

ESTUDIO DE LA RELACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA POLIACRILAMIDA Y SU ADSORCIÓN EN ARCILLAS

Ramses Meleán¹, Marvelis Ramírez², Manuel Mas¹

1) Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo, Los Teques 1070, Venezuela. Correo electrónico: ramsesmelean@gmail.com

2) Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Polímeros, Mérida 5101, Venezuela.

Recibido: Julio de 2018; Aceptado: Septiembre de 2018

RESUMEN

Con la finalidad de realizar cambios de permeabilidad en yacimientos petrolíferos para evitar la producción excesiva de agua, se determinaron algunas propiedades físico-químicas de una serie de poliacrilamidas en solución acuosa mediante las técnicas de dispersión de luz estática y dinámica. Por otro lado, se evaluó el efecto de dichas propiedades en la adsorción de macromolécula sobre la superficie de las arcillas en función del pH y la temperatura. Evaluando cómo afectan las propiedades del polímero la adsorción de la macromolécula sobre la superficie, encontrando que a medida que incrementa el pH mayor masa de poliacrilamida se adsorbe al sustrato debido a un aumento en el radio de giro e hidrodinámico del polímero por efecto de las repulsiones electrostáticas.

Palabras claves: Adsorción; poliacrilamidas aniónicas; arcilla.

ABSTRACT

In order to make permeability changes in oil fields to avoid excessive water production, some physical and chemical properties of a series of polyacrylamides in aqueous solution were determined by static and dynamic light scattering techniques. On the other hand, the effect of said properties on the adsorption of macromolecule on the surface of clays as a function of pH and temperature was evaluated. In the evaluation of how the properties of the polymer affect the adsorption of the macromolecule on the surface, it was found that as the pH increases the greater mass of polyacrylamide is adsorbed to the substrate due to an increase in the radius of gyration and hydrodynamic of the polymer due to the effect of electrostatic repulsions.

Key words: Adsorption; anionic polyacrylamides; clay.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la producción de crudo se ve afectada por la excesiva producción de agua asociada [1], por esta razón la industria petrolera se ha dedicado a realizar diferentes tipos de investigaciones con el fin de conseguir el mejor tratamiento para evitar este exceso; entre estas investigaciones se encuentran los sistemas gelificantes y los polímeros solubles en agua. Los sistemas gelificantes son materiales sellantes que se inyectan en el yacimiento para formar una barrera que impida el paso del agua que se encuentra en el yacimiento, minimizando la producción de agua y maximizando la de crudo [2]. Por otra parte, los polímeros solubles en agua son sistemas capaces de adsorberse en la roca de manera irreversible por medio de una monocapa sin que

presente agregaciones o formaciones de múltiples capas. No obstante, esta adsorción sirve de base para ayudar al entrampamiento mecánico del polímero en solución, el cual es la base para la reducción de la permeabilidad relativa al agua a través de la gelificación del mismo para soportar la presión del agua en el yacimiento [3–5].

Estos últimos años varios investigadores como *Zaitoun* [1], *Chiappa* [3], *Tekin* [6–8], *Deng* [9], han dedicado parte de sus estudios en comprender cómo se adsorbe un polímero sobre arcillas y los efectos que esto genera en la producción de crudo. Sin embargo, no se observa en sus publicaciones si esta adsorción se encuentra relacionada con las dimensiones que toma la macromolécula en solución, tomando en consideración que el polímero adsorbido no es un ovillo sino una cadena extendida que presenta una estructura de lazos, segmentos no adsorbidos, y trenes, grupos o segmentos de grupos adsorbidos sobre la superficie, así como los extremos libres de la cadena. Entre los polímeros estudiados para este fin se encuentran las poliacrilamidas debido a que son macromoléculas de bajo costo, soluble en agua e insoluble en crudo [10].

En las investigaciones realizadas por *Zaitoun* [1], se menciona que mientras mayor sea la concentración de sal en donde se disuelve la poliacrilamida parcialmente hidrolizada mayor será la cantidad de macromolécula adsorbida, debido al efecto de apantallamiento de carga negativa del polímero, el cual se comporta como un polímero no iónico. *Chiappa* [3], concordando con *Zaitoun*, estudió el efecto que tiene una sal en la adsorción de poliacrilamidas en solución, variando la superficie de adsorción y utilizando dos sales (una monovalente y otra divalente), encontrando que entre mayor sea la valencia de la sal mayor es la cantidad de poliacrilamida adsorbida, debido a que al haber una reducción del volumen hidrodinámico producido por el apantallamiento de carga del polímero, más cadenas de polímeros se adsorben sobre el sustrato, a mayor carga del catión mayor el apantallamiento. Por otro lado, *Deng* [9], realizó una investigación en donde varió el pH del medio, observando que a medida que incrementa el pH para una poliacrilamida parcialmente hidrolizada aniónica, menor es la adsorción del polímero en la arcilla estudiada debido a que al aumentar el volumen hidrodinámico por expansión de la cadena por la repulsión de carga esta ocupa más espacio en la superficie evitando la adsorción de otras cadenas y, finalmente, *Tekin* [6–8] estudió como afecta el aumento de la temperatura la adsorción de la macromolécula en arcillas, encontrando que a medida que esta aumenta, la cantidad de poliacrilamida adsorbida incrementa, por efecto del aumento del volumen hidrodinámico de las cadenas por la temperatura.

Con base en estas investigaciones, el presente estudio se centró en las dimensiones que adoptan las poliacrilamidas en solución y su capacidad de afectar su adsorción en arcillas de diferentes composiciones, así como conocer las condiciones en las que dicha adherencia se encuentra favorecida. Para el estudio de las dimensiones de la poliacrilamida en solución se

utilizaron técnicas como la dispersión de luz estática, dinámica y la electroforesis para, de esta manera, obtener las diferentes propiedades físico-químicas que el polímero puede adoptar en solución; entre esos parámetros se pueden nombrar, el peso molecular promedio en peso, la viscosidad intrínseca, el potencial zeta, el radio de giro y el radio hidrodinámico del polímero. A partir de estas propiedades, y utilizando otra técnica conocida como análisis de carbonos totales, se determinó la cantidad de polímero adherido a la arcilla en estático y se pudo conocer cómo se ve afectada la adsorción del polímero en el sustrato.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y condiciones experimentales. En esta investigación se utilizaron cuatro poliacrilamidas de bajo peso molecular y dos arcillas para la adsorción, las cuales se encuentran tabuladas en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Especificaciones de las poliacrilamidas empleadas.

