

FLOCULANTES POLIMERICOS NO IÓNICOS OBTENIDOS EN EMULSION

INVERSA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACION

Irune Inchausti¹, Pedro M. Sasía² y Issa Katime¹

1) Grupo de Nuevos Materiales. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Campus de Leioa. Universidad del País Vasco. Apartado 644, 48080 Bilbao. España. e-mail: qfkaami@lg.ehu.es

2) ACIDEKA, S.A. Gran Vía, 42-1°. 48011. Bilbao. España. e-mail: pmsasia@acideka.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido la síntesis y caracterización de poliacrilamidas (PAMs) obtenidas en emulsión inversa para su aplicación como floculantes poliméricos en la depuración de aguas residuales. Con este fin se han obtenido distintas formulaciones eligiendo como variables a estudiar la concentración de iniciador, temperatura de síntesis, naturaleza de la fase continua y concentración de monómero. La elección de estas variables se ha realizado en función de las dos características más importantes que debe presentar un producto obtenido en emulsión inversa y cuya aplicación sea la de floculante en la depuración de aguas residuales. Estas dos características son una muy alta conversión de monómero y a su vez un elevado peso molecular. Tras el análisis de las condiciones de síntesis y caracterización del producto obtenido se ha procedido a la elección, tanto para los sistemas no iónicos como para los catiónicos, las condiciones de polimerización que han dado lugar al producto más interesante.

INTRODUCCIÓN

La resolución de muchos problemas tecnológicos relacionados con la aceleración y el aumento de la eficacia de los procesos de separación de los sistemas sólido-líquido exige la utilización de productos sintéticos de naturaleza polimérica que presentan, entre otras, dos propiedades fundamentales: elevado

peso molecular y carga iónica (aniónica o catiónica) en sus moléculas y que se conocen genéricamente como polielectrólitos.

Estos procesos de separación adquieren gran importancia en actividades tan esenciales actualmente como la depuración de aguas (como agentes floculantes en los tratamientos físico-químicos y en la deshidratación en el secado de los fangos resultantes), la fabricación de papel (como agentes de retención) o minería (como coadyuvantes en los procesos de separación de sólidos).

Por las características especiales exigibles a los polielectrólitos, sólo se puede usar un número reducido de monómeros comercialmente accesibles como elementos base de su fabricación. De entre todos ellos, la acrilamida se ha convertido en los últimos treinta años en el monómero fundamental sobre el que se ha venido basando toda la química de estos productos. Más del 95 % de los polielectrólitos existentes en el mercado para los usos anteriormente indicados se sintetizan a partir de la acrilamida y dos o tres comonómeros catiónicos o aniónicos más.

Los problemas tecnológicos relacionados con la fabricación a escala industrial de estos productos se pueden concretar actualmente en los siguientes aspectos:

a) Disminución de la concentración de monómero residual existente en los productos finales, dado que se usan en procesos como el de obtención de agua potable o el secado de fangos, que pueden usarse posteriormente para la alimentación de ganado. La disminución a niveles alejados de los límites de toxicidad de estos monómeros resulta de vital importancia.

b) Obtención de productos estables de elevado peso molecular y elevada carga iónica, especialmente los polielectrólitos de alto porcentaje catiónico y elevado peso molecular, que resultan de gran aplicación y además su potencial en el mercado es enorme.

c) Obtención de productos líquidos manejables con un elevado contenido en materia activa y altos pesos moleculares a diferentes cargas. Los productos líquidos presentan notables ventajas frente a los equivalentes en estado sólido como es la mayor facilidad de manejo, sistemas de producción más sencillos y controlables, aplicación final más uniforme, etc.

En este último punto es donde resultan especialmente importantes los sistemas de polimerización en emulsión, que presentan la ventaja, si los comparamos con los sistemas en disolución, que pueden obtenerse viscosidades manejables con contenidos en materia activa de hasta el 40 % y pesos moleculares superiores a los cinco millones. Con este tipo de moléculas, los sistemas en disolución no resultan adecuados ya que, con contenidos en materia activa en torno al 1 %, dan lugar a viscosidades muy altas y estabilidades muy deficientes, haciendo comercialmente inaceptable su producción.

Por todo esto, en los últimos años, ha ido ganando en popularidad las emulsiones agua en aceite de polielectrólitos y todo parece indicar que ésta va a ser la tendencia en las próximas décadas, sobre todo en lo que se refiere a productos de alta carga y alta eficacia. Es un campo que requiere todavía de un considerable esfuerzo de investigación, sobre todo en lo relacionado con los sistemas emulsionantes (cotensioactivos) y las condiciones más adecuadas de síntesis para obtener las propiedades anteriormente comentadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Los materiales que se han utilizado se han agrupado en función a la fase que componen, es decir, fase acuosa y oleosa. En el primer grupo se encuentran los monómeros, totalmente solubles en agua. Se ha trabajado con el monómero no iónico acrilamida (AM) (al 50 % en peso) suministrado por SNF. Para la complejación de posibles iones cobre presentes en la acrilamida se ha utilizado sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) suministrado por Quimidroga, S.A. El agua utilizada ha sido desionizada, Tipo I con una resistividad $\geq 0,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ (desionizador Elgastat, modelo B114). Respecto al sistema de iniciación se ha trabajado con el par redox persulfato amónico (APS), suministrado por Panreac, como componente oxidante y bisulfito de sodio (NaBiS, Merck) como componente reductor, en relación mol a mol. Se ha trabajado con un par redox debido a los requisitos que se han buscado en los compuestos a sintetizar ya que, teniendo en cuenta que el peso molecular de los compuestos debe ser alto, se ha trabajado a temperaturas de reacción bajas y esto ha influido en la elección del sistema de iniciación.

Los iniciadores redox no necesitan la ayuda de la temperatura para la formación de radicales ya que la formación de éstos se da mediante transferencia de electrones (1).

Tabla 1. Componentes de las formulaciones.

Fase acuosa	MONÓMEROS	Acrilamida
Fase acuosa	AGUA	Agua desionizada
Fase acuosa	INICIADORES	Persulfato Amónico/ Bisulfito de Sodio
Fase acuosa	ACOMPLEJANTE METALES	EDTA
Fase oleosa	FASES CONTINUAS OLEOSAS	Mentor 28/Rolling-M245
Fase oleosa	TENSIOACTIVO HLB = 4,3	Span 80

Respecto a los componentes de la fase oleosa se ha trabajado solamente con un tensioactivo, el Sorbitan Monooleato, cuyo nombre comercial es Span 80, suministrado por Aldrich. Se trata de un tensioactivo no iónico, cuyo HLB es 4,3. Este tipo de tensioactivos son muy utilizados para la síntesis de floculantes en emulsión inversa con aplicaciones en tratamiento de aguas (2-10). Como fases continuas se han utilizado dos tipos de aceites, Mentor 28, suministrado por la casa Xerox y Rolling-M245. El primero de ellos se trata de una mezcla de hidrocarburos y presenta una viscosidad absoluta de 4,97 cP y una densidad de 0,845 g.mL⁻¹. La otra fase continua que se ha utilizado es una mezcla de dos hidrocarburos (n-decano/n-tetradecano) en una proporción aproximada de (40/60) y presenta una viscosidad absoluta de 2,19 cP y una densidad de 0,762 g.mL⁻¹. Para la eliminación del oxígeno presente en las reacciones se ha utilizado Nitrógeno con un grado de pureza del 99,99 %, suministrado por la casa Praxair España, S.L. Además de estos compuestos se ha trabajado con un tensioactivo polimérico, cuyo nombre comercial es Synperonic 105, (copolímero polióxido de etileno/polióxido de propileno) que se ha utilizado para la inversión

de las emulsiones en el cálculo del monómero residual. En la Tabla 1 se han recogido, de forma resumida, los componentes de las formulaciones.

