis estructural de las muestras, se realizó un análisis RMN de los productos B1-5. En la **Figura 49**, se muestran los espectros de ^1H y en la **Figura 50** los espectros de RMN ^{13}C . Los desplazamientos químicos concuerdan con los presentados en la sección 3.1.4.

Respecto a los resultados de conversión y el porcentaje de monómero en el polímero, se observa que en los experimentos donde se tiene un mayor tiempo de reacción, aumentó el porcentaje de conversión, también aumenta el porcentaje de ácido acrílico en la cadena, disminuyendo el AMPS. Esto muestra que en una etapa inicial, es el AMPS que reacciona primeramente en la reacción de adición a la cadena. A medida que avanza la reacción, los monómeros de ácido acrílico y HPA van agregándose, por lo que disminuye la cantidad de AMPS en el polímero. De acuerdo a la literatura, medida que aumenta el porcentaje de carbonilos en la cadena (ácido acrílico), aumenta la afinidad del material hacia los cationes de las sales.

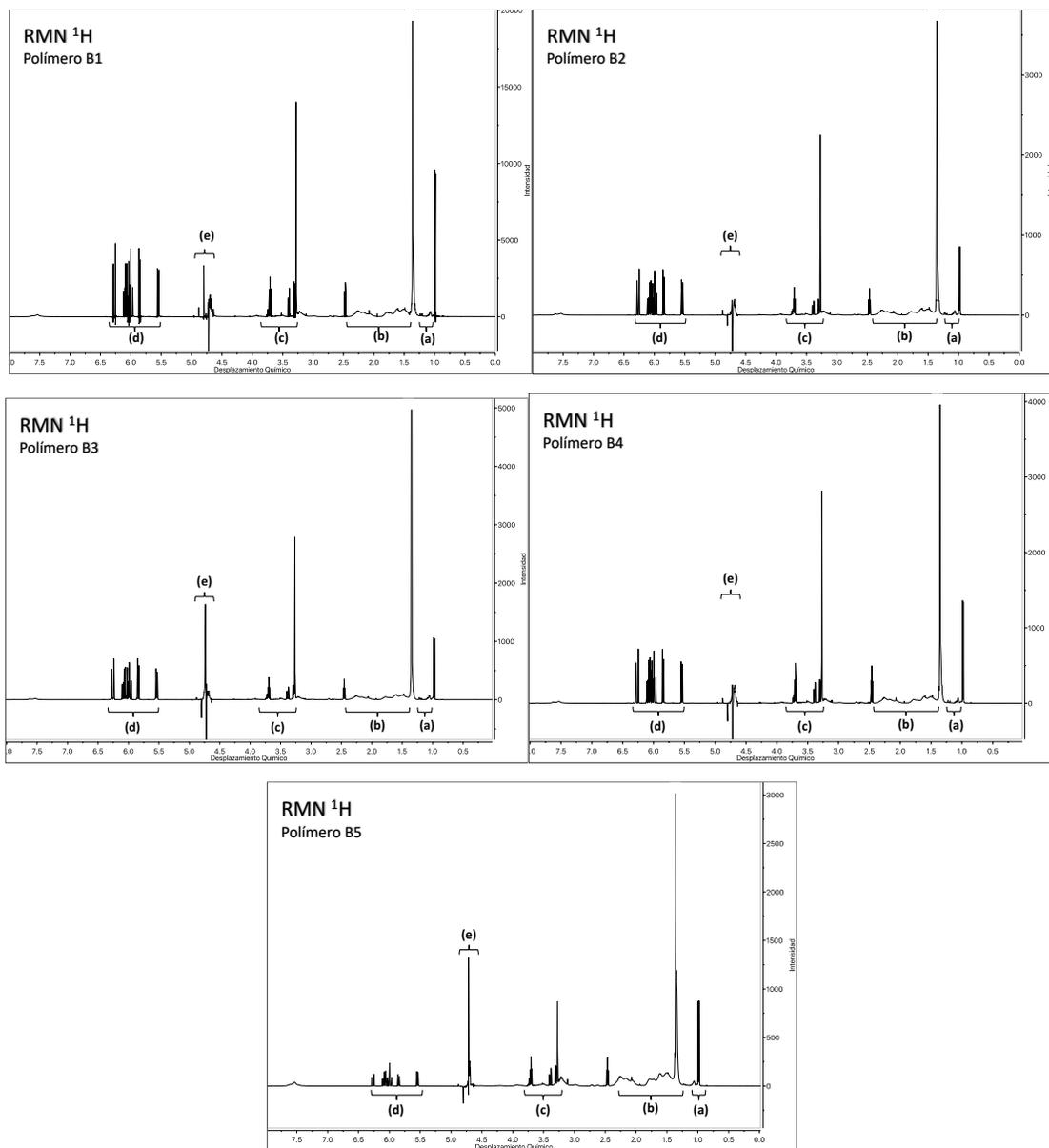


Figura 49. Espectro ^1H RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra B1-5.

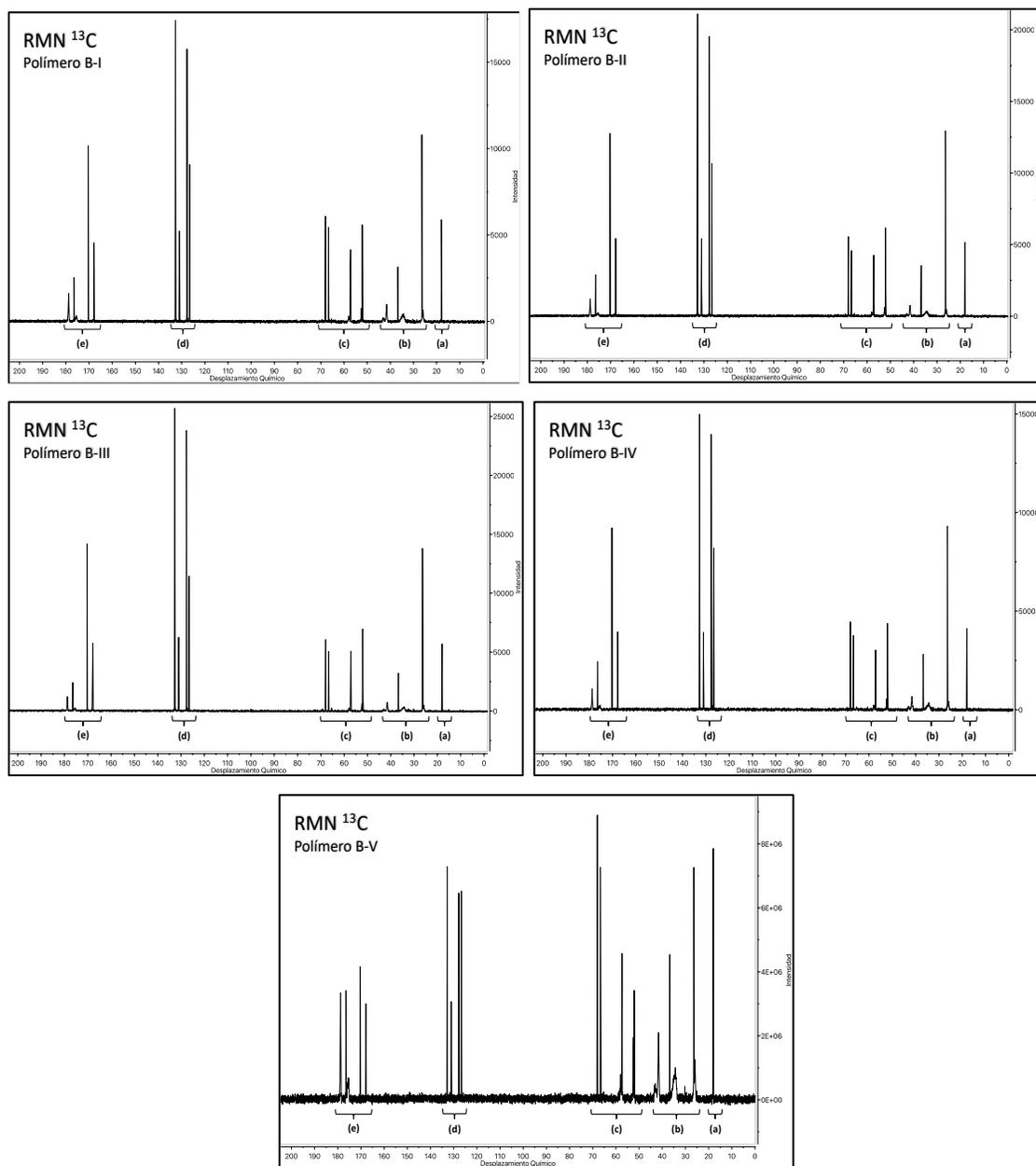


Figura 50. Espectro ^{13}C RMN con las regiones identificadas de acuerdo con la naturaleza de los núcleos, muestra B1-5.