Polímero	Peso molecular promedio en peso ($\overline{M_w}$). Reportados por el fabricante (g/mol)	Porcentaje de hidrólisis	Estado Físico
Poliacrilamida aniónica parcialmente hidrolizada A (POL. A)	$4 \cdot 10^5$	1,8	Sólido
Poliacrilamida aniónica parcialmente hidrolizada B (POL. B)	$5 \cdot 10^5$	5,7	Sólido
Poliacrilamida aniónica parcialmente hidrolizada C (POL. C)	$5 \cdot 10^5$	16,7	Líquido
Poliacrilamida aniónica parcialmente hidrolizada D (POL. D)	$5 \cdot 10^5$	24,1	Líquido

Tabla 2. Especificaciones de las arcillas empleadas.

Arcilla	Composición de la arcilla (%)
Arcilla A (ARC. A)	<ul style="list-style-type: none">• Montmorillonita 100%
Arcilla B (ARC. B)	<ul style="list-style-type: none">• Montmorillonita 75 %• Caolinita 19 %• Cuarzo 6 %

Las condiciones experimentales empleadas fueron un pH de 5,7, y 9 y temperaturas de 25 y 50°C, siendo esta ultima la temperatura máxima que alcanza el equipo. Se elige el parámetro de pH, ya que según el pozo esta condición variará y por tanto deberá ajustarse en la solución polimérica para obtener la mayor eficiencia posible en la adsorción del polímero. Las temperaturas seleccionadas tienen el propósito de determinar la tendencia que tiene el polímero al aumento de la

misma, con el fin de extrapolar dicha tendencia para trabajos referentes a su inyección en un yacimiento. Los reactivos y cantidades empleadas para la realización de los tampones se encuentran en la Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Reactivos utilizados para la realización de los tampones.

Reactivos	Fórmula	Pureza (%)	Casa comercial
Nitrato de Sodio	NaNO ₃	99	Baker Analyzed® Reagent
Azida de Sodio	N ₃ Na	100	Riedel-de Haën®
Hidróxido de Sodio	NaOH	99	Riedel-de Haën®
Ácido Acético	H ₄ C ₂ O ₂	99	Merk
Acetato de Sodio Trihidratado	H ₉ C ₂ O ₅ Na	99	Sigma-Aldrich
Fosfato de Sodio Monobásico	NaH ₂ PO ₄	100	Polysciences, inc
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	99	Riedel-de Haën®

Tabla 4. Tampones preparados.

	Reactivos						
	N ₃ Na	H ₄ C ₂ O ₂	H ₉ C ₂ O ₅ Na	NaH ₂ PO ₄	NaOH	H ₃ BO ₃	NaNO ₃
pH 5	0,20 g	0,34 mL	1,90 g				
pH 7	0,20 g			1,19 g	0,24 g		
pH 9	0,20 g				0,17 g	0,62 g	0,85 g

* N₃Na: empleado como bactericida

METODOLOGÍA DESARROLLADA

Determinación del radio de giro, radio hidrodinámico y peso molecular en peso por dispersión de luz. Para determinar el radio de giro, radio hidrodinámico y peso molecular en peso de la poliacrilamida se utilizó una concentración aproximada de 3.000 ppm de polímero en solución acuosa en el equilibrio por 24 horas. La dispersión de luz estática permitió determinar el radio de giro, peso molecular en peso y polidispersidad de las macromoléculas, mientras que la dispersión de luz dinámica determinó el radio hidrodinámico. La técnica de dispersión de luz estática y dinámica consistió en el uso de un equipo de cromatografía de exclusión por tamaño, marca *Agilent Technologies* acoplado a un dispersor de luz estático y dinámico, un viscosímetro y un detector de índice de refracción, marca *Wyatt Technologies*.

Determinación de la capa adsorbida por análisis de carbono total (TOC). Para determinar

la cantidad de carbono que poseen las arcillas por TOC se procedió a realizar una solución de 3.000 ppm de arcilla, se colocó en agitación durante 24 horas para garantizar la saturación del sistema, finalmente pasado el tiempo se centrifugó a 2.000 rpm, se filtró y secó la muestra a 50°C para su posterior análisis. En el caso de los polímeros en las arcillas se preparó una mezcla de 1.000 ppm de poliacrilamida con 3.000 ppm de arcilla, se agitó por 24 horas para garantizar que toda la superficie de la arcilla se saturara de polímero, al finalizar el tiempo se centrifugó a 2000 rpm, se filtró y secó a 50°C para su posterior análisis.

El equipo utilizado para realizar el análisis de carbonos totales fue un “CS600” comercializado por *LECO Corporation*, el cual realizó una calcinación de la muestra, liberando todo el carbono adherido a la superficie, el cual reacciona con el oxígeno del medio para luego ser registrado por un detector de infrarrojo, para ello se pesaron 0,15 g de la muestra los cuales se calentaron a 3.000°C.

Determinación del potencial zeta (ζ). Para determinar el potencial zeta (ζ) de los polímeros y arcillas utilizados en esta experiencia, se utilizó una concentración aproximada de 500 ppm para los polímeros y de 1.000 ppm para las arcillas. Para medir dicha propiedad se empleó un equipo conocido como “*Zeta Sizer Nano*” fabricado y comercializado por *Malvern Instruments*, que proporciona el potencial zeta (ζ) estimado a partir de la movilidad electroforética, aplicando la ecuación de *Henry*.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Para determinar la relación que existe entre las propiedades físico-químicas de una poliacrilamida aniónica en solución con su adsorción sobre arcillas, se realizaron una serie de ensayos los cuales ayudaron a determinar las características que poseen los polímeros en solución.