Metodología de la síntesis. Se han preparado por separado las dos fases que componen la emulsión, por una parte la fase acuosa, constituida por el monómero, agua desionizada, EDTA sólido, el par redox APS/NaBiS y por otra la fase oleosa, constituida por la fase continua Mentor 28 o Rolling-M245 y el tensioactivo Span 80. Se ha pesado inicialmente la acrilamida que se encuentra en disolución y se le ha adicionado el acomplejante en estado sólido. De este modo se ha asegurado que los iones cobre que inhiben la acrilamida se hayan acomplejado y no influyan de este modo en la reacción. Tras esperar unos minutos se ha añadido el agua desionizada y la concentración correspondiente del componente oxidante del par redox, correspondientes a la formulación. Por otra parte se ha pesado el Span 80 y a continuación la correspondiente cantidad de aceite, Mentor 28 o Rolling-M245. Se han agitado por separado las dos fases hasta la total disolución y se han añadido al reactor termostaticado a una temperatura de 10 °C. El sistema de agitación ha constado de un agitador a 100 r.p.m., un dispersador a 8000 r.p.m. y la ayuda de un rompecorrientes. La emulsión monomérica se ha agitado y dispersado en atmósfera inerte durante 60 min. La estabilización de la emulsión se ha realizado a la temperatura de 10 °C para que no se inicie la reacción por iniciación térmica. Durante la estabilización de la emulsión la disolución del otro par redox (componente reductor) se ha mantenido en atmósfera inerte. La evolución de la reacción se ha seguido midiendo el cambio de temperatura. La adición de este segundo par redox se ha realizado con un caudal de 0,2 mL.min⁻¹ ya que las conversiones obtenidas de este modo son mayores que las obtenidas cuando la adición se realiza en una sola carga. Se han observado diferencias significativas, es decir, se han observado diferencias de hasta un 20 %. Otros autores ya han estudiado este efecto (2) y han observado que la velocidad de adición del iniciador influye de forma negativa tanto en la conversión como en el peso molecular. Se ha fijado el tiempo de reacción en 15 min para los sistemas no iónicos, ya que se ha añadido todo el iniciador y no se ha observado cambio de temperatura. Después de dar por terminada la reacción se ha bajado nuevamente la temperatura, se ha quitado el nitrógeno y se ha procedido a la toma de muestra para medir la conversión por HPLC.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Cromatografía Líquida (HPLC). El sistema cromatográfico de HPLC utilizado para calcular la conversión de las emulsiones no iónicas ha constado de una bomba isocrática, modelo Gilson 303. Para los sistemas no iónicos en los que se ha trabajado con Mentor 28 la fase estacionaria ha estado compuesta por una columna Ultrahydrogel 250 con unas dimensiones de $7,8 \times 300$ mm, suministrada por la casa Waters, a una velocidad de flujo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, y en los sistemas con Rolling-M245 se ha trabajado con una columna OHPak SB-800P (11) con unas dimensiones de 6×50 mm, suministrada por la casa Waters a una velocidad de flujo de $0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ambas columnas han estado constituidas por un relleno similar (gel entrecruzado de metacrilato), diferenciándose en el tamaño de poro y tamaño de la columna. Trabajando a las mismas condiciones de flujo el tiempo del experimento se ha reducido en gran medida con lo que ha resultado más interesante trabajar con las columnas con menor tamaño. Como sistema de detección se ha utilizado un detector UV, modelo Perkin Elmer LC 290, a una longitud de onda fija de 214 nm y se ha trabajado a esta longitud de onda ya que la acrilamida presenta un máximo de absorción a este valor. Además se ha realizado un análisis de las absorbancias para eliminar todas las interferencias y se ha comprobado que a esta longitud solamente absorbe la acrilamida.

Es sabido que la gravimetría se trata de una técnica poco apropiada para el cálculo de la conversión en la síntesis de las poliacrilamidas debido a la naturaleza higroscópica del polímero, a pesar de que existen autores que utilizan esta técnica (6) para el cálculo de la conversión en sistemas en emulsión inversa. Además existen citas bibliográficas de trabajos que analizan distintas técnicas para el cálculo del monómero residual como tales como la cromatografía de gases (12-14) y la cromatografía líquida de alta resolución (15-17). Por ejemplo, un procedimiento de HPLC para calcular la acrilamida residual se basa en la ruptura de la emulsión, posterior centrifugación, decantación de la fase orgánica y la redisolución en un disolvente acuoso del monómero y del polímero. Esto supone una inversión de varios días debido al alto peso molecular de las poliacrilamidas ($10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (18) y no resulta demasiado interesante. Otros métodos de HPLC están basados en la precipitación a partir de la emulsión del polímero en un no disolvente, la centrifugación para la separación del polímero y la inyección de alícuotas del líquido sobrenadante en el equipo

cromatográfico (18). El que se ha utilizado en este trabajo se ha basado en la idea de la transformación de la emulsión agua en aceite (W/O) en una emulsión aceite en agua (O/W) con la utilización de un tensioactivo inversor con alto HLB y abundante cantidad de agua. Este procedimiento está ampliamente utilizado en la industria para la inversión de emulsiones agua en aceite antes de su utilización (19-24). A partir de él se ha podido conocer el monómero residual de una forma muy rápida con una total reproducibilidad de los experimentos. Se ha trabajado con una fase móvil constituida por una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio (SDS) con una concentración de $7,2 \text{ g.L}^{-1}$, superior a su CMC (concentración mínima de un tensioactivo para que se formen micelas). Se ha partido de una pequeña cantidad de emulsión (0,005 - 0,01 g), la cual ha sido invertida en unos 10 mL de disolución acuosa con propiedades inversoras (Synperonic 105 al 3,2 %). Una pequeña alícuota (unos 20 mL) de emulsión invertida ha sido la cantidad necesaria para ser analizada en el cromatógrafo. Los componentes oleosos (el tensioactivo Span 80 y las fases continuas Mentor 28 Rolling-M245) han sido disueltos en las micelas de SDS y el resto de los componentes (acrilamida, poli(acrilamida) y tensioactivo inversor) solubilizados en agua. Como se ha comentado anteriormente, se ha trabajado con un detector UV a 214 nm, ya que el máximo de absorción de la acrilamida se da a esta longitud de onda.