En la **Tabla XV**, se especifica el grado de reacción y el porcentaje de los polímeros obtenidos mediante las ecuaciones presentadas previamente. El porcentaje de conversión es menor que en la serie A, debido a la mayor concentración de agente RAFT (CSTSP) que promueve la reacción intermedia de intercambio.

Tabla XV. Porcentaje en masa de los monómeros en los polímeros B1-5.

Polímero	% Conversión	% AA	% AMPS	% HPA
B1	82.7	57.9	21.1	21.1
B2	75.7	49.7	32.1	18.3
B3	74.7	49.5	31.3	19.1
B4	78.2	53.0	26.2	20.7
B5	94.0	63.5	10.0	26.5

Los cambios en la estructura del polímero, provenientes de la variación del tiempo de reacción, se ven reflejados en las temperaturas a las que ocurren los eventos térmicos. La temperatura de transición vítrea, el punto de formación de anhídrido y la temperatura de degradación disminuyen, debido al incremento del porcentaje de ácido acrílico en la cadena, el monómero con la menor Tg de los presentes en el polímero. Algunos de estos datos se encuentran en la literatura en la **Tabla VII**.

4.3 Pruebas de inhibición

Se realizaron pruebas de inhibición estáticas, es decir se preparan soluciones con concentraciones de iones específicas a las que se agrega una cantidad del polímero de prueba, estas se dejan en reposo a alta temperatura. Tres de las incrustaciones que más comúnmente se encuentran en sistemas de agua fueron evaluadas, sulfato de calcio, carbonato de calcio y fosfato de calcio.

4.3.1 Evaluación de inhibición de sulfato de calcio

La concentración experimental de iones en las pruebas de inhibición de CaSO_4 se especifica en la **Tabla XVI**. Los iones que no forman parte de la sal a precipitar se agregaron para ajustar la fuerza iónica y con esto promover la cristalización.

Tabla XVI. Concentración de los iones presentes en las pruebas de precipitación.

Prueba de CaSO ₄	
Ion	Concentración (mol/L)
Ca ²⁺	0.0377
Na ⁺	0.2034
SO ₄ ²⁻	0.0751
Cl ⁻	0.2038

Los resultados de las pruebas de inhibición de CaSO₄ se muestran en la **Figura 51**. De acuerdo con las pruebas realizadas, los polímeros sintetizados exhiben una excelente capacidad para inhibir sulfato de calcio. Los polímeros B1 a B5, cuya composición puede verse en la **Tabla XV**, muestran un porcentaje cercano al 100 %, en un rango de dosis de 5 a 50 ppm. Esto significa que no hubo formación de sal en la presencia de estos materiales.

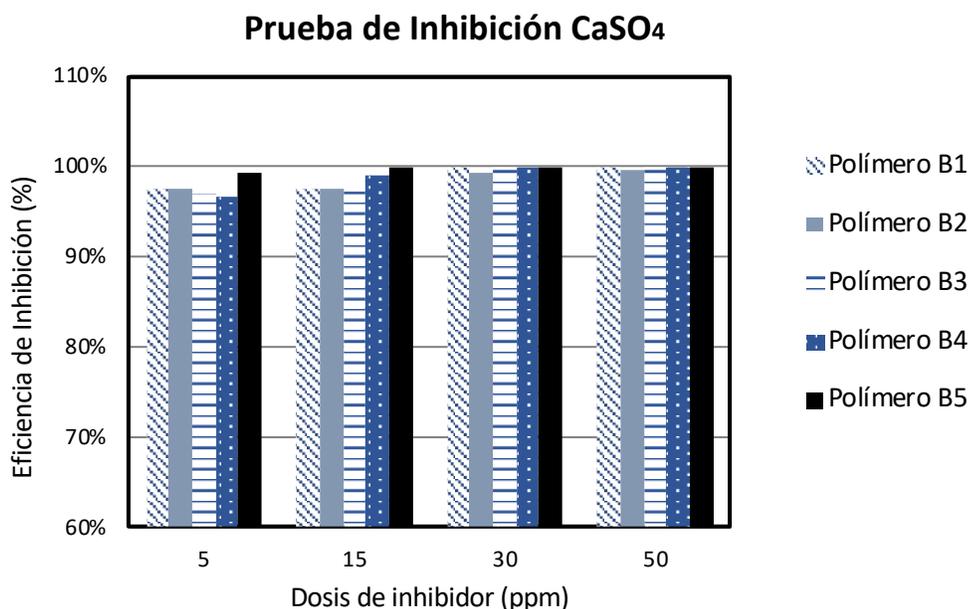


Figura 51. Gráfica con el porcentaje de inhibición de sulfato de calcio con los polímeros B1-5.

La capacidad de inhibir aún a una concentración tan baja se debe al fenómeno de inhibición sub-estequiométrica, es decir las interacciones no se basan en el fenómeno de quelación, donde la interacción se da en cantidades molares equivalentes, sino intervienen diferentes interacciones entre la cadena y las especies, esto se explicará en la siguiente sección.

Se realizó una prueba con el polímero B5, donde se obtuvo una inhibición completa a diferentes dosis, a diferentes valores de pH de la solución (**Figura 52**). Los antiincrustantes son empleados usualmente en pH cercanos a 7, sin embargo, hay sistemas de tratamiento con diferentes características, especialmente en sistemas alcalinos el grado de precipitaciones de las sales es mayor, debido a que el equilibrio aumenta hacia la formación del compuesto y disminuye a la formación de iones. El polímero B5, mostró inhibición completa de sulfato de calcio en un rango de pH 6 a 11, lo que significa que este material es apto para inhibir en una variedad de ambientes, una cualidad muy útil.

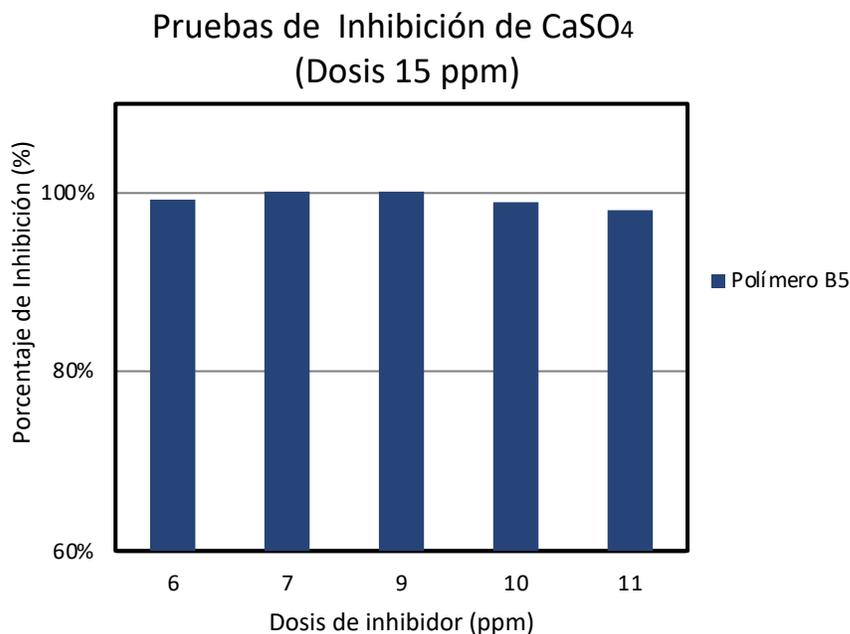


Figura 52. Gráfica con el porcentaje de inhibición de sulfato de calcio con el polímeros B5 a 15 ppm en diversos valores de pH.

Se realizaron análisis de DRX de las sales CaCO_3 en experimentos de porcentaje de inhibición. En la **figura 53**, se muestran los difractogramas de las sales precipitadas con y sin la presencia del antiincrustante. En el análisis de CaSO_4 , se observan las siguientes señales, características de la fase *gypsum* ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 11.84° , 20.67° , 20.97° , 29.33° , 34.62° , 35.57° , 36.81° , 47.97° , 50.5° , estas señales no son alteradas en las sales en presencia de antiincrustante, pero la intensidad es más débil, mostrando una pérdida de la estructura cristalina.