Caracterización de las poliacrilamidas por dispersión de luz estática y dinámica. En este punto se expondrán todas las propiedades determinadas por dispersión de luz estática y dinámica, entre las que se pueden mencionar la variación del índice de refracción en función de la concentración (dn/dc), el radio de giro (R_g), el peso molecular promedio en peso ($\overline{M_w}$), la polidispersidad (D) y el radio hidrodinámico (R_{hDLS}).

En la Tabla 5 se puede observar que el dn/dc de las poliacrilamidas en solución se ve afectado por las condiciones del medio donde se encuentra, ya que al incrementar el pH y en función del porcentaje de hidrólisis del polímero se puede observar una disminución en el dn/dc [11], debido a que las interacciones entre el polímero y el disolvente aumentan por la expansión de la cadena, a medida que se incrementa la repulsión entre las cargas del polímero.

Tabla 5. Valores de las propiedades de los polímeros en solución por dispersión de luz a 25 y 50°C.

<i>Propiedades de los polímeros en solución por dispersión de luz</i>												
<i>Temp. (°C)</i>	25											
<i>Polímero</i>	<i>POL. A</i>			<i>POL. B</i>			<i>POL. C</i>			<i>POL. D</i>		
<i>Propiedad</i>	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
<i>dn/dc</i> (mL/g) ($\pm 0,002$)	0,181	0,173	0,175	0,152	0,173	0,167	0,169	0,157	0,154	0,160	0,153	0,152
<i>R_g</i> (nm) ($\pm 0,1$)	42,1	45,3	57,6	49,7	67,6	62,3	65,6	87,8	90,8	71,8	97,7	104,2
<i>Mw</i> ($\times 10^5$) (g/mol) ($\pm 0,1$)	3,8	3,9	3,9	5,4	5,0	5,3	4,8	5,3	4,9	5,1	5,5	5,1
<i>D</i> ($\pm 0,1$)	1,5	1,5	1,5	1,7	2,0	2,0	1,8	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0
<i>R_h "DLS"</i> (nm) ($\pm 0,1$)	24,5	23,8	24,1	34,3	28,5	32,0	32,9	29,8	35,0	30,2	32,5	39,2
<i>Temp. (°C)</i>	50											
<i>Polímero</i>	<i>POL. A</i>			<i>POL. B</i>			<i>POL. C</i>			<i>POL. D</i>		
<i>Propiedad</i>	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
<i>dn/dc</i> (mL/g) ($\pm 0,002$)	0,182	0,170	0,167	0,167	0,170	0,163	0,157	0,156	0,154	0,157	0,152	0,149
<i>R_g</i> (nm) ($\pm 0,1$)	45,7	48,0	49,6	57,9	67,2	67,6	71,2	93,8	91,2	78,4	96,6	101,5
<i>Mw</i> ($\times 10^5$) (g/mol) ($\pm 0,1$)	3,7	4,0	4,1	5,4	5,2	5,4	5,7	5,8	5,7	5,6	5,7	6,6
<i>D</i> ($\pm 0,1$)	1,6	1,6	1,5	2,0	2,1	1,9	2,0	1,9	1,9	2,0	1,9	2,0
<i>R_h "DLS"</i> (nm) ($\pm 0,1$)	31,1	31,0	35,4	35,7	36,5	38,2	38,7	55,2	45,3	40,5	42,2	49,1

Al comparar en conjunto los resultados de la Tabla 5 se observa que existe una buena relación entre los valores de *R_g* y el *Mw*, ya que cuando los primeros valores de *R_g* aumentan, debido a una expansión de la cadena, hay una mayor interacción con el solvente, lo que se traduce en un incremento del *Mw* del polímero, interpretándose como una molécula más grande que corresponde a un polímero de mayor peso molecular.

Los resultados obtenidos al aumentar la temperatura indican un aumento del volumen hidrodinámico del polímero debido a la existencia de conformaciones que a baja temperatura no son termodinámicamente permitidas por expansión de la cadena. Cabe destacar que la adición de NaNO₃ no afectó el valor del *Mw* en las poliacrilamidas, independientemente de su hidrólisis.

Seguidamente en la Tabla 5 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la polidispersidad (*D*) de las poliacrilamidas analizadas en función del pH y la temperatura. La *D* de un polímero en solución representa una distribución de pesos moleculares característicos de cada polímero y su síntesis, además de indicar que es una medida del grado de dispersión del tamaño de

las cadenas que conforman las poliacrilamidas utilizadas, mientras mayor sea el valor para D , mayor será la diferencia entre el peso molecular promedio en peso ($\overline{M_w}$) y el peso molecular promedio en número ($\overline{M_n}$) [12].

Los resultados muestran que si bien hay una alta D de las poliacrilamidas, la misma aumenta con el pH y la temperatura mientras incrementa el porcentaje de hidrólisis, hasta alcanzar un R_g semejante en aquellas que tienen un alto grado de hidrólisis. Esto puede indicar que no todas las cadenas de las poliacrilamidas presentan el mismo porcentaje de hidrólisis en forma homogénea.

La Tabla 5 también muestra los valores de R_h "DLS". No obstante las variaciones puntuales en ciertos datos, indica que para las poliacrilamidas con diferentes grados de hidrólisis presentan una estructura similar la cual es de un ovillo al azar, cuyo volumen hidrodinámico incrementa con el pH a medida que aumenta el grado de hidrólisis.

En relación a los valores de R_g y R_h "DLS" cuando asciende la temperatura (Tabla 4), la movilidad de las partículas aumenta, permitiendo que las moléculas se expandan, lo que se traduce en un incremento en los radios.

En la Tabla 6 se presentan los valores de ρ reportados para todos los polímeros en solución, siendo ρ el parámetro que dictamina la estructura del polímero en solución definido por R_g/R_h DLS. Como se puede observar el valor de un polímero tipo ovillo monodisperso es de 1,6 en un disolvente θ , mientras que para un buen disolvente es de 1,8. En el caso de haber polidispersidad los valores varían de 1,8 a 2,1 bajo las mismas condiciones del monodisperso.

Tabla 6. Valores teóricos de ρ para un polímero con una geometría tipo ovillo al azar [13].