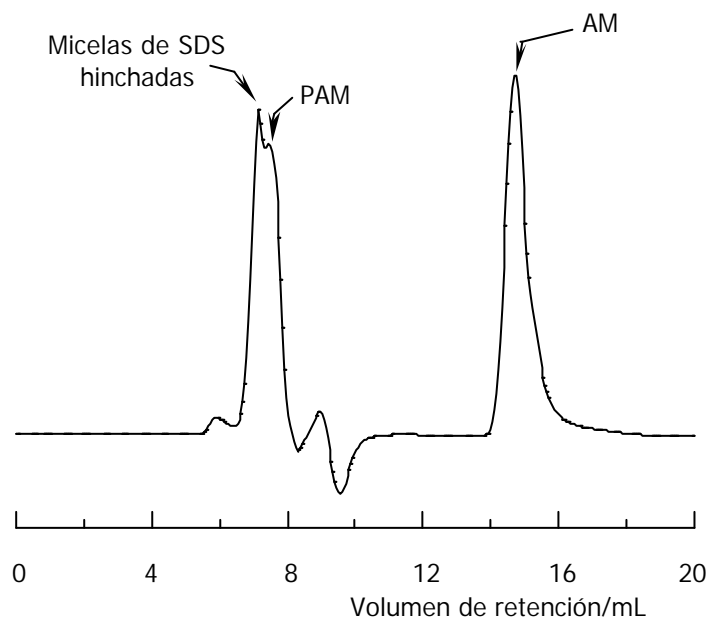


Figura 1. Cromatograma correspondiente a una muestra de poli(acrilamida) invertida en una disolución de Synperonic 105 al 3,2 %.

Los picos que se podrán observar en el cromatograma (Figura 1) son los pertenecientes a la acrilamida, al tensioactivo inversor, a la poliacrilamida y a las micelas con la fase oleosa solubilizada en su interior. Para que el análisis resulte interesante a nivel cualitativo interesa que los picos no aparezcan solapados y que se separen lo suficiente para su integración.

La poliacrilamida, debido a su alto peso molecular ha salido a un volumen de elución muy pequeño luego no presenta problemas de interferencia. Las micelas de SDS hinchadas con fase oleosa y Span 80 también han salido a un volumen de elución del orden del de la poliacrilamida. Los tensioactivos inversores presentan un volumen de elución del orden del de la acrilamida luego hay que elegir uno que no absorba a 214 nm, o si lo hace, que absorba muy poco. Se ha probado con distintos agentes inversores y tras realizar espectros UV se ha observado como el Tween 80, el AOT, el DDAB y el DTAB, todos ellos tensioactivos de alto HLB capaces de romper la emulsión, absorbían en la zona de 214 nm debido al doble enlace que presentaban en su estructura. Se ha encontrado un tensioactivo polimérico, Synperonic 105, con un HLB = 17, que no absorbía a 214 nm y además de esto su eficiencia a la hora de invertir la emulsión ha resultado muy satisfactoria.

Después de realizar la elección del tensioactivo inversión se ha procedido a realizar el calibrado del equipo. Se ha visto cual es la concentración máxima que se puede utilizar sin saturar el detector. Se ha realizado el calibrado del detector en el intervalo (0 - 175 ppm) que se ha recogido en la Figura 2.

Tras analizar la reproducibilidad de los picos se ha comprobado que es suficiente repetir el calibrado siempre que se cambie la fase móvil. Trabajando con (0,005 - 0,01 g) de emulsión invertidos en 10 mL se ha asegurado que no se sature el detector. Sólo en los casos en las que las conversiones han sido muy bajas se ha tenido que reducir la cantidad de muestra inyectada. Se ha trabajado de la misma forma para ambas columnas, siendo la única diferencia la reducción del tiempo del experimento y además la reducción de gastos en cuanto a fase móvil utilizada.

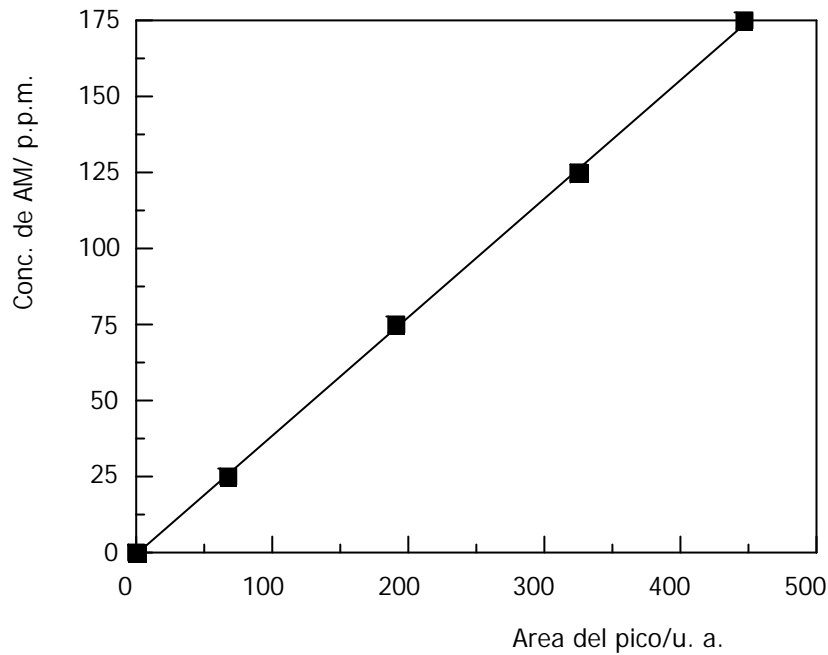


Figura 2. Recta de calibrado de la acrilamida utilizada en la técnica cromatográfica para el cálculo del monómero residual.

-Viscosimetría de cilindros concéntricos. Respecto a la caracterización del polímero sintetizado, el parámetro calculado por diversas técnicas experimentales, algunas directas y otras indirectas, ha sido el peso molecular. De este modo, por comparación de datos obtenidos a partir de distintas técnicas experimentales se ha conseguido aumentar la fiabilidad de la caracterización.

Cabe mencionar que, en todas las técnicas experimentales utilizadas la caracterización se ha realizado en disolución partiendo del polímero seco tras haber sido precipitados los homopolímeros en acetona y lavados durante 24 horas en un Soxhlet. El funcionamiento del Soxhlet se basa en la circulación de un disolvente en un sistema cerrado, precipitante del polímero y disolvente de impurezas que pueda presentar éste sobre una pequeña cantidad de polímero a purificar. De este modo se asegura que los polímeros se presenten libres de impurezas en el momento de su caracterización.

Por una parte, se han tenido medidas viscosimétricas obtenidas a partir de un viscosímetro de torsión Brookfield. Las disoluciones diluidas de poliácridamidas presentan un comportamiento Newtoniano y una velocidad de cizalla tal que presentan un comportamiento pseudoplástico. La velocidad de cizalla crítica

es función del peso molecular y para pesos moleculares muy altos estos valores de velocidad de cizalla crítica son muy bajos. La viscosidad de cizalla de disoluciones diluidas de poliacrilamidas aumenta cuando la concentración aumenta. Además la viscosidad de cizalla es dependiente del disolvente utilizado. Por ello, a la hora de realizar un estudio de viscosidades de distintas muestras se tiene que trabajar a una concentración fija y un disolvente determinado. Adicionalmente la viscosidad de cizalla presenta una dependencia tal que disminuye con el tiempo. Este efecto es una clara evidencia de la existencia de una reorganización de enlaces de hidrógeno intermoleculares que supone una disminución de la estructura extendida (25).