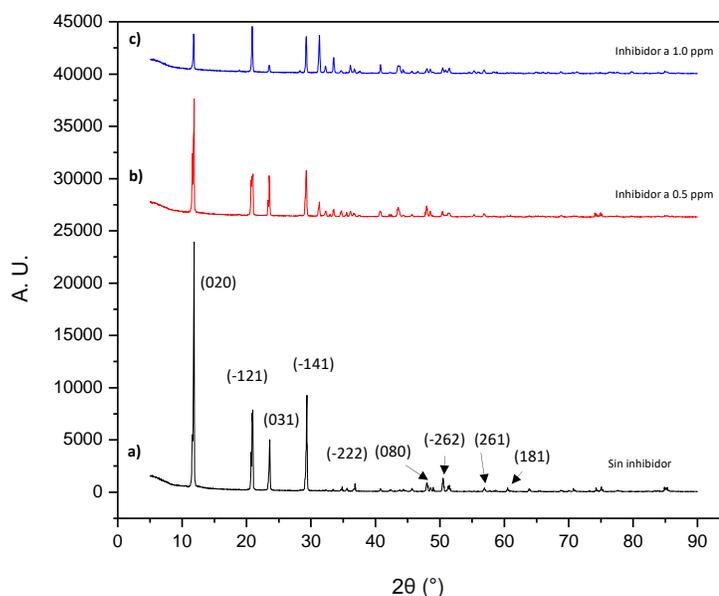


Figura 53. Difractograma de la sal de sulfato de calcio formada (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 0.5 ppm y (c) 1.0 ppm del antiincrustante.

En la micrografía Brookfde las sales de sulfato de calcio, se observa que, en ausencia de inhibidor, se forma la fase *gypsum* ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), esta muestra su morfología característica, agujas alargadas con caras planas. Esta morfología cambia en presencia de inhibidor, aparecen grietas y las caras se van distorsionadas (**figura 54**). Este comportamiento se debe a que el polímero se enlaza en las caras del cristal que se ha depositado, alterando su crecimiento de manera que la sal sea menos estable, de esta manera se detiene su crecimiento y tiende a solubilizarse.

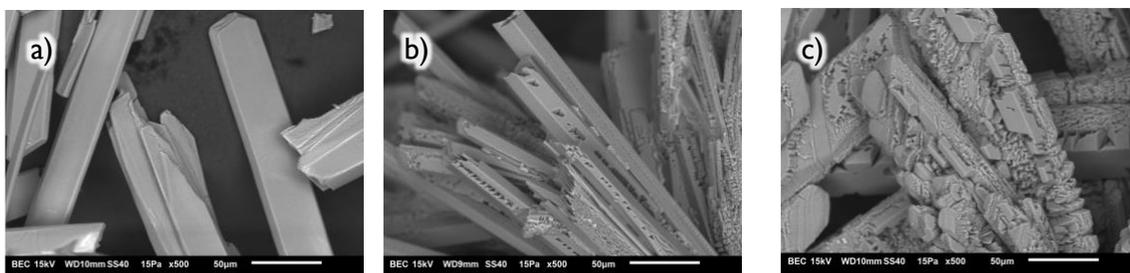


Figura 54. Micrografía SEM (x500) de la sal de sulfato de calcio formadas (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 0.5 ppm y (c) 1.0 ppm del antiincrustante.

4.3.2 Evaluación de inhibición de carbonato de calcio

La concentración experimental de iones en las pruebas de inhibición de CaCO_3 se especifica en la **Tabla XVII**. Los iones que no forman parte de la sal a precipitar se agregaron para ajustar la fuerza iónica y con esto promover la cristalización.

Tabla XVII. Concentración de los iones presentes en las pruebas de precipitación.

Prueba de CaCO_3	
Ion	Concentración (mol/L)
Ca^{2+}	0.0548
Mg^{2+}	0.0910
Na^+	0.3262
HCO_3^-	0.0438
Cl^-	0.4100

La inhibición de carbonato de calcio es parcial; el porcentaje de inhibición va de 20 a 30 % en la mayoría de los casos (**Figura 55**), siendo 29 % el porcentaje de inhibición más alto, por el polímero B5, posiblemente por mayor cantidad de AA en la cadena. Este valor es bajo para considerar al terpolímero como una opción óptima para la inhibición de carbonato de calcio. Puede compararse con resultados obtenidos por el homopolímero de ácido acrílico en otros trabajos. La inhibición de carbonato puede ser reducida debido al tamaño de la cadena, de acuerdo a la literatura, se observa una mejor inhibición en cadenas cercanas a 2

000 Da, mientras que los polímeros sintetizados tienen una longitud de 20 kDa de acuerdo al cálculo teórico realizado.

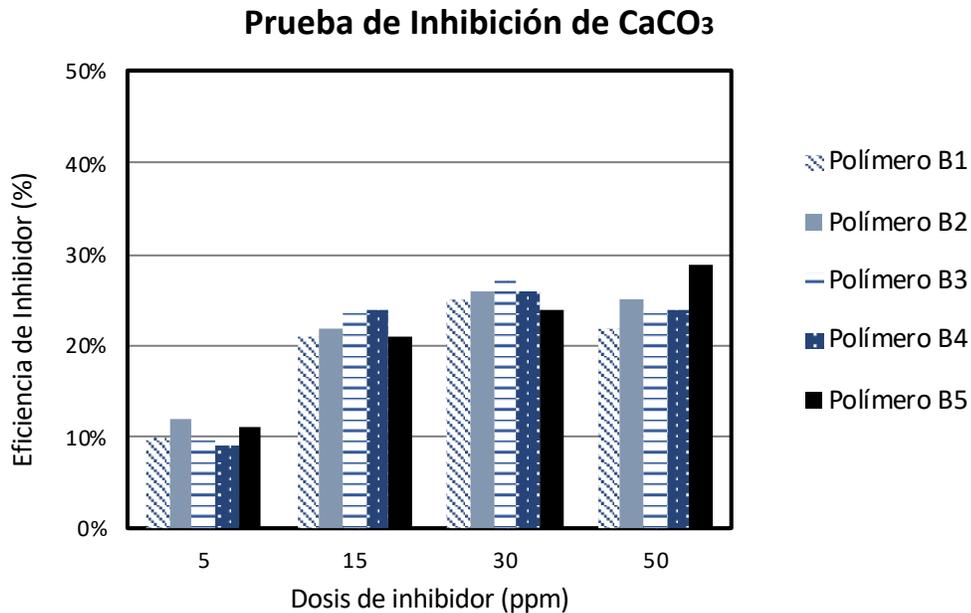


Figura 55. Gráfica con el porcentaje de inhibición de carbonato de calcio con los polímero B1-5.

Se realizaron análisis de DRX de las sales CaCO₃ en experimentos de porcentaje de inhibición (**Figura 56**). El análisis de CaCO₃ muestra las señales, 23.22°, 29.56, 36.13°, 39.56°, 43.33°, 47.63°, 48.56°, 57.56° y 60.82° característicos de la fase calcita. Distintos autores han mostrado un cambio en la fase cristalina de carbonato de calcio hacia fases menos estables como aragonita y vaterita, sin embargo, no fue el caso en nuestro análisis. Mostrando que el terpolímero no cambia la estructura cristalina del CaCO₃, tampoco hay un cambio importante en el tamaño de las señales.

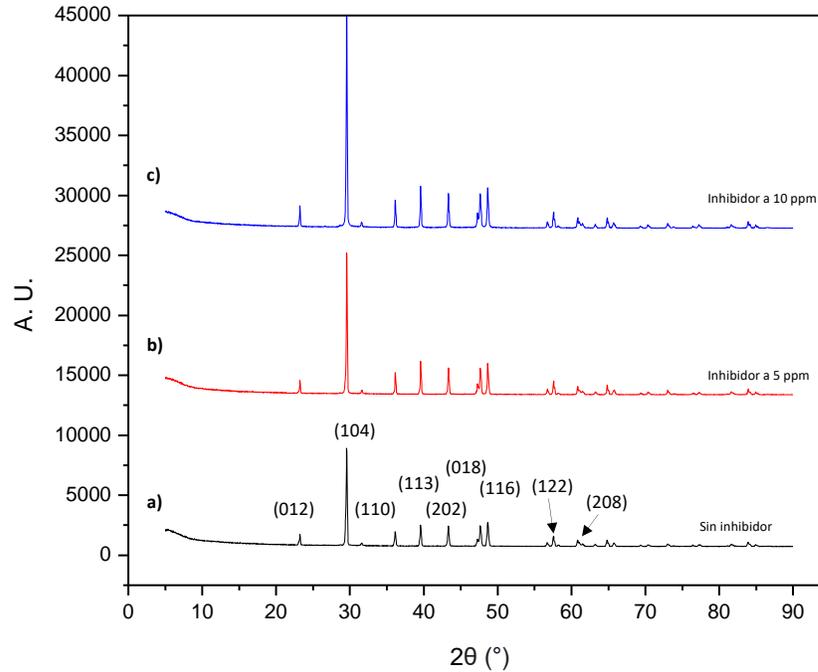


Figura 56. Difractograma de la sal de carbonato de calcio formada (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 5 ppm y (c) 10 ppm del antiincrustante.