Estructura	ρ
Ovillo al azar lineal (Monodisperso) (Geoide)	
Condiciones de disolvente θ	1,5
Condiciones de buen disolvente	1,8
Ovillo al azar lineal (Polidisperso) (Geoide)	
Condiciones de disolvente θ	1,7
Condiciones de buen disolvente	2,1

Al comparar el R_g con el $R_{h\ DLS}$ de todas las poliacrilamidas se pueden obtener los valores de ρ (Tabla 6), los cuales muestran el comportamiento de las macromoléculas en solución indicando que el polímero se comporta como un ovillo al azar (Geoide) polidisperso en solución en un buen disolvente, ya que todos los valores se encuentran en el intervalo de 2,5 y 1,5 al compararlos con los de la Tabla 6.

Los valores de la Tabla 7 presentan en general un comportamiento similar al mostrado por d_n/dc , R_g y M_w para los polímeros de bajo peso molecular. No obstante, el comportamiento de POL. A muestra una tendencia hacia una mayor monodispersión a 50°C, lo que indica un comportamiento diferente a los valores mostrado por polidispersidad (ver Tabla 5), indicando una menor variación en el M_w y el M_n . Los análisis para el POL. A parecen indicar que las cadenas más grandes se deformaron y expandieron más que las cadenas más cortas, lo que no es válido tanto termodinámicamente como en comparación con los demás resultados obtenidos. Los resultados no muestran un efecto de apantallamiento de NaNO₃ en los polímeros.

Tabla 7. Valores de la geometría del polímero en solución ($\rho'' LS''$) a 25 y 50°C.

Geometría de los polímeros en solución													
Temp. (°C)	25												
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D			
Propiedad	pH												
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	
$\rho'' LS''$ ($\pm 0,1$)	1,7	2,0	2,4	1,5	2,4	1,9	2,0	2,9	2,6	2,4	3,0	2,7	
Temp. (°C)	50												
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D			
Propiedad	pH												
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	
$\rho'' LS''$ ($\pm 0,1$)	1,5	1,5	1,4	1,6	1,8	1,8	1,8	1,7	2,0	1,9	2,3	2,1	

Por lo tanto, es importante realizar un análisis en conjunto de los resultados para determinar su comportamiento en solución, ya que de realizarse en forma individual cada resultado puede llevar a conclusiones opuestas, que a su vez afecten el análisis de resultados posteriores de adsorción.

Caracterización de las poliacrilamidas por dispersión de luz estática y dinámica acoplada

a la viscosimetría. En este punto se expondrán todas las propiedades determinadas por dispersión de luz estática y dinámica acoplada a la viscosimetría, entre las que se pueden mencionar la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, las constantes de *Mark–Houwink–Sakurada* (K y a) y el radio hidrodinámico viscosímétrico (R_h _{visc}), entre otros.

En la Tabla 8 se observa que a medida que aumenta el pH, la viscosidad intrínseca aumenta por el hecho de que las repulsiones electrostáticas en la solución incrementan, provocando restricciones en la movilidad de la molécula, que a su vez aumentan la viscosidad de la solución. Como se puede notar en la Tabla 7 que a 25°C, el polímero con menor hidrólisis (POL. A), incrementa su viscosidad a medida que el pH asciende, caso contrario a las tres poliacrilamidas restantes, en donde la sal a pH 9 neutraliza la repulsión de las cargas, disminuyendo la viscosidad de las soluciones.

Cuando se aumentó la temperatura a 50°C, se observó un incremento en la viscosidad intrínseca de la solución a medida que aumentaba el pH, esto se debe a que las moléculas del polímero logran interaccionar más con el disolvente por el hecho de expandirse, generando una mayor cantidad de cargas expuestas en solución.

Al obtener la viscosidad intrínseca de las soluciones de poliacrilamida y, por medio de las ecuaciones 1 [14, 15] y 2 [16], se obtienen los radios hidrodinámicos por viscosimetría de dichos polímeros, los cuales fueron tabulados en la Tabla 7, en donde se observa la misma tendencia mostrada para la viscosidad intrínseca, ya que a 25°C el radio hidrodinámico viscosímétrico del POL. A presenta un incremento en las repulsiones electrostáticas en solución debido a un aumento del pH.

Para las poliacrilamidas de mayor hidrólisis se observa que su radio hidrodinámico aumenta junto con el pH en un intervalo entre 5 y 7. Esto se debe a que las cadenas se expanden en solución por efecto de las repulsiones electrostáticas como se mencionó para la poliacrilamida anterior, destacando que para el tampones a pH 9, las cargas que posee el polímero pueden ser apantalladas por la sal de nitrato de sodio a medida que la concentración del polímero disminuye para determinar su viscosidad intrínseca.

$$V_h = \frac{[\eta] \cdot \overline{M_w}}{2,5 N_A} \quad (1)$$

donde, V_h es el volumen hidrodinámico, $[\eta]$ la viscosidad intrínseca, M_w el peso molecular en peso y N_A el número de Avogadro

$$R_{h \text{ VISC}} = \left(\frac{3V_h}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

donde $R_{h \text{ VISC}}$ es el radio hidrodinámico viscosimétrico.

Tabla 8. Valores de las propiedades de los polímeros por viscosimetría a 25 y 50°C.

<i>Propiedades de los polímeros en solución por viscosimetría</i>												
Temp. (°C)	25											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Propiedad	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
$[\eta]$ (mL/g) ($\pm 0,1$)	59,2	78,1	86,6	51,4	155,2	129,5	177,8	302,1	187,4	259,4	399,5	225,5
R_h "VISC" (nm) ($\pm 0,1$)	16,7	18,4	19,4	18,6	27,4	26,2	28,0	35,6	28,6	32,4	40,4	31,1
K ($\times 10^{-2}$) (mL/g) ($\pm 0,1$)	0,43	1,0	0,29	1,7	5,2	9,4	4,9	28	19	8,7	15	48
a ($\pm 0,1$)	0,7	0,7	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4
Temp. (°C)	50											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Propiedad	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
$[\eta]$ (mL/g) ($\pm 0,1$)	62,7	89,1	160,4	74,7	143,3	251,9	125,6	203,0	390,5	238,1	243,1	513,3
R_h "VISC" (nm) ($\pm 0,1$)	16,9	19,6	23,5	22,3	27,6	32,6	26,9	31,7	39,1	33,1	33,2	45,7
K ($\times 10^{-2}$) (mL/g) ($\pm 0,1$)	4,6	8,2	0,30	13	82	3,2	36	3,9	6,9	12	3,8	14
a ($\pm 0,1$)	0,6	0,5	0,8	0,5	0,7	0,7	0,4	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6

Cuando se incrementa la temperatura a 50°C se observa que todos los polímeros muestran una tendencia a incrementar su radio hidrodinámico con el pH, debido a la existencia de conformaciones que a baja temperatura no son termodinámicamente permitidas por expansión de la cadena, generando repulsión de cargas obligando a la cadena a expandirse, ya que los polímeros son solubles en agua, y deben disminuir su radio al aumentar la temperatura por la disminución de la

viscosidad.