La puesta a punto del viscosímetro de torsión Brookfield se ha basado en la selección del husillo a utilizar así como las condiciones de medida, es decir, concentración de la disolución de polímero y velocidad de giro del husillo para que el par, o deformación del muelle, se encuentre entre los valores 10 y 100 % y la medida resulte válida.

Se realizaron unos cuantos experimentos con el husillo DIN 86 (diseñado para viscosidades superiores) y a diferentes concentraciones pero los resultados no fueron muy reproducibles. Al trabajar con el adaptador UL, husillo ULA00, diseñado para viscosidades bajas, los resultados fueron más concordantes. Además nos permitió trabajar a concentraciones de polímero muy bajas.

El equipo utilizado ha sido un viscosímetro de torsión Brookfield, modelo LVDVIII, a 25 °C, con el husillo ULA00, diseñado para bajas viscosidades. La relación de diámetros de 0,91 permite considerar que el gradiente de velocidad es constante en la muestra. La relación longitud/diámetro, superior a 2,5:1 minimiza los efectos de borde y final, haciendo válidas las medidas reológicas (26). Las medidas se han realizado a la velocidad de 150 rpm con una concentración de 0,025 g.mL⁻¹.

Cromatografía de exclusión molecular (SEC). El sistema cromatográfico de SEC utilizado ha constado de una bomba isocrática, modelo Wilson 303. Respecto a la fase estacionaria utilizada se ha trabajado con una precolumna Shodex OHpak SB-800P de 6 × 50 mm y una columna Shodex Ohpak SB-806 HQ de 8 × 300 mm, ambas suministradas por la casa Waters. Como sistema de detección se ha utilizado un UV, modelo Perkin Elmer LC 290, a una longitud de onda fija de 199 nm.

La poliacrilamida se trata de un polímero que presenta muy pocos disolventes. Para el análisis mediante la técnica de SEC se ha trabajado con una disolución de Na_2SO_4 0,1 M como fase móvil a una velocidad de flujo de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (27). Las concentraciones con las que se ha trabajado han sido del orden de $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Teniendo en cuenta que las poliacrilamidas sintetizadas presentan pesos moleculares muy altos ya que se han sintetizado en unas condiciones que han predeterminado esta característica, y debido a que calibrar las columnas para el intervalo que interesa resulta una tarea más que difícil debido a la falta de patrones, se ha pensado en utilizar los datos obtenidos como valores relativos. Esto es, el volumen de elución es inversamente proporcional al peso molecular, es decir, a mayor peso molecular menor volumen de elución.

Difusión de luz estática (LS). La difusión de luz es una técnica de gran importancia en el campo de los polímeros (28) debido a la gran información que de ella puede obtenerse. El origen del fenómeno de la difusión de luz se encuentra en las propias moléculas y su interacción con la radiación electromagnética incidente. Así, cuando una molécula es sometida a un campo electromagnético oscilante, como es la radiación incidente, se induce un desplazamiento de carga en la molécula creando un dipolo inducido en ella. Este dipolo es también oscilante y por tanto es un centro emisor de radiación en todas las direcciones del espacio. Esta difusión aumenta considerablemente con el tamaño de la partícula difusora, por lo que el método es de particular interés en el caso de polímeros.

Las medidas de difusión de luz (LS) han sido realizadas en un equipo Brookhaven, modelo 9863. Este aparato está equipado con un láser de luz polarizada ($\lambda = 632,8 \text{ \AA}$) y las células de medida fueron termostalizadas mediante recirculación de agua con una variación de $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Las medidas del índice de refracción se realizaron empleando un refractómetro Abbè, que da de forma directa el índice de refracción del líquido. Para la determinación del incremento del índice de refracción con la concentración es necesario la utilización de un aparato de mayor resolución, que pueda medir pequeñas variaciones en el índice de refracción. Para ello se utilizó un refractómetro diferencial Brice-Phoenix, modelo BP-2000V, equipado con un láser de He-Ne, marca Spectra Physics modelo 156 de 1 mW de potencia y una longitud de onda de

632,8 nm, tras el cual se ha añadido un guía de ondas de fibra óptica. El valor de dn/dc calculado experimentalmente para las poliacrilamidas en NaCl 0,1 M a la temperatura de 25 °C fue de $0,159 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Se ha utilizado ázida sódica para evitar la formación de bacterias. Las soluciones fueron preparadas 24 horas antes de la medición y la eliminación del polvo se realizó metiendo las muestra en una centrifuga a 14.000 rpm durante 4 horas. Se ha trabajado en un intervalo de concentraciones muy bajo, $(5-30)\cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, debido al alto peso molecular de las muestras a caracterizar. La caracterización de las muestras se ha realizado utilizando el método clásico mediante el diagrama de Zimm (29). Los detalles de esta teoría se encuentran recogidos (30).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Formulaciones estables. Teniendo en cuenta el gran número de variables que influyen en la polimerización en emulsión y añadiendo a éstas las que hay que tener en cuenta a la hora de buscar un determinado producto con unas condiciones específicas, se ha pensado en fijar unas variables para todas las formulaciones y solamente analizar las que resulten más interesantes para conseguir conversiones y pesos moleculares elevados.

Además de estas características, las emulsiones deben ser sistemas estables hasta su momento de aplicación. Por definición una emulsión solamente es cinéticamente estable y no termodinámicamente como lo son las microemulsiones (31). Las microemulsiones, una vez que se han formado permanecen estables pero las emulsiones tienen un tiempo de vida finito. Para el caso de estos polielectrólitos sintetizados en emulsión inversa resulta interesante que el tiempo de vida de la emulsión sea lo más grande posible. Las formulaciones sintetizadas, todas las que en el momento de su síntesis dieron lugar a emulsiones homogéneas, cinéticamente estables y sin presencia de geles, se han mantenido estables durante más de un año, tiempo suficiente desde el punto de vista de la aplicación de estos productos como floculantes poliméricos. En todas ellas, incluso en muestras comerciales, se ha observado separación en fases debido al fenómeno de sedimentación de la fase dispersa. Al proceso de sedimentación puede añadirse la agregación de las gotitas de emulsión, proceso denominado floculación, pero este proceso ha sido de carácter reversible obteniéndose sistemas rehomogeneizados tras la agitación de los mismos.

A la hora de fijar variables se han elegido como parámetros constantes la relación fase acuosa oleosa (70:30 respectivamente) y la concentración de tensioactivo (3 %), y como variables interesantes de análisis la concentración de iniciador, la temperatura de reacción, la naturaleza de la fase continua y la concentración de monómero (todos los porcentajes han sido expresados respecto al peso total de la formulación).