En la micrografía SEM de las sales de carbonato de calcio sin inhibidor se observa la morfología común de la fase calcita, la cual es la fase de mayor estabilidad del carbonato de calcio (**Figura 57**). En presencia de inhibidor, el crecimiento de las sales se ve alterado, presentando deformaciones en la morfología, los cristales son visiblemente de menor tamaños y aparecen imperfecciones en las caras cúbicas. Este análisis muestra que, a pesar de la baja inhibición de carbonato de calcio, si existe una interacción del polímero con los cristales ya precipitados.

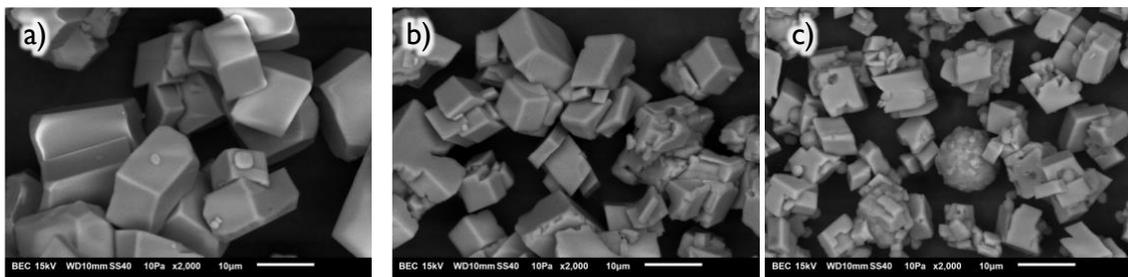


Figura 57. Micrografía SEM (x2000) de las sales de carbonato de calcio formadas (a) sin presencia de inhibidor, y a concentraciones de (b) 5 ppm y (c) 10 ppm del antiincrustante.

4.3.2 Evaluación de inhibición de fosfato de calcio

Se evaluó la inhibición de fosfato de calcio con el polímero B5, mediante el método propuesto. La determinación de la concentración de fosfato se hizo por método espectrofotométrico. Para calcular el porcentaje de evaluación se utilizó el siguiente cálculo (**Ec. 29**):

$$(Ec. 29) \quad \% \text{ Inhibición} = \frac{[PO_4]_s - [PO_4]_{bf}}{[PO_4]_{bo} - [PO_4]_{bf}} \times 100$$

Donde $[PO_4]_s$ es la concentración de fosfato de la muestra de prueba, $[PO_4]_{bf}$ la concentración de fosfato del blanco final y $[PO_4]_{bo}$ la concentración de fosfato del blanco inicial.

De acuerdo a los resultados de la **figura 58**, el polímero B5 alcanzó una inhibición completa de fosfato de calcio en concentraciones de 30 ppm, a una dosis menor de antiincrustante la inhibición es parcial. Los grupos carboxílicos tienen una alta afinidad a los cationes de calcio, sin embargo, se ha observado que el ácido poliacrílico no es suficiente para lograr la inhibición completa de $Ca_3(PO_4)_2$ se obtiene 40 % de inhibición con 12 ppm, los grupos de AMPS y HPA son de importancia para aumentar las interacciones con los iones y los cristales (111).

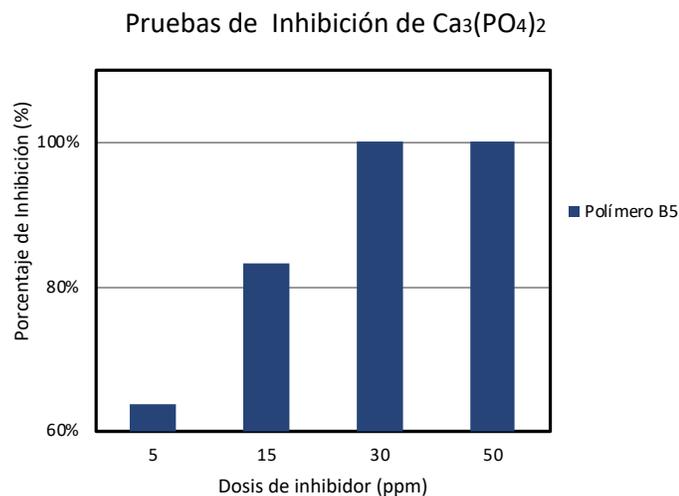


Figura 58. Grafica con Pruebas de inhibición de $Ca_3(PO_4)_2$ con el polímero B5.

4.5 Mecanismo de inhibición

En ambas sales el proceso de inhibición es similar. El catión común en CaCO_3 y CaSO_4 es el Ca^{2+} . Se ha reportado cómo los grupos carboxilos (-COOH) en las estructuras poliméricas tienen acción quelante de este ion en solución (112). Sin embargo, en el proceso de formación de complejos también participa el grupo sulfonato presente en el AMPS y el grupo éster del HPA (**Figura 59**) (113).

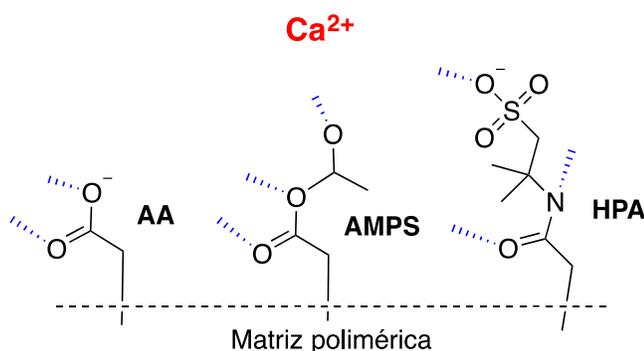


Figura 59. Grupos quelantes (aniónicos y neutros) de los monómeros del polímero AA-AMPS-HPA con el catión Ca^{2+} (114).

El polímero no solo actúa mediante el proceso de quelación, el cual se rige bajo un principio de estequiometría. Sin embargo, los grupos de la molécula especialmente, el grupo carboxílico del ácido acrílico actúan mediante repulsión espacial de los iones disueltos, disminuyendo la actividad del catión, reduciendo el grado de sobresaturación y suprimiendo en mayor o menor medida formación de núcleos. En adición, la suspensión también ocurre en los núcleos formados y cristalitos, impidiendo su crecimiento (112,115).

Es importante mencionar que los grupos éster y sulfonato, interaccionan con el medio mediante puentes de hidrógeno, evitando que las especies de terpolímero enlazadas principalmente por los grupos carboxílicos con el ion o los núcleos precipiten (**Figura 60**). Problema que ocurre a menudo con los inhibidores de fosfato, o cuando se emplean homopolímeros de ácido acrílico

como antiincrustantes (113,116). Así, los monómeros que acompañan al ácido acrílico aumentan la dispersibilidad y solubilidad del antiincrustante.

Las moléculas de copolímero no sólo interaccionan en el medio acuoso, sino también con los cristales de las sales, pueden cambiar el grado de enlace químico con la superficie, crecer simultáneamente en el interior del cristal y añadir fuerzas repulsivas en dentro del núcleo (117). Se ha reportado cómo el enlace de los antiincrustantes ocurre con los sitios activos del cristal, las cargas eléctricas, deformando la red cristalina y con esta la estructura y morfología (**Figura 55**) (118–120).

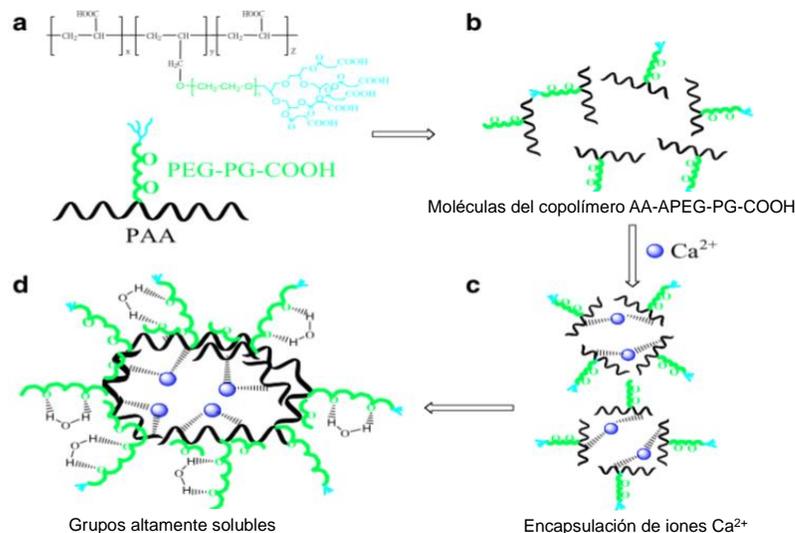


Figura 60. Formación de grupos solubles de copolímero de AA con sales de calcio (116).