Al comparar los valores de $R_{h\ DLS}$ obtenidos por dispersión de luz, con los de $R_{h\ VISC}$ obtenidos por viscosimetría, se puede notar que presentan un comportamiento similar, no obstante los valores obtenidos por viscosimetría muestran un mayor valor numérico, debido a que las técnicas empleadas son diferentes y utilizan métodos diferentes de cálculo, por lo que se debe comparar la tendencia obtenida más no los valores obtenidos.

Por otra parte, utilizando los valores de \overline{Mw} y de la $[\eta]$ que tiene un polímero en solución, se pueden obtener las constantes de *Mark–Houwink–Sakurada*, constantes que se ajustan a la ecuación 4 [16].

$$[\eta] = K \overline{Mw}^a \quad (4)$$

donde K y a son las constantes de *Mark–Houwink–Sakurada*.

Las constantes fueron determinadas indirectamente por medio de una gráfica de $\log[\eta]$ vs $\log \overline{Mw}$, la cual es calculada por medio del equipo para cada Mw obtenido por la columna de GPC el cual tiene asociado una $[\eta]$, en donde el valor de la constante K se encuentra por medio de la extrapolación de la recta al eje de las ordenadas, y la constante a por medio del cálculo de la pendiente de la recta; ambas constantes dependerán de la naturaleza del polímero, del disolvente y la temperatura del sistema, indicando de esta manera la relación existente entre la macromolécula y el solvente en solución.

La constante K posee unidades de mL/g, las cuales indican las interacciones mínimas del polímero con el disolvente y la constante a , representa las posibles conformaciones que tiene la poliacrilamida en el medio que se encuentra, además de describir si la macromolécula se encuentra en un buen o mal disolvente. En la Tabla 9 se muestran los valores teóricos que definen la conformación y el medio en donde se encuentra la macromolécula en solución [14–16].

Las constantes K y a deben ser calculadas cuando el polímero se encuentra en su estado natural, es decir, sin cargas aparentes en solución, esto con la finalidad de mantener la viscosidad de la solución y poder obtener el peso molecular real de la poliacrilamida. Como en el proyecto no se trabajó bajo las condiciones óptimas para calcular dichas constantes los resultados obtenidos deben ser tomados con sumo cuidado, debido a que no se obtuvieron cuando las cargas del polímero estaban completamente apantalladas.

Tabla 9. Interpretación teórica del exponente a de *Mark–Houwink–Sakurada* [14–16].

<i>Conformación del polímero en solución</i>	a	<i>Tipo de disolvente</i>
Esfera	0,0	Mal disolvente
Lineal flexible (Elipsoide)	0,1–0,5	
Lineal flexible (Elipsoide)	0,5	Disolvente θ
Ovillo al azar	0,5–0,8	
Lineal semi–flexible (Elipsoide)	0,8–1,0	Buen disolvente
Ovillos rígidos	1,0	
Barras rígidas	2,0	

En la Tabla 8 se observan los valores de K y a obtenidos para las poliacrilamidas los cuales expresan la conformación que adoptan en solución.

Sin embargo, aunque el método utilizado para calcular las constantes no fue el más apropiado, se puede observar al comparar los resultados de la constante a con los valores teóricos, que estos se encuentran dentro del intervalo perteneciente a la conformación del ovillo al azar, lo que confirma lo expuesto en la Tabla 7.

Determinación del potencial zeta de las poliacrilamidas y arcillas. El potencial zeta (ζ) de una solución polimérica se puede asumir como la carga superficial que posee la macromolécula en el solvente donde se encuentra. El potencial zeta fue calculado por medio de la movilidad electroforética que poseen las cadenas en solución utilizando la ecuación 5 [17]

$$\mu = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(ka) \quad (5)$$

donde, μ es la movilidad electroforética, ϵ es la constante dieléctrica del disolvente, ζ es el potencial zeta de la solución, η es la viscosidad del disolvente y $f(ka)$ es el factor numérico correctivo de *Henry*.

En la Tabla 10 se puede observar que a medida que incrementa el pH el potencial zeta aumenta, lo que quiere decir que el ovillo al desenredarse por efecto del pH, genera una mayor manifestación de la carga superficial en la solución y esta al encontrarse expuesta a un campo eléctrico produce un incremento en su movilidad electroforética, transformándose a su vez en un aumento del potencial zeta, además de confirmar que los valores de porcentaje de hidrólisis reportados en la Tabla 1 son confiables.

No obstante la variabilidad de algunos datos, al incrementar la temperatura a 50°C se observa un incremento del potencial zeta junto con el pH, esto se debe a que al aumentar la temperatura las moléculas comienzan a expandirse dando como consecuencia un aumento en su tamaño, que se transforma en un incremento del potencial zeta debido a que las repulsiones electrostáticas aumentan y por ende, las cargas superficiales del polímero incrementan, confirmando que el polímero sufre una pequeña hidrólisis la cual es capaz de aumentar su carga y tamaño en solución.

Tabla 10. Valores del potencial zeta (ζ) de las poliacrilamidas de bajo peso molecular a 25 y 50°C.