La elección, como primera variable, de la concentración de iniciador ha venido determinada tanto por la conversión de la reacción como por el peso molecular del polímero. Se ha mencionado que el objetivo es obtener conversiones altas que se verán favorecidas por valores más altos en la concentración de iniciador al contrario que el peso molecular, el cual se ve favorecido con concentraciones inferiores de iniciador (32). Se ha trabajado con concentraciones relativamente bajas de iniciador. Concretamente se ha trabajado con 150, 300 y 450 ppm respecto del peso total del monómero. También se ha realizado un estudio de la influencia de la concentración de iniciador en un intervalo más amplio (500 – 3.500 ppm).

La elección de la temperatura de reacción como variable a estudiar ha venido determinada por varias razones. La primera, la relación existente entre el peso molecular y la temperatura (32) ya que un aumento de la temperatura favorece la conversión pero a su vez supone una disminución en el peso molecular. Por esta razón se ha elegido como sistema de iniciación el compuesto por un par redox. Estos sistemas no necesitan la ayuda de la temperatura para la formación de radicales ya que la formación de éstos se da mediante transferencia de electrones (1). Por otra parte, teniendo en cuenta que la reacción de polimerización de la acrilamida es muy exotérmica debido a la alta entalpía de formación de la misma ($81,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (33) es interesante trabajar a bajas temperaturas con el fin de poder controlar más eficazmente el proceso de polimerización. Además la acrilamida presenta gran tendencia al entrecruzamiento y posterior aparición de geles, es decir, se da la imidación intermolecular alrededor de los $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (34) y el rendimiento de la poli(acrilamida) como floculante es mayor cuanto más lineal es su estructura. Por todas estas razones, la temperatura de síntesis debe ser lo más baja posible. En todas las polimerizaciones llevadas a cabo se ha trabajado a 25 y $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

A continuación se ha estudiado la influencia de la naturaleza de la fase continua. Se ha trabajado con Mentor 28 y Rolling-M245. Resulta interesante estudiar la influencia de la fase continua desde el punto de vista económico teniendo en cuenta la gran proporción de la fase continua en las formulaciones. Además, la estabilidad de la emulsión está directamente relacionada con la fase continua utilizada.

Tabla 2. Formulaciones estables correspondientes a la primera batería de reacciones de polielectrólitos no iónicos.

Sistemas estables	Span 80 (g)	Mentor 28 (g)	Acrilamida 50 % w/w (g)	Agua (g)	APS (ppm)	Temp. (°C)
M10a1	3	27	20	44,4	150	25
M10a2	3	27	20	44,4	300	25
M10a3	3	27	20	44,4	450	25
M10b1	3	27	20	44,4	150	30
M10b2	3	27	20	44,4	300	30
M10b3	3	27	20	44,4	450	30
M20a1	3	27	40	24,4	150	25
M20a2	3	27	40	24,4	300	25
M20a3	3	27	40	24,4	450	25
M20b1	3	27	40	24,4	150	30
M20b2	3	27	40	24,4	300	30
M20b3	3	27	40	24,4	450	30
M25a1	3	27	50	14,4	150	25
M25a2	3	27	50	14,4	300	25
M25a3	3	27	50	14,4	450	25
M25b1	3	27	50	14,4	150	30
M25b2	3	27	50	14,4	300	30
M25b3	3	27	50	14,4	450	30

Por último, se ha analizado la influencia de la concentración de monómero ya que se trata de una variable interesante desde el punto de vista económico. Cuanto mayor sea el porcentaje de materia activa en una formulación en emulsión inversa, más rentable resulta, es decir, menos cantidad de producto es necesario utilizar en el momento de su aplicación. Se han obtenido emulsiones estables con un 10, 20 y 25 % de concentración de monómero.

Todas las formulaciones estables se han recogido en dos baterías de reacciones. La primera batería se ha presentado en la Tabla 2, en la cual se han recogido formulaciones correspondientes a distintas concentraciones de monómero, distinta concentración de iniciador y distinta temperatura de síntesis pero con la misma fase continua.

Con el fin estudiar el efecto de la fase continua se ha sintetizado otra batería de reacciones fijando tanto la concentración de monómero como la temperatura de síntesis y variando la concentración de iniciador y la fase continua. Las formulaciones estables de esta segunda batería de reacciones se han recogido en la Tabla 3. Se han observado claras diferencias en cuanto a las cinéticas para sistemas con Mentor 28 y con Rolling M245. El curso de la reacción se ha seguido a través de variación de temperatura. En las emulsiones con Mentor 28 se ha observado variación de temperatura durante todo el tiempo de adición del iniciador (unos 10 min.) pero en las emulsiones con Rolling-M245 la variación de temperatura se ha dado en los dos primeros minutos de la polimerización. Se ha pensado en una cinética más rápida para los sistemas con Rolling-M245.

Tabla 3. Formulaciones estables correspondientes a la segunda batería de reacciones de polielectrólitos no iónicos.

Sistemas estables	Span 80 (g)	Fase continua (g)	Acrilamida 50 % w/w	Agua (g)	APS (ppm)	Temp. (°C)
M25a1	3	27 (Mentor 28)	50	14,4	150	25
M25a2	3	27 (Mentor 28)	50	14,4	300	25
M25a3	3	27 (Mentor 28)	50	14,4	450	25
M25a4	3	27 (Mentor 28)	50	14,4	1500	25
M25a5	3	27 (Mentor 28)	50	14,4	3000	25
R25a1	3	27 (Rolling-M245)	50	14,4	150	25
R25a2	3	27 (Rolling-M245)	50	14,4	300	25
R25a3	3	27 (Rolling-M245)	50	14,4	450	25
R25a4	3	27 (Rolling-M245)	50	14,4	2500	25
R25a5	3	27 (Rolling-M245)	50	14,4	3500	25

Análisis de la conversión. La discusión de los resultados se ha realizado de forma gráfica, analizando de una forma sistemática los efectos de la concentración de iniciador, naturaleza de la fase continua, temperatura de síntesis y concentración de monómero en las conversiones obtenidas.

-Influencia de la concentración de iniciador. Como se ha comentado anteriormente se ha trabajado a concentraciones de iniciador muy bajas para predeterminar el alto peso molecular de los polímeros sintetizados. Además del peso molecular otro de los objetivos ha sido la obtención de conversiones altas. Las velocidades de las polimerizaciones se han medido indirectamente a partir del calor desprendido durante la reacción. Teniendo en cuenta la expresión $R_p \sim \Delta T \sim [M] [I]$ (32) se ha podido tener una idea de la influencia de la concentración de iniciador en la velocidad de polimerización. Se ha recogido en la Figura 1 la variación del calor desprendido en los primeros momentos de la reacción para las formulaciones M25a1, M25a2 y M25a3 donde se ha visto que la variación del calor desprendido ha sido mayor en función del aumento de la concentración de iniciador.