Al cambiar la morfología se puede promover la formación de fases menos estables además se evita la formación de sólidos grandes (**figura 61**) (121). También, las cadenas adsorbidas tienen la capacidad de aumentar la tensión superficial entre el cristal y la solución supersaturada, reduciendo el grado de la nucleación (122).

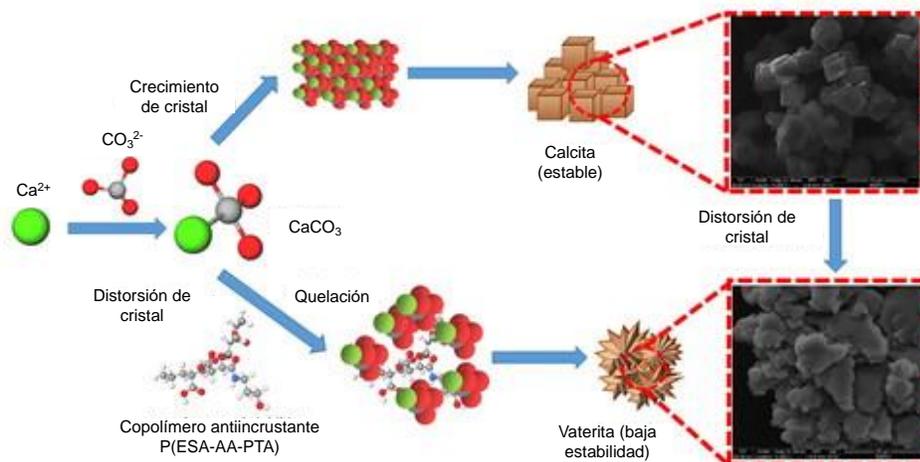


Figura 61. Esquema de modificación del cristal por parte de un polímero antiincrustante base acrilato (118).

Al Hamzah, ha reportado la importancia que tienen los grupos del copolímero en la distorsión de los cristales. Para que la eficiencia sea alta depende de dos parámetros principales: la selectividad de los grupos funcionales del antiincrustante por adsorberse en las caras activas y el grado de adsorción-desorción de las moléculas en la superficie. La incorporación de grupos funcionales menos hidrofílicos como el HPA impiden que el polímero se desorba tan rápidamente del cristal, lo cual se relaciona con el periodo de inducción del sólido. Es decir, con grupos como el HPA, el periodo de inducción de las incrustaciones aumenta, y el grado de inhibición es mayor (121).

Otro mecanismo que toma parte en la inhibición empleando copolímeros con grupos carboxílicos, es el mecanismo por multicapas. En la **Figura 62**, se apreció un diagrama, donde se observa que los cristales CaCO_3 y CaSO_4 después de haber adsorbido cadenas poliméricas en sus sitios activos, adquieren una carga parcial negativa lo que provoca la formación de una capa de cationes (Ca^{2+}), a la cuál procede una capa de cadenas poliméricas por el proceso de dispersión, explicado anteriormente. Pueden presentarse varias capas de polímero-cationes, donde las especies positivas estarán encapsuladas, mientras que los aniones

carbonato y sulfato se encuentran alejados por la repulsión electroestática (123,124).

De acuerdo con los resultados, el copolímero sintetizado tuvo un mejor desempeño en la inhibición de CaSO_4 que el CaCO_3 . Esto se adjudica a la masa molar de los materiales. Según diversas fuentes, la masa molar de copolímeros de ácido acrílico óptima para la inhibición de CaCO_3 , es alrededor de 1500 – 3000 Da (121). Zhou *et al.* indicaron que la masa molecular adecuada en el terpolímero MA-AA-AMPS es 5600 Da (80). Los materiales B1-5 tienen una masa aproximada de 19 kDa. Cuando la masa molar es muy grande, la movilidad de la cadena se reduce y se vuelve más rígida; en dicho caso se presentan fenómenos de impedimento estérico provocando la disminución de la actividad de los grupos carboxílicos y de los otros grupos funcionales. Por otro lado, la masa molecular no debe ser muy baja, pues la eficiencia está relacionada con la concentración de grupos funcionales, a medida que baja la masa molecular la densidad de estos grupos decrece, disminuyendo el efecto quelante y la dispersión.

El pH ejerce un efecto importante en la inhibición de las sales. En las pruebas de los materiales B1-5, el pH de las pruebas de sulfato se mantuvo en un rango de 3.90 – 4.33 mientras que las pruebas de la sal de carbonato 6.84 – 7.11. De acuerdo con la literatura ambas sales precipitan óptimamente bajo estas condiciones, por lo que no presentan como interferencia en las pruebas de inhibición. Sin embargo, se ha reportado que a pH superiores a 9, el porcentaje de inhibición disminuye considerablemente, principalmente por la predominancia de los aniones (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). En adición, a una elevada concentración de iones hidroxilo, estos alterarán la formación de la multicapa de adsorción, en el mecanismo presentado en la **Figura 60** (80,124).

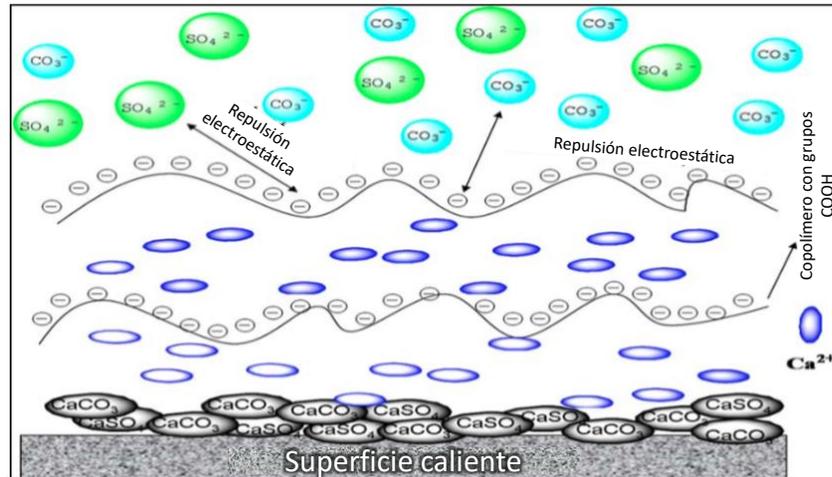


Figura 62. Mecanismo de inhibición por adsorción de multicapas, copolímero antiincrustante con grupos carboxílicos (124).

El polímero muestra una excelente inhibición de sulfato de calcio, al tener valores cercanos a 100 % aún con una dosis baja como 5 ppm. Sin embargo, la inhibición de carbonato de calcio ha mostrado resultados menores a lo esperado. Puede probar su eficiencia de inhibición con un polímero de menor masa molecular, mientras que la masa molecular teórica de estos materiales está alrededor de 20 kDa, puede tratarse de sintetizar materiales cercanos a 2 kDa. La evaluación en diferentes de condiciones de tiempo y temperatura también pueden ser experimentación complementaria útil para conocer los alcances del antiincrustante.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- El copolímero AA-AMPS-HPA fue sintetizado de manera exitosa mediante un mecanismo de polimerización controlada en un solo paso. Se llevó a cabo la polimerización RAFT utilizando un agente de transferencia de cadena apto para los monómeros en cuestión, soluble en agua y de bajo costo. El material, es un antiincrustante con variedad de grupo funcionales y amigable con el medio ambiente, pues no se utilizan grupos fosforados.
- Las condiciones óptimas de reacción se establecieron a un 40 % de concentración de monómeros, una concentración relativa de monómeros: RAFT:iniciador de 4000 : 24 : 0.6, el tiempo modifica principalmente el avance de reacción pero no se observan cambios importantes en su estructura o comportamiento.
- La caracterización del copolímero AA-AMPS-HPA abarcó un análisis fisicoquímico, análisis estructural y evaluación de propiedades térmicas. La estructura del material pudo estudiarse por análisis FTIR, RMN ¹H y RMN ¹³C donde se observó la presencia de los grupos funcionales de los monómeros en el producto de reacción. Por la técnica de resonancia también se calculó el grado de avance de la reacción (los cuales son superiores al 75 %) y el porcentaje de monómeros en la cadena, aproximadamente 50 – 60 % de ácido acrílico, 20 % de hidroxipropil acrilato y de un 10 a 30 % de AMPS dependiendo el tiempo de reacción.