Potencial zeta de los polímero en solución													
Temp. (°C)	25												
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D			
Propiedad	pH												
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	
ζ (mV) ($\pm 0,1$)	-2,9	-14,3	-14,5	-13,2	-13,4	-18,6	-21,9	-19,1	-22,4	-50,9	-17,3	-18,3	
Temp. (°C)	50												
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D			
Propiedad	pH												
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	
ζ (mV) ($\pm 0,1$)	-4,8	-11,7	-15,6	-15,4	-10,1	-15,7	-17,4	-19,9	-22,3	-8,7	-16,4	-19,3	

Tabla 11. Valores de potencial zeta (ζ) de las arcillas a 25 y 50°C.

Potencial zeta de los polímero en solución						
Temp. (°C)	25					
Arcilla	ARC. A			ARC. B		
Propiedad	pH					
	5	7	9	5	7	9
ζ (mV) ($\pm 0,1$)	-39,3	-48,9	-42,2	-30,2	-44,6	-38,1
Temp. (°C)	50					
Arcilla	ARC. A			ARC. B		
Propiedad	pH					
	5	7	9	5	7	9
ζ (mV) ($\pm 0,1$)	-33,5	-40,8	-35,9	-25,8	-39,4	-31,4

En la Tabla 11 se presentan los resultados del potencial zeta obtenidos para la ARC. A y

ARC. B a las condiciones trabajadas. En donde se observa que aunque las variaciones del potencial son similares, estas presentan una superficie cargada negativamente, por lo que su capacidad de hinchamiento y dispersión no se ve afectada mayormente por el pH. Sin embargo, cuando en el medio se encuentran pequeñas partículas de sal (NaNO_3 tampón pH 9) las cargas superficiales de las arcillas comienzan a ser apantalladas por lo que se genera una disminución en su potencial zeta.

Al incrementar la temperatura a 50°C se observa que la carga superficial de las arcillas disminuye en comparación con los resultados obtenidos a 25°C, esto se debe a que la temperatura puede estar afectando las interacciones del solvente con la arcilla. Cabe destacar, que la similitud observada en los valores de potencial zeta para la ARC. A y la ARC. B, se debe a que la ARC. A se encuentra compuesta por un 100% de montmorillonita y la ARC. B por un 75 %, lo cual dicta la carga que posee dicha arcilla en solución.

Adsorción de poliacrilamida en arcilla. Luego de realizar un análisis detallado de las propiedades que posee una poliacrilamida y arcilla en solución, se procedió a estudiar la adherencia de dichos polímeros sobre el sustrato mencionado anteriormente, utilizando la técnica de carbonos totales, dividiendo este estudio en tres casos los cuales aportaron los resultados necesarios para visualizar la adsorción de un polímero en solución.

Análisis de las poliacrilamidas. Se le realizó el TOC a las poliacrilamidas sólidas con el fin de conocer el porcentaje de carbono que estas poseían para luego, con este dato (Tabla 12), poder calcular la masa de polímero adsorbido para las distintas arcillas. Al calcinarse los polímeros se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 12. Valores de TOC para poliacrilamidas sólidas.

TOC de los polímeros secos				
Polímero	POL. A	POL. B	POL. C	POL. D
Propiedad				
% C_{A-P} ($\pm 0,1$)	32,0	29,8	31,8	32,2

Análisis de las arcillas. El análisis de TOC realizado a las arcillas se hizo con el fin de observar si estas eran capaces de desprender algún tipo de impureza la cual pudiese afectar los cálculos para el porcentaje de polímero adsorbido. Para ello se realizó una calcinación de las arcillas sólidas y otra de las arcillas en solución encontrándose los resultados mostrados en la Tabla 13, los cuales muestran que en la calcinación de ambas arcillas se obtuvo el desprendimiento de algún tipo de impureza compuesta de carbono tanto orgánico como inorgánico.

Tabla 13. Valores de TOC para arcillas secas y en solución a 25 y 50°C

		TOC de las arcillas					
Arc.	Seca	Solución					
		% C _{AS}					
		Temp. 25°C			Temp. 50°C		
% C _A	pH						
	5	7	9	5	7	9	
ARC. A ($\pm 0,1$)	0,6	0,6	1,1	0,1	1,1	0,8	0,1
ARC. B ($\pm 0,1$)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2

Análisis de la adsorción de poliacrilamidas en solución sobre arcillas. Posteriormente, se procedió a realizar la adsorción de las poliacrilamidas en los sustratos mencionados, dividiendo este análisis en dos partes: uno referente a la ARC. A y otro a la ARC. B.

Resultados de la adsorción de las poliacrilamidas en la Arcilla A. En la Tabla 14 se observan los datos del porcentaje de carbono adsorbido referentes a las impurezas y al polímero adherido a la ARC. A, a partir de estos datos y los tabulados en la Tabla 13 se determinó el porcentaje y masa de cada poliacrilamida adsorbida a la arcilla, utilizando la ecuación 6.

$$\% C_P = \% C_{A-P} - \% C_A \quad (6)$$

en donde $\% C_A$ es el porcentaje de carbonos (impurezas) provenientes de la arcilla, $\% C_{A-P}$ es el porcentaje de polímero e impurezas adsorbidos en la arcilla y $\% C_P$ es el porcentaje de polímero adherido a la arcilla.

A partir de los datos obtenidos de la ecuación 6 y utilizando la ecuación 7, se pudo calcular la masa de poliacrilamida adsorbida sobre la arcilla, ya que se asume que el porcentaje de carbono es el porcentaje de polímero y de esta forma se obtiene la masa de polímero adsorbido a la arcilla (ver Tabla 14).

$$M_{PA} = \frac{1.000mg \cdot \% C_P}{\% C_{PS}} \quad (7)$$

en donde, M_{PA} es la masa de polímero adsorbido en la arcilla para 1 g de muestra y $\% C_{PS}$ es el porcentaje de carbono experimental proveniente del polímero sólido.