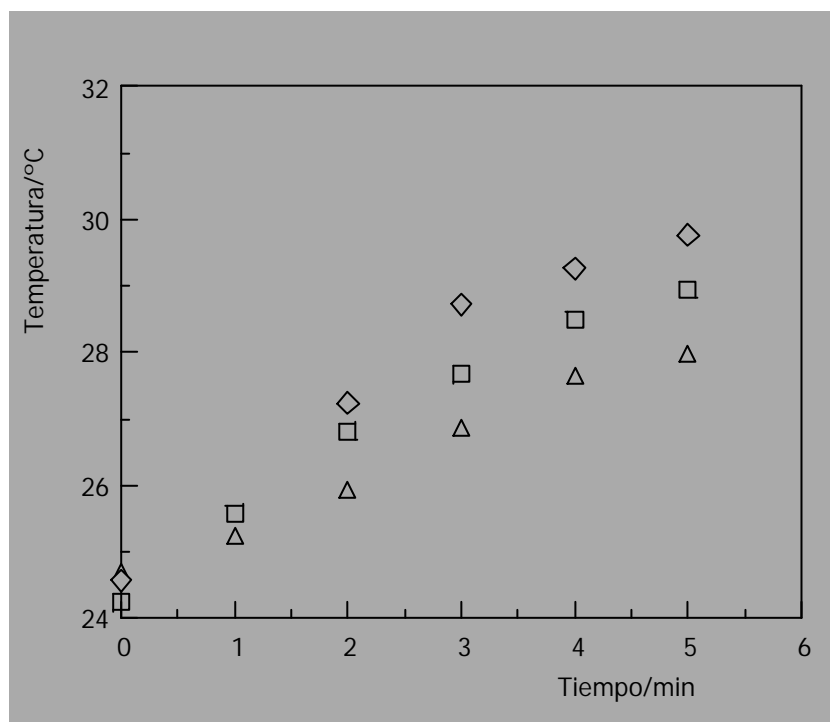
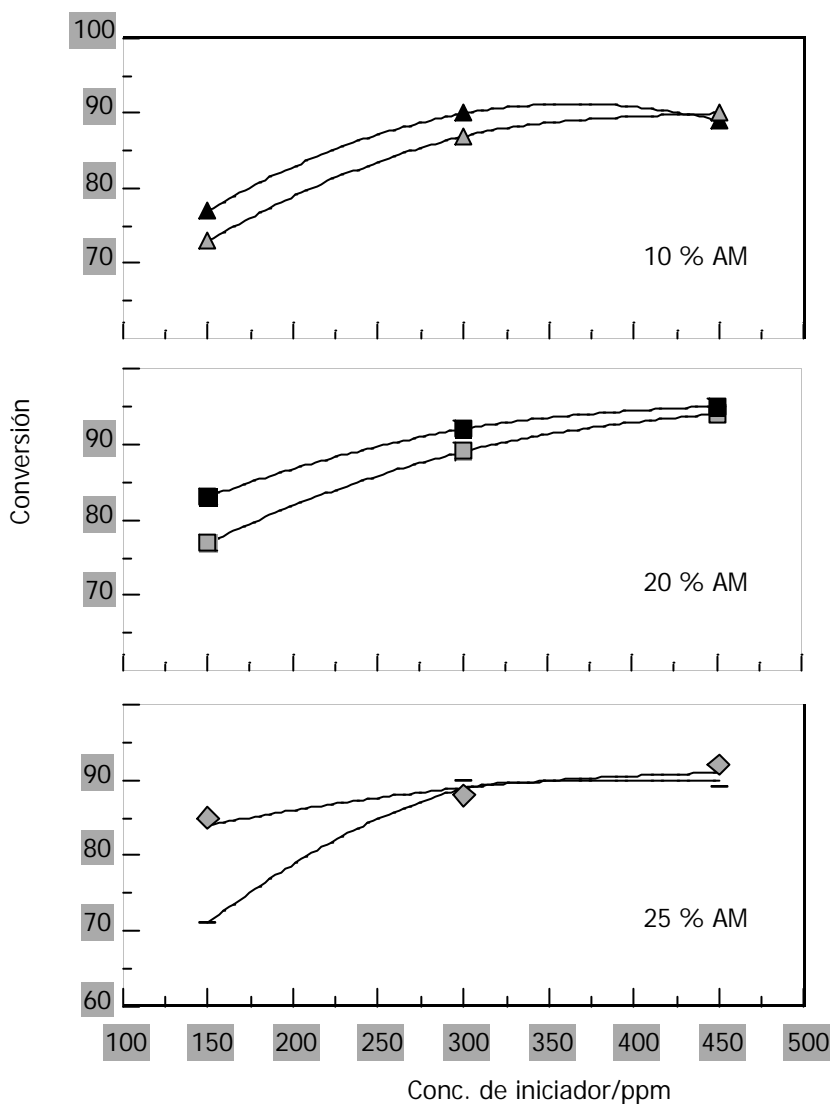


Figura 3. Variación de la temperatura en los primeros minutos de reacción para las formulaciones M25a1 (), M25a2 () y M25a3 ().

Teniendo en cuenta que la cinética de las reacciones no ha sido una de las variables estudiadas con detenimiento, se ha recogido en la Figura 4 la dependencia de la conversión en función de la concentración de iniciador para los distintos porcentajes de monómero y para las dos temperaturas de síntesis.



Figuras 4. Conversión en función de la concentración de iniciador con () 10 % AM, () 20 % AM y () 25 % AM a 25 °C y con () 10 % AM, () 20 % AM y () 25 % AM a 30 °C.

Se ha observado un aumento de la conversión en función del aumento de la concentración de iniciador para todas las concentraciones de monómero. Esta dependencia ha sido más significativa cuando se ha pasado de 150 a 300 ppm. Se ha podido ver en la Figura 4 que con 150 ppm se han obtenido conversiones en torno al 70-80%, con 300 ppm el intervalo ha sido algo superior, (85-90%) y para 450 ppm no se ha observado un aumento apreciable de la conversión (85-90%). La utilización de 450 ppm de

iniciador no ha supuesto un aumento en cuanto a la conversión en cambio puede que haya afectado al peso molecular obtenido. Analizando los resultados de la Figura 4 la concentración de iniciador más interesante para las tres concentraciones de monómero ha sido la de 300 ppm.

-Influencia de la naturaleza de la fase continua. Tras analizar la influencia de la concentración de iniciador, a continuación, en la Figura 5 se han analizado la influencia de la naturaleza de la fase continua en la conversión final. Se han observado diferencias, sobre todo cuando se ha trabajado con concentraciones de iniciador inferiores a 500 ppm. Para este intervalo la influencia de la concentración de iniciador es más acusada para las formulaciones con Rolling-M245. Para concentraciones bajas de iniciador, inferiores a 500 ppm, se ha observado una mayor conversión para los sistemas con Mentor 28 pero a partir de 500 ppm las conversiones han sido similares. Esto quiere decir que la efectividad del iniciador es mayor, es decir, que para la misma concentración de iniciador la conversión ha sido mayor para los sistemas con Mentor 28.