- Las propiedades térmicas fueron evaluadas, y se observó mediante análisis ATG y DSC, que el copolímero es estable a las condiciones máximas esperadas para su uso como antiincrustante, alrededor de 100 °C. La temperatura de transición vítrea ocurre alrededor de 101 a 120 °C. Se observan dos fenómenos térmicos a más alta temperatura, la formación de anhídrido (segmentos de ácido acrílico) alrededor de 280 °C y degradación de sulfonato (segmentos de AMPS) entre 370 – 390 °C. Finalmente, la degradación ocurre alrededor de 500 °C.
- El material entra en la categoría de un DHBC (*double hydrophilic block copolymer*), debido a su estructura con diversidad de grupos funcionales que permite interactuar con iones, y moléculas de sal formadas; a la vez que interacciona con el medio para aumentar la estabilidad de los complejos y su propia solubilidad.
- El antiincrustante mostró una excelente inhibición de sulfato de calcio, superior a 95 % desde una dosis de 5 ppm; por otro lado, la inhibición de carbonato de calcio ronda el 30 %, lo que no lo convierte en un material apto para esto. La síntesis RAFT muestra ser una alternativa para el diseño y síntesis de compuestos antiincrustante de diversos grupos funcionales, siguiendo una metodología verde.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

1. Environmental Protection Agency U, program W. Water Efficiency Management Guide Mechanical Systems Mechanical Systems. 2017 [citado 2023 Nov 13]; Available from: www.epa.gov/watersense/commercial-buildings.
2. Fortune Business Insights. The global cooling towers market is projected to grow from \$3.94 billion in 2022 to \$5.29 billion by 2029, at a CAGR of 4.3% in forecast period, 2022-2029. <https://www.fortunebusinessinsights.com/cooling-towers-market-102747> [Internet]. 2021 [citado 2023 Nov 13]. Available from: <https://www.fortunebusinessinsights.com/cooling-towers-market-jmghkty102747>
3. Fortune Business Insights. Steam Boiler Market Industry competitive research explores major segmentation, historical and comprehensive research data. The global Steam Boiler Market has been segmented into North America, Europe, Asia Pacific, Latin America, and Middle East. at:- <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/steam-boiler-market-100251> [Internet]. 2022 [citado 2023 Nov 13]. Available from: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/steam-boiler-market-100251>
4. Rosa Nayeli Miranda. Calderas: clasificación, usos y mecanismos de calor. Puebla; 2018 Jul.
5. Barrera Puigdollers MC, Betoret Valls N, Castelló Gómez ML, Pérez Esteve E. Aspectos básicos relacionados con el funcionamiento de una caldera. 2018 [cited 2023 Nov 14]; Available from: <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/104064>
6. Yingxing. Caldera utilizada en la industria: rendimiento de la caldera de 10 industrias diferentes. [Internet]. 2022 [cited 2023 Nov 13]. Available from: <https://www.yxboiler-factory.com/es/boiler-used-in-industry/>
7. Jonathan Restrepo. Diseño operacional de una torre de enfriamiento adiabática de agua de tiro mecánico inducido contracorriente a escala de laboratorio. [Internet] [Tesis de grado]. [Bucaramanga]: Universidad Industrial de Santander; 2016 [citado 2023 Nov 13]. Available from: <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2011/142022.pdf>
8. Afshari F, Dehghanpour H. A Review Study On Cooling Towers; Types, Performance and Application. ALKU Journal of Science [Internet]. 2019 Mar 28 [cited 2023 Nov 13];(NSP2018):1–10. Available from: https://dergipark.org.tr/en/pub/alku/issue/41490/489143#article_cite

9. Glaciar Ingenieria S.A.S. ¿Cómo funciona una torre de enfriamiento? [Internet]. 2021 [cited 2023 Nov 13]. Available from: <https://glaciaringenieria.com.co/funciona-una-torre-enfriamiento/>
10. Matt Welsh. Chardon Labs . [cited 2023 Nov 13]. Top Cooling Tower Water Treatment Problems. Available from: <https://www.chardonlabs.com/resources/top-cooling-tower-water-treatment-problems/>
11. Nautilus Shipping. Nautilus Shipping. 2022 [cited 2023 Nov 13]. Boiler water treatment basics – Common issues and their modern solutions. Available from: <https://www.nautilusshipping.com/boiler-water-treatment>
12. Martínez Moya S, Boluda Botella N. Review of Techniques to Reduce and Prevent Carbonate Scale. *Prospecting in Water Treatment by Magnetism and Electromagnetism. Water (Basel)*. 2021 Aug 28;13(17):2365.
13. Tang C, Jørgensen Hedegaard M, Lopato L, Albrechtsen HJ. Softening of drinking water by the pellet reactor - Effects of influent water composition on calcium carbonate pellet characteristics. *Science of The Total Environment*. 2019 Feb;652:538–48.
14. Gabrielli C, Maurin G, Francy-Chausson H, Thery P, Tran TTM, Tlili M. Electrochemical water softening: principle and application. *Desalination [Internet]*. 2006 Nov [cited 2023 Nov 13];201(1–3):150–63. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406011611>
15. Enge J. Scale in water systems: its cause and effects. 2021.
16. Daphtary N. Chem Tech International. 2022. The danger of scale in water systems.
17. Abdalsamed I, Amar I, Sharif A, Ghnim M, Faroj A, Kawan J. Scale Corrosion of Metallic Materials in Water Systems-A Review. *Journal of Chemical Reviews*. 2022 Feb 19;4(1):67–80.
18. Al-Mutaz I, El-Aleem F, Al-Arifi A. Corrosion and Scale Formation Problems in Water Systems. In *Sharjah: The 2011 International Conference on Water, Energy, and the Environment*; 2011.
19. MacAdam J, Parsons SA. Calcium carbonate scale formation and control. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2004 Jun;3(2):159–69.
20. Hoang TA. Mechanisms of Scale Formation and Inhibition. In: *Mineral Scales and Deposits*. 2nd ed. Elsevier; 2015. p. 47–83.
21. De Yoreo JJ. Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Rev Mineral Geochem*. 2003 Jan 1;54(1):57–93.
22. Hohenberg PC, Halperin BI. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev Mod Phys*. 1977 Jul 1;49(3):435–79.
23. Mutaftschiev B. Nucleation Tehory. In: *Handbook of Crystal Growth, Part 1a*. Amsterdam: Elsevier; 1993. p. 187–248.

24. Davis KJ, Dove PM, De Yoreo JJ. The Role of Mg²⁺ as an Impurity in Calcite Growth. *Science* (1979). 2000 Nov 10;290(5494):1134–7.
25. Jafar Mazumder MA. A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. *Coatings*. 2020 Sep 28;10(10):928.
26. Sorbie KS, Laing N. How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale inhibitors Across a Wide Temperature Range. In: *All Days*. Aberdeen: SPE; 2004.
27. Zahid A. Scale Inhibition in Desalination Applications: An Overview. In *Denver*: NACE; 1996.
28. The editors of encyclopaedia britannica. Colloid. In: Petruzzello M, editor. *Britannica*. Britannica; 2023.
29. Jönsson B, Persello J, Li J, Cabane B. Equation of State of Colloidal Dispersions. *Langmuir*. 2011 Jun 7;27(11):6606–14.
30. Dow. Chelation chemistry General concepts of the chemistry of chelation. 2021. p. 1–12.
31. Imtiaz S, Tiki S, Kanwal A. Importance of sequestering agent in textile processing. *Pakistan Textile Journal*. 2009 Oct;58(10):44–5.
32. Volpe D. Assessment of Iron and Manganese Sequestration. *Environmental & Water Resources Engineering Masters Projects*. 2012 May;53:1–90.
33. Kulak AN, Iddon P, Li Y, Armes SP, Cölfen H, Paris O, *et al.* Continuous Structural Evolution of Calcium Carbonate Particles: A Unifying Model of Copolymer-Mediated Crystallization. *J Am Chem Soc*. 2007 Mar 1;129(12):3729–36.
34. Cooper KG, Hanlon LG, Smart GM, Talbot RE. The threshold scale inhibition phenomenon. *Desalination*. 1979 Oct;31(1–3):257–66.
35. Singh R. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*. 2nd ed. Colorado Springs: Elsevier; 2014.
36. Mpelwa M, Tang SF. State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Pet Sci*. 2019 Aug 18;16(4):830–49.
37. Popov K. A Comparative Study of Phosphonate and Phosphorus-Free antiscalant Efficiency by Static and Dynamic Methods. Do we have Reliable Tools for an Adequate Reagent Selection? *Recent Advances in Petrochemical Science*. 2017 Apr 28;1(2).
38. Shishir M. *Sequestering Agent*. 2014.
39. Guillen J. Redes metal-orgánicas a base de zirconio para la determinación y remoción de compuestos fosforados. [Degree]. [San Nicolás de los Garza]: Universidad Autónoma de Nuevo León; 2021.