En la Tabla 14 se observan los valores de polímero adsorbido en ARC. A, a 25°C, donde se

puede notar que a medida que aumenta el pH de la solución, el porcentaje y masa de polímero adsorbido incrementa, lo que contradice lo expuesto por *Deng y col.* (2006)[9], en donde exponen que la cantidad de poliacrilamida adsorbida disminuye al incrementar el pH. Esta contradicción se debe a que cuando la arcilla y el polímero se encuentran a pH ácido (pH 5) las cargas negativas que poseen ambos sustratos son neutralizadas, lo que genera que en la arcilla exista una menor cantidad de sitios activos o puntos de anclaje en donde el polímero pueda adsorberse, produciendo una menor adsorción a pH ácidos. Además, de considerarse que cuando una cadena logra adherirse a la arcilla esta comienza a repeler por repulsión de cargas a otras cadenas, evitando de esta manera su adsorción y disminuyendo así los puntos de anclaje libres.

Tabla 14. Valores de masa adsorbida de poliacrilamidas en ARC. A, a 25 y 50°C.

<i>Adsorción de los Polímeros en la Arcilla A (Montmorillonita)</i>												
Temp. (°C)	25											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Masa Adsorbida	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
M_{PA} (mg/g) ($\pm 0,1$)	219,0	297,2	337,2	148,2	295,3	246,0	47,4	188,7	212,6	38,7	144,1	187,0
Temp. (°C)	50											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Masa Adsorbida	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
M_{PA} (mg/g) ($\pm 0,1$)	211,6	279,6	428,5	173,2	258,3	287,2	59,1	158,1	240,6	31,7	46,8	229,2

Por otra parte, cuando el pH va aumentando, los puntos de anclaje en la arcilla comienzan a desneutralizarse al igual que las cargas negativas que posee la poliacrilamida, por lo que comienzan a existir en el medio una competencia entre las repulsiones electrostáticas y la adherencia del polímero al sustrato, por lo que se puede ver reflejado en la Tabla 13, es decir, aunque hayan mayores sitios de anclaje expuestos por la arcilla las repulsiones electrostáticas evitan que una mayor cantidad de polímero pueda absorberse.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que una cadena expandida muestra más puntos de contactos hacia la arcilla, por lo que el efecto estérico de la cadena adsorbida bloquea la entrada de otras cadenas a la superficie, así haya puntos o sitios libres de adsorción sobre la misma. Si se compara la poliacrilamida de menor grado de hidrólisis (POL. B) con POL. C de igual M_w y

mayor grado de hidrólisis, se observa que la expansión de la cadena provoca que una cadena ocupe más área que la cadena menos expandida, como si la primera actuara como una cadena de mayor M_w . En el caso de la POL. D que posee un porcentaje de hidrólisis 5 veces mayor a POL. B y M_w semejante, la masa de polímero adsorbido disminuye por el efecto de exclusión.

Al pasar a un pH de 9 se esperaría que la adsorción disminuyese en mayor relación a la observada, debido a la alta carga negativa de la superficie y al polímero con mayor grado de hidrólisis, no obstante con esta disminución podemos indicar que se cumple lo propuesto por *Lu y col.* (2002) [18], en donde dicen que al encontrarse cationes que apantallen las cargas presentes en el polímero o la superficie de la arcilla en el medio, se incrementa la adherencia de poliacrilamida al sustrato. Esto es lo que ocurre con el sodio presente en el NaNO₃, el cual ejerce una disminución de las cargas negativas provenientes del polímero y la arcilla, generando un aumento en la adsorción de macromoléculas en montmorillonita, ya que existe una menor repulsión entre los sitios de anclaje en la arcilla y el polímero, favoreciendo de este modo la adherencia del polímero. Además, es necesario recalcar que a medida que el pH incrementa las dimensiones del polímero también aumentan (Ver Tablas 5 y 8), lo que produce que aunque haya mayor cantidad de sitios de anclaje la cantidad de cadenas capaces de adsorberse son menores, debido a que el tamaño y la geometría de la poliacrilamida (Ver Tabla 7) aumentan, produciendo de esta manera un incremento en las repulsiones electrostáticas del medio, ya que las cargas del polímero también incrementan (Ver Tabla 10) y a su vez la distribución de las mismas a lo largo del ovillo al azar que adopta la poliacrilamida en solución, lo que evita que la adsorción sea mayor.

Todo lo anterior ha sido también indicado por *Sun y col.* (1992) [19], el cual menciona que al incrementar la hidrólisis de la macromolécula, se disminuye la adherencia de la misma en el sustrato estudiado, esto se debe a que cuando incrementa la hidrólisis, aumentan las repulsiones electrostáticas entre el polímero y la arcilla lo que produce una disminución en su capacidad de adherirse al sustrato.

Al incrementar la temperatura del sistema se obtuvo la misma tendencia que para la temperatura de 25°C, con la diferencia de que la adsorción para los distintos polímeros en los diferentes pH incrementa, lo que comprueba lo estudiado por *Tekin y col.* [6–8], en donde se explica que a medida que la temperatura incrementa, también lo hace la movilidad de las partículas en solución lo que produce que la superficie de contacto entre la arcilla y la poliacrilamida se incremente considerablemente produciendo un aumento en su adsorción; destacando que cuando en el medio se encuentran pequeñas cantidades de sal la adherencia de los polímeros incrementa

prácticamente el doble con respecto a la cantidad de polímero adsorbido a 25 °C en presencia de concentraciones altas de sal.

Resultados de la adsorción de las poliacrilamidas en la Arcilla B. En la Tabla 15 se presenta el porcentaje de carbono de polímero e impurezas adsorbidas en la ARC. B. Con estos datos, junto a los tabulados en la Tabla 13 y utilizando las ecuaciones 6 y 7, se obtuvieron los valores referentes al porcentaje y masa de poliacrilamida adherida a la arcilla.

Tabla 15. Valores de masa adsorbida de poliacrilamidas en ARC. B, a 25 y 50°C.