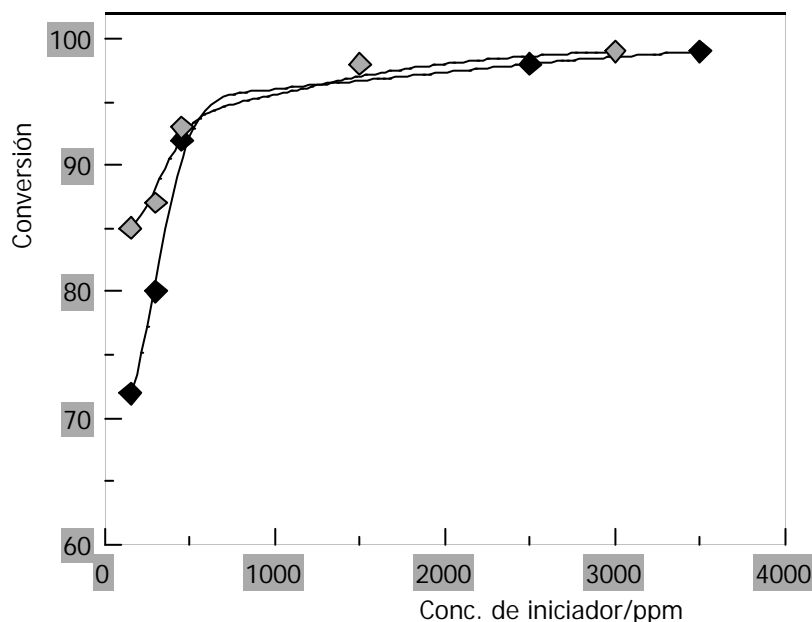


Figura 5. Conversiones obtenidas en la batería de reacciones recogidas en la Tabla 3 para formulaciones con Mentor 28 () y con Rolling-M245 ().

Además, cabe pensar que la concentración de radicales en estos sistemas puede ser menor ya que, para que se de la reacción redox el bisulfito debe de llegar a las micelas por el mecanismo de difusión y la alta viscosidad de estos sistemas, mayor en el caso de los sistemas con Mentor 28, hace pensar que dificulte la difusión y como consecuencia la concentración efectiva sea menor. Este efecto se ha observado al trabajar con concentraciones bajas, pero al trabajar con concentraciones superiores este efecto ha desaparecido. Existe, como se ha mencionado anteriormente, una diferencia en cuanto a las cinéticas siendo más rápidas éstas al trabajar con Rolling-M245. Luego se ha visto que a pesar de ser la cinética más rápida las conversiones obtenidas han sido inferior. Este efecto solamente se ha observado con concentraciones muy bajas de iniciador, luego la elección de la fase continua más interesante para la obtención de polielectrólitos con aplicaciones en el tratamiento de aguas vendrá determinado por el peso molecular obtenido en las muestras sintetizadas.

-Influencia de la temperatura de reacción. Teniendo en cuenta la gran importancia que tiene la temperatura en las reacciones químicas, en la Figura 4 se ha mostrado la influencia de la concentración de iniciador en la conversión obtenida para las dos temperaturas de síntesis. Prácticamente para todas las formulaciones las conversiones obtenidas para la temperatura superior son mayores, como se esperaba (32). Se ha podido ver como la influencia de la temperatura se hace menor a medida que la concentración de iniciador aumenta.

En la Figura 6 se muestra como varia la conversión en función de la concentración de monómero. Teniendo en cuenta que las conversiones son algo superiores para la temperatura más alta, la influencia de la temperatura en la conversión no depende de la concentración de monómero al contrario que la del iniciador, que se ha visto en la Figura 4 que a mayores concentraciones de iniciador la influencia de la temperatura ha disminuido. Cabe resaltar para el caso en que la concentración de iniciador es de 450 ppm las conversiones obtenidas para las dos temperaturas son similares.

-Influencia de la concentración de monómero. Sólo se ha trabajado con distinta concentración de monómero en la batería de reacciones recogida en la Tabla 2. Para el análisis de los resultados se han

representado en la Figura 6 los sistemas obtenidos para las dos temperaturas de síntesis. Se ha observado que en todos los casos las conversiones obtenidas son superiores al 70 %, tanto para la temperatura inferior como la superior. Se ha observado que la conversión aumenta ligeramente en función al aumento de la concentración de monómero. Este efecto ha sido observado recientemente para otro sistema en emulsión inversa con el mismo monómero (34).

En realidad se ha observado un ligero aumento al pasar de un 10 a un 20 % de concentración de monómero, y el aumento de ésta de 20 a 25 % no ha supuesto incremento en la conversión. Es fácil de entender que a pesar de que las concentraciones de iniciador respecto del monómero sean las mismas esta claro que a distintas concentraciones de monómero la cantidad de iniciador en el total de la emulsión es mayor cuando la concentración de monómero es mayor. No es difícil pensar que debido a la concentración de monómero la probabilidad de que éste reaccione sea mayor. Por esta razón, se observa que un aumento de la concentración de monómero supone una conversión mayor.

Además el calor desprendido en la reacción aumenta en función al aumento de la cantidad de monómero a reaccionar. La variación de la temperatura para las distintas concentraciones de monómero se muestra en la Tabla 4. En función al aumento de la concentración de monómero el calor desprendido en la reacción es mayor y esto hace que se acelere el sistema y que la velocidad de polimerización sea mayor y la conversión final también. Este efecto ya lo han estudiado otros autores para otro sistema en emulsión inversa (2).

Tabla 4. Variación de la temperatura para las distintas concentraciones de monómero.