40. Herschy RW, Herschy RW, Wolanski E, Andutta F, Delhez E, Fairbridge RW, *et al.* Eutrophication in Fresh Waters: An International Review. In 2012. p. 258–70.
41. Zahran M, Abd El-Mawgood W, Basuni M. Poly Acrylic Acid: Synthesis, aqueous Properties and their Applications as scale Inhibitor. KGK-Rubberpoint. 2016 Aug 7;69(7):53–8.
42. Basuni M, El-bendary M, Hassan W, Mohammedy M. Synthesis and Performance of Acrylic Acid Based Polymers As Scale Inhibitors for Industrial Water Applications. Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences . 2019 Nov;10(6):135–46.
43. Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El-Khalek DE. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO₃ calcareous deposits. Desalination. 2008 Sep;230(1–3):314–28.
44. Standish M. Rules of Three-Simplifying the Selection of Polymers. . In Nashville; 2015.
45. Li C, Zhang C, Zhang W. The inhibition effect mechanisms of four scale inhibitors on the formation and crystal growth of CaCO₃ in solution. Sci Rep. 2019 Sep 16;9(1):13366.
46. Ma W, Yang L, Wu Y, Zhang Y, Liu C, Ma J, *et al.* Synthesis, characterization and properties of a novel environmentally friendly ternary hydrophilic copolymer. RSC Adv. 2023 Apr 14;13(17):11685–96.
47. Bilgin S. Stabilization of polymer dispersions by using ionic monomers [Tesis]. [Leioa]: Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea; 2017.
48. Zhu W, Hu D, Li G, Zheng X. Inhibition Performance of Scale Inhibitors at Different Temperatures and Analysis of Inhibition Mechanism. 2018 Aug 17;
49. Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed. Staten Island: Wiley; 2004.
50. Matyjaszewski K, Müller A. Controlled and Living Polymerizations From Mechanisms to Applications. In: Müller AHE, Matyjaszewski K, editors. Controlled and Living Polymerizations. Weinheim: Wiley; 2009.
51. Rodrigues MR, Neumann MG. Photopolimerization: principles and methods. Polímeros. 2003 Dec;13(4):276–86.
52. Davis F. General procedures in chain-growth polymerizations. In: Harwood L, Moody C, editors. Polymer Chemistry. Oxford: Oxford University Press; 2004. p. 43–98.
53. Muller P. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY. Pure and Applied Chemistry. 1994;66(5):1077–184.
54. Mayo FR. Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals ¹. J Am Chem Soc. 1943 Dec 1;65(12):2324–9.

55. Fischer H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem Rev.* 2001 Dec 1;101(12):3581–610.
56. Lamontagne HR, Lessard BH. Nitroxide-Mediated Polymerization: A Versatile Tool for the Engineering of Next Generation Materials. *ACS Appl Polym Mater.* 2020 Dec 11;2(12):5327–44.
57. Perrier S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules.* 2017 Oct 10;50(19):7433–47.
58. Keddie DJ. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem Soc Rev.* 2014;43(2):496–505.
59. Baer W. Raft polymerization of poly(butyl acrylate) homopolymers and block copolymers: kinetics and pressure-sensitive adhesive characterization. [Degree of Master of Science]. [Wilmington]: University of North Carolina Wilmington; 2012.
60. Moad G, Rizzardo E. RAFT Polymerization. Moad G, Rizzardo E, editors. Wiley; 2021.
61. Hasson D, Shemer H, Sher A. State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors: A Review Article. *Ind Eng Chem Res.* 2011 Jun 15;50(12):7601–7.
62. Amjad Z, Zuhl R. The Use of Polymers to Improve Control of Calcium Carbonate Scaling in High Stressed Cooling Water Systems * — Part II. *The Analyst.* 2011;
63. Laamari R, Benzakour J, Berrekhis F, Abouelfida A, Derja A, Villemin D. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid. *Arabian Journal of Chemistry.* 2011 Jul;4(3):271–7.
64. Xu Y, Zhang B, Zhao L, Cui Y. Synthesis of polyaspartic acid/5-aminoorotic acid graft copolymer and evaluation of its scale inhibition and corrosion inhibition performance. *Desalination.* 2013 Feb;311:156–61.
65. Al-Hamzah AA, East CP, Doherty WOS, Fellows CM. Inhibition of homogenous formation of calcium carbonate by poly (acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality. *Desalination.* 2014 Apr 1;338(1):93–105.
66. Kavitha AL, Vasudevan T, Prabu HG. Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application. *Desalination.* 2011 Mar 1;268(1–3):38–45.
67. Amjad Z, Koutsoukos PG. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. *Desalination.* 2014 Feb 17;335(1):55–63.
68. Du K, Zhou Y, Dai L, Wang Y. Preparation and Properties of Polyether Scale Inhibitor Containing Fluorescent Groups. *Int J Polym Mater.* 2008 Jun 27;57(8):785–96.
69. Fu C, Zhou Y, Liu G, Huang J, Wu W, Sun W. Carboxylate-Ended Poly(ethylene glycol) Macromonomers and their Copolymers as Inhibitors for Calcium Phosphate and Calcium Sulfate. *Int J Polym Mater.* 2012 May;61(5):341–56.

70. Cao K, Huang J, Zhou Y, Liu G, Wang H, Yao Q, *et al.* A multicarboxyl antiscalant for calcium phosphate and calcium carbonate deposits in cooling water systems. *Desalination Water Treat.* 2014 Nov 10;52(37–39):7258–64.
71. Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Huang J, Liu G, Wang H, *et al.* Double-hydrophilic polyether antiscalant used as a crystal growth modifier of calcium scales in cooling-water systems. *J Appl Polym Sci.* 2014 Jan 15;131(2).
72. Dietzsch M, Barz M, Schüler T, Klassen S, Schreiber M, Susewind M, *et al.* PAA-PAMPS copolymers as an efficient tool to control CaCO₃ scale formation. *Langmuir.* 2013 Mar 5;29(9):3080–8.
73. Can HK, Üner G. Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors. *Desalination.* 2015 Jan 1;355:225–32.
74. Wang L, Zhu C, Liu H, Zhao W, Che Y, Zhang Q, *et al.* Evaluation of maleic acid-based copolymers containing polyoxyethylene ether as inhibitors for CaCO₃ scale. *J Appl Polym Sci.* 2019 May 15;136(19).
75. Bu Y, Zhou Y, Yao Q, Chen Y, Sun W, Wu W. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a non-phosphorus terpolymer AA-APEY-AMPS. *Desalination Water Treat.* 2016 Jan 26;57(5):1977–87.
76. Wang H, Zhou Y, Yao Q, Bu Y, Chen Y, Sun W. Study on Calcium Scales Inhibition Performance in the Presence of Double-Hydrophilic Copolymer. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.* 2015 Aug 3;64(4):205–13.
77. Ma X, Zhou Z, Mu Y, Huang Q. Synthesis and evaluation of a new polymeric scale inhibitor with multiple scale inhibition properties. *J Dispers Sci Technol.* 2023;
78. She C, Zhou Y, Hou J, Yao Q, Li N, Ma S, *et al.* Double-Hydrophilic Block Copolymer as an Environmentally Friendly Inhibitor for Calcium Sulfate Dehydrate (Gypsum) Scale in Cooling Water Systems. *Tenside Surfactants Detergents.* 2016 Jan 20;53(1):37–46.
79. Cui K, Li C, Yao B, Yang F, Sun G. Synthesis and evaluation of an environment-friendly terpolymer CaCO₃ scale inhibitor for oilfield produced water with better salt and temperature resistance. *J Appl Polym Sci.* 2020 Mar 15;137(11).
80. Zhou M, Gu Y, Yi R, Han H. Synthesis and property study of ter-copolymer P(MA-AMPS-HPA) scale inhibitor. *Journal of Polymer Research.* 2020 Oct 4;27(10):294.
81. Neufeld CHH, Marvel CS. The use of dialysis in polymer purification. *J Polym Sci A1.* 1966 Nov 10;4(11):2907–8.
82. Schuett T, Kimmig J, Zechel S, Schubert US. Automated Polymer Purification Using Dialysis. *Polymers (Basel).* 2020 Sep 15;12(9):2095.
83. OpenStax. Fluid Dynamics and Its Biological and Medical Applications. In: *College Physics [Internet]. UHOER; 2016 [cited 2023 Nov 22]. Available from: <https://pressbooks-dev.oer.hawaii.edu/collegephysics/>*