TOC y Adsorción de los Polímeros en la Arcilla B (Bentonita)												
Temp. (°C)	25											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Masa Adsorbida	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
M_{PA} (mg/g) ($\pm 0,1$)	201,2	233,3	262,0	142,0	265,9	290,9	24,4	271,1	248,7	17,5	267,4	250,2
Temp. (°C)	50											
Polímero	POL. A			POL. B			POL. C			POL. D		
Masa Adsorbida	pH											
	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
M_{PA} (mg/g) ($\pm 0,1$)	189,5	258,7	260,4	163,7	276,6	243,4	24,2	262,4	279,2	17,0	275,7	250,7

En la Tabla 15 se observan los resultados de poliacrilamida adsorbida a una temperatura de 25°C, en donde se puede notar que a pH 5, la tendencia para las poliacrilamidas es la misma que para la M_{PA} , con la diferencia de que la cantidad de carbono adsorbido disminuye considerablemente. Esto se debe a que el porcentaje de montmorillonita que posee la ARC. B es del 75%, lo que influye en la adsorción de las macromoléculas, ya que el otro 25% de la arcilla se encuentra compuesto por dos sustratos (caolinita y cuarzo), en donde la adsorción es baja o prácticamente nula. Observándose finalmente que el comportamiento de la adsorción con el pH es el mismo que con la ARC. A, y es de esperarse ya que estamos comparando el mismo sustrato con diferente grado de impureza.

Por otra parte, cuando el pH incrementa los sitios activos o de anclaje en la arcilla son desneutralizados, lo que produce un aumento en la adsorción del polímero. Se debe resaltar el hecho de que no se pudo observar una tendencia clara entre las poliacrilamidas al incrementar su porcentaje de hidrólisis, ya que al parecer la presencia de la caolinita ejerce un rol importante en la adsorción.

Al incrementar la temperatura de adsorción A 50°C, se notó que los valores de adsorción para las poliacrilamidas adheridas a la ARC. B no varió considerablemente en comparación a los obtenidos a 25°C.

CONCLUSIONES

El radio hidrodinámico y radio de giro de las poliacrilamidas estudiadas muestran una tendencia similar que depende del medio donde se encuentren, debido a que su estructura de ovillo al azar es afectada por las condiciones en solución.

El potencial zeta tanto de la poliacrilamida en solución como de la arcilla estudiada incrementa con el pH.

La interacción poliacrilamida–arcilla se ve muy afectada por el pH del medio, debido a que al aumentar la basicidad, mayor será la cantidad de sitios disponibles para la adsorción. Además, a menor porcentaje de hidrólisis y peso molecular promedio en peso de una poliacrilamida en solución, mayor será la cantidad de polímero adsorbido en la arcilla.

A medida que aumenta el porcentaje de montmorillonita que compone una arcilla, mayor será la cantidad de poliacrilamida adsorbida en ella, demostrando también que entre mayor sea la temperatura del sistema, mayor será la cantidad de polímero de bajo peso molecular adsorbido en la arcilla.

Las propiedades físico-químicas como radio de giro y radio hidrodinámico de las poliacrilamidas estudiadas, muestran el efecto de las variaciones estudiadas en la adsorción de los polímeros en la arcilla, debido que al incrementar las dimensiones (geometría) del mismo por efecto del pH, la adherencia de la macromolécula aumenta.

BIBLIOGRAFÍA

1. Zaitoun A, Kohler N, Guerreni Y “Improved polyacrylamide treatments for water control in producing wells”, *SPE J. Petroleum Technology*, 862 (1991)
2. Mohammad S, Mohsen V, Ahmad D, Reza H “Polyacrylamide gel polymer as water shut-off system: Preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the iranian oil reservoirs conditions Iran”, *J. Chem. Chem. Eng.*, 26(4), 99 (2007)
3. Chiappa L, Mennella A, Lockhart TP, y Burrafato G. “Polymer adsorption at the brine/rock interface: The role of electrostatic interactions and wettability”, *J. Petroleum Science and Engineering*, **24(2-4)**, 113 (1999)
4. Cohen Y, Christ FR “Polymer retention and adsorption in the flow of polymer solutions through porous media”, *Society Petroleum Engineers*, **1**, 113 (1986)
5. Guoyin Z, Seright R “Effect of concentration on HPAM retention in porous media” *Journal Society of Petroleum Engineers* “SPE 166265”, 373 (Junio 2014)
6. Tekin N, Demirbas Ö, Alkan M “Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite”. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85(3)**, 340 (2005)
7. Tekin N, Dincer A, Demirbaş Ö, Alkan M “Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite” *J. Hazard Mater.*, **134 (1-3)**, 211 (2006)
8. Tekin N, Dincer A, Demirbaş Ö, Alkan M “Adsorption of cationic polyacrylamide (C-PAM) on expanded perlite”, *Appl Clay Sci.*, **50(1)**, 125 (2010)
9. Deng Y, Dixon J, White G “Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite”, *Soil Science Society of America Journal*, **70 (1)**, 297 (2006)
10. Kroschwitz J “*Encyclopedia of polymer science and technology*”. Segunda edición. Editorial Wiley-

- Interscience. New York– Estados Unidos, 1990
11. Klenina OV, Prozorova MY, Klenin VI, Aksel'rod GZ “The thermodynamic properties of aqueous polyacrylamide solutions”, *Polymer Science U.S.S.R.*, **22(2)**, 325 (1980)
12. Odian G “*Principles of polymerization*”. Cuarta edición. Editorial John Wiley & Sons, Ltd. New Jersey–Estados Unidos, 2004
13. Striegel A, Yau W, Kirkland J, Bly D “*Modern size-exclusion liquid chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography. Segunda edición*”. Editorial John Wiley & Sons, Ltd. New Jersey–Estados Unidos. 305, (2009)
14. Teraoka I “*Polymer solutions. An introduction to physical properties*”. Editorial Wiley–Interscience. New York, USA, 2002
15. Wyatt Technology “*Manual del Astra*”. California–Estados Unidos, 2008
16. Sperling L “*Introduction to physical polymer science*”. Cuarta edición. Editorial John Wiley & Sons, Ltd. New Jersey, USA, 2006
17. Salager J “*Fenómenos electrocinéticos*”. FIRP Cuaderno S611A. Universidad de Los Andes. Mérida–Venezuela, 1988
18. Lu JH, Wu L, Letey J “Effects of soil and water properties on anionic polyacrylamide sorption” *Soil Sci Soc Am J.*, **66 (2)**, 578 (2002)
19. Sun W, Wang T, Lin Y, Dang Q “A experimental study on the adsorption of polyacrylamides on clay particles”, *SPE J. Petroleum Technology*, **1** (1992)