84. Schuett T, Anufriev I, Endres P, Stumpf S, Nischang I, Hoepfener S, *et al.* A user-guide for polymer purification using dialysis. *Polym Chem.* 2023;14(1):92–101.
85. Schuett T, Geitner R, Zechel S, Schubert US. Dialysis Diffusion Kinetics in Polymer Purification. *Macromolecules.* 2021 Oct 26;54(20):9410–7.
86. GIDOLQUIM. CRAI. 2016 [cited 2023 Nov 22]. Técnicas y Operaciones Avanzadas en el Laboratorio Químico (TALQ). Available from: <https://www.ub.edu/talq/es/node/286>
87. Zhang H. Introduction to Freeze-drying and Ice Templating. In: Introduction to Freeze-drying and Ice Templating. Wiley-VCH; 2018. p. 1–27.
88. Mawilai P, Chaloeichitratham N, Pornchaloempong P. Processing feasibility and qualities of freeze dried mango powder for SME scale. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 2019 Aug 1;301(1):012059.
89. Amjad Z, Zibrida J, Thomas-Wohlever J. Inhibition of Calcium Phosphate Precipitation by Polymer in the Presence of Iron (III). The Influence of Chelating Agent. . In: Amjad Z, editor. *Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies.* 1st ed. Brecksville: Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 15–29.
90. Shyla B, Mahadevaiah, Nagendrappa G. A simple spectrophotometric method for the determination of phosphate in soil, detergents, water, bone and food samples through the formation of phosphomolybdate complex followed by its reduction with thiourea. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2011 Jan;78(1):497–502.
91. Yadav LDS. *Organic Spectroscopy.* 1st ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2005.
92. Skoog D, Holler J, Crouch S. *Principios de análisis instrumental.* 7th ed. Cengage Learning Editores; 2018.
93. Bradley M. Thermo Fisher Scientific. [cited 2023 Nov 22]. FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR). Available from: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>
94. Silverstein R, Webster F, Kiemle D, Bryce D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 8th ed. Wiley; 2014.
95. Perrier S, Haddleton D. In Situ NMR Monitoring of Living Radical Polymerization. In: Puskas J, Long T, Storey F, editors. *In Situ Spectroscopy of Monomer and Polymer Synthesis.* 1st ed. New York: Springer New York; 2003. p. 125–46.
96. Izunobi JU, Higginbotham CL. Polymer Molecular Weight Analysis by ¹H NMR Spectroscopy. *J Chem Educ.* 2011 Aug 1;88(8):1098–104.

97. Saadatkhah N, Carillo Garcia A, Ackermann S, Leclerc P, Latifi M, Samih S, *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng.* 2020 Jan 5;98(1):34–43.
98. Ng HM, Saidi NM, Omar FS, Ramesh K, Ramesh S, Bashir S. Thermogravimetric Analysis of Polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* Wiley; 2018. p. 1–29.
99. PerkinElmer. *Characterization of Polymers Using TGA.* 2011.
100. Müller AJ, Michell RM. *DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY OF POLYMERS.* 2016.
101. Gonzalez-Alonso L. Transición vítrea y de la dinámica macromolecular en dispersiones sólidas amorfas del antibiótico cloranfenicol en ácido poliláctico. 2018 Jan;
102. Mano J. Propiedades Térmicas de los Polímeros en la Enseñanza de la Ciencia de Materiales e Ingeniería – Estudios DSC Sobre Poli-(Tereftalato de Etileno). *Journal of Materials Education.* 2003;25(4):155–70.
103. Sichina WJ. Measurement of Tg by DSC [Internet]. 2000. Available from: www.perkinelmer.com.
104. Humboldt. *Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry.* Munich: HUMBOLDT UNIVERSITA T ZU BERLIN; 2019.
105. Maurer JJ, Eustace DJ, Ratcliffet CT. *Thermal Characterization of Poly(acrylic acid).* Vol. 20, *Macromolecules.* 1987.
106. ASTM International. *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.* ASTM International; 2021.
107. Sichina W. *Measurement of Tg by DSC.* Norwalk; 2000.
108. Kabiri K, Lashani S, Zohuriaan-Mehr MJ, Kheirabadi M. Super alcohol-absorbent gels of sulfonic acid-contained poly(acrylic acid). *Journal of Polymer Research.* 2011 May;18(3):449–58.
109. Moharram MA, Khafagi MG. Thermal behavior of poly(acrylic acid)-poly(vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid)-metal-royl(vinyl pyrrolidone) complexes. *J Appl Polym Sci.* 2006 Nov 15;102(4):4049–57.
110. Huo JH, Peng ZG, Ye Z Bin, Feng Q, Zheng Y, Zhang J, *et al.* Preparation, characterization, and investigation of poly(AMPS/AM/SSS) on application performance of water-based drilling fluid. *J Appl Polym Sci.* 2018 Aug 5;135(29).
111. Chen Y, Zhou Y, Yao Q, Nan Q, Zhang M, Sun W. Performance on calcium scales inhibition in the presence of a novel double-hydrophilic block terpolymer. *Desalination Water Treat.* 2019;161:66–75.

112. Bu Y, Zhou Y, Yao Q, Chen Y, Sun W, Wu W. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a non-phosphorus terpolymer AA-APEY-AMPS. *Desalination Water Treat.* 2016 Jan 26;57(5):1977–87.
113. Yang L, Yang W, Xu B, Yin X, Chen Y, Liu Y, *et al.* Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. *Desalination.* 2017;416:166–74.
114. Gandolfi MG, Taddei P, Siboni F, Modena E, Ciapetti G, Prati C. Development of the foremost light-curable calcium-silicate MTA cement as root-end in oral surgery. Chemical-physical properties, bioactivity and biological behavior. *Dental Materials.* 2011 Jul;27(7).
115. Demadis KD, Katarachia SD. Metal-phosphonate chemistry: Synthesis, crystal structure of calcium-amino- TRIS-(methylene phosphonate) and inhibition of CaCO₃ crystal growth. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 2004 Mar;179(3):627–48.
116. Ling L, Zhou Y, Huang J, Yao Q, Liu G, Zhang P, *et al.* Carboxylate-terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems. *Desalination.* 2012 Oct 15;304:33–40.
117. Cui K, Li C, Yao B, Yang F, Sun G. Synthesis and evaluation of an environment-friendly terpolymer CaCO₃ scale inhibitor for oilfield produced water with better salt and temperature resistance. *J Appl Polym Sci.* 2020 Mar 15;137(11).
118. Ma X, Zhou Z, Mu Y, Huang Q. Synthesis and evaluation of a new polymeric scale inhibitor with multiple scale inhibition properties. *J Dispers Sci Technol.* 2023 Feb 27;
119. Li H, Hsieh MK, Chien SH, Monnell JD, Dzombak DA, Vidic RD. Control of mineral scale deposition in cooling systems using secondary-treated municipal wastewater. *Water Res.* 2011;45(2):748–60.
120. Tang Y, Yang W, Yin X, Liu Y, Yin P, Wang J. Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP. *Desalination.* 2008 Aug 15;228(1–3):55–60.
121. Al-Hamzah AA, East CP, Doherty WOS, Fellows CM. Inhibition of homogenous formation of calcium carbonate by poly (acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality. *Desalination.* 2014 Apr 1;338(1):93–105.
122. Yin X, Yang W, Tang Y, Liu Y, Wang J. The synergistic effect of orthophosphate and polymer on the precipitation of calcium carbonate. *Desalination.* 2010 May 31;255(1–3):143–7.
123. Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Wang H, Wu Z, Chen Y, *et al.* Preparation of a Multifunctional Terpolymer Inhibitor for CaCO₃ and BaSO₄ in Oil Fields. *Tenside Surface Detergents [Internet].* 2016 Mar 11 [cited 2024 Mar 1];53(2):148–56. Available from: <https://doi.org/10.3139/113.110420>
124. Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Huang J, Liu G, Wang H, *et al.* Double-hydrophilic polyether antiscalant used as a crystal growth modifier of calcium scales in cooling-water systems. *J Appl Polym Sci.* 2014 Jan 15;131(2).