% AM	T (°C)
10	2,5 - 3
20	5 - 7
25	6 - 8,4

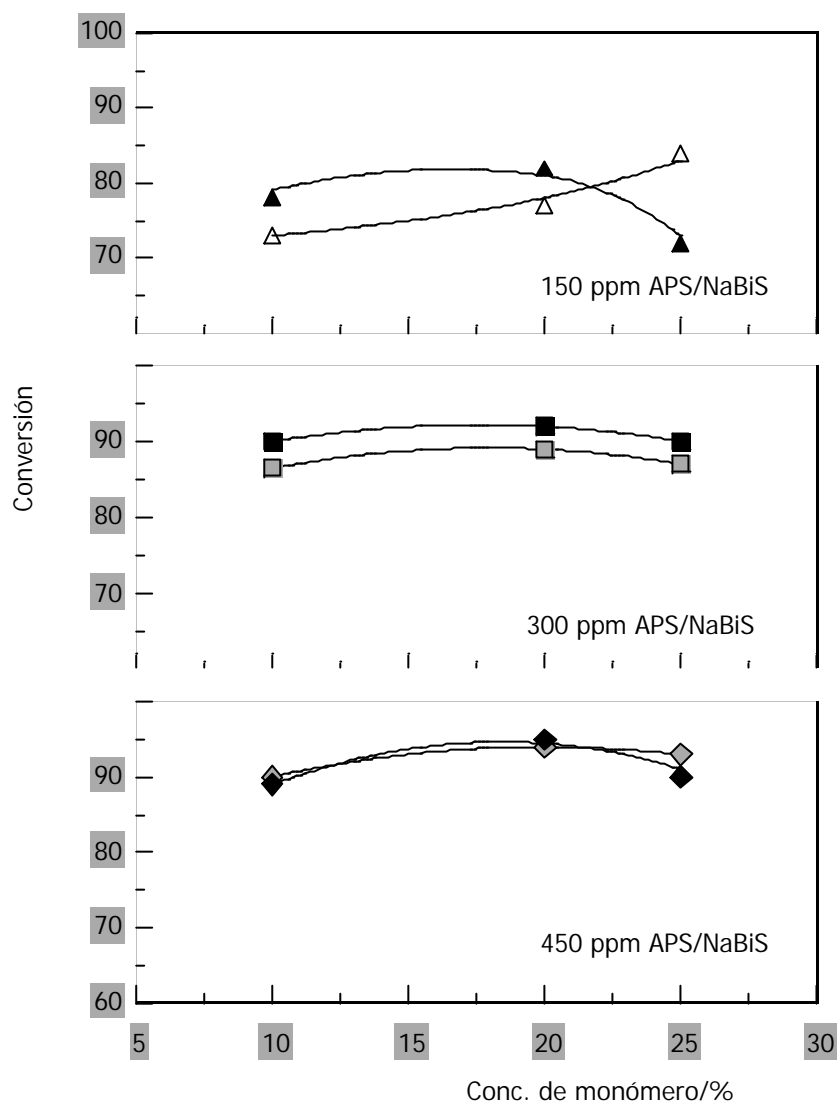


Figura 6. Conversión en función de la concentración de monómero con () 150 ppm, () 300 ppm y () 450 ppm a 25 °C y con () 150 ppm, () 300 ppm y () 450 ppm a 30 °C.

Tras analizar las cuatro variables que afectan a la conversión en los sistemas estudiados, se ha elegido como concentración interesante de iniciador 300 ppm ya que la utilización de una concentración superior no ha supuesto un aumento en la conversión. Además, se ha visto como un aumento de la concentración de monómero ha supuesto una mayor conversión. Además de presentar mayor conversión, desde el punto de vista económico resulta más interesante trabajar con sistemas con mayor porcentaje de materia activa. Por último, teniendo en cuenta que la temperatura no afecta de una forma muy acusada favoreciendo la conversión, la temperatura inferior resulta más interesante ya que el peso molecular se ve

favorecido a temperaturas bajas y además, desde el punto de vista de producción industrial, al tratarse de una reacción exotérmica, también es más interesante trabajar a la temperatura menor, ya que el control de la temperatura durante el proceso de polimerización es más sencillo y a la vez más barato. Respecto a la elección de la fase continua, desde el punto de vista de la conversión ha resultado más interesante el Mentor 28 pero la variación de temperatura en el transcurso de la reacción ha sido menor para los sistemas con Rolling-M245, luego sería necesario un análisis de los pesos moleculares y aspectos tales como estabilidad, velocidad de reacción, precio, etc... para la elección de una de las dos fases continuas, estudio que queda fuera del alcance de este trabajo.

Caracterización de las poliacrilamidas. Se han utilizado distintas técnicas experimentales para caracterizar las poliacrilamidas. A continuación se han recogido los resultados obtenidos a partir de la técnica de viscosimetría, siguiendo con la cromatografía de exclusión molecular (SEC) y por último, con la difusión de luz clásica (LS). Teniendo en cuenta que la caracterización de poliacrilamidas de alto peso molecular supone un muy laborioso trabajo experimental, se ha pensado en caracterizar a fondo las formulaciones más interesantes a nivel de aplicación y no hacer mucho hincapié en las formulaciones con un 10 % de concentración de monómero de la batería de reacciones con Mentor ya que resultan poco interesantes a nivel práctico. Además, se ha pensado en presentar en primer lugar la caracterización de la batería de reacciones recogidas en la Tabla 2 y a continuación las correspondientes a las formulaciones recogidas en la Tabla 3.

Para tener una idea del peso molecular de las poliacrilamidas se han realizado medidas de viscosidad absoluta con un viscosímetro de torsión Brookfield de cilindros concéntricos. Se ha podido tener una idea del peso molecular, ya que la viscosidad absoluta es proporcional a éste. Los valores de viscosidad absoluta para los polímeros sintetizados pueden verse en la Figura 7.

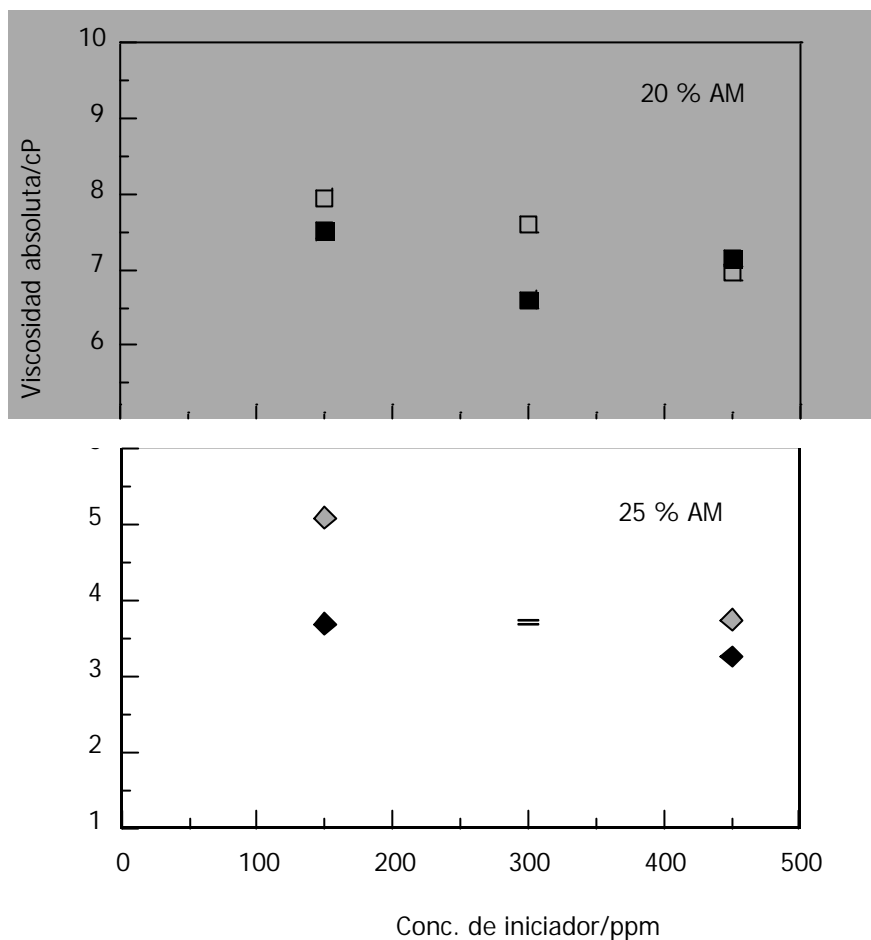


Figura 7. Viscosidades absolutas en función de la concentración de iniciador con () 20 % AM y () 25 % AM a 25 °C y con () 20 % AM y () 25 % AM a 30 °C.

Analizando los valores se puede tener una idea de la dependencia de las variables estudiadas. La influencia de la concentración de iniciador ha sido clara para las dos concentraciones de monómero. Respecto a la influencia de la temperatura no está tan clara pero sí se han observado valores ligeramente más altos en el sistema con un 25 % de concentración de monómero. En la polimerización en emulsión inversa, en el caso de que el iniciador sea soluble en la fase acuosa, muchos autores (35-37) proponen que el proceso es puramente una polimerización en suspensión y que sigue la cinética de las polimerizaciones en disolución. En principio, un aumento de la temperatura supondría una disminución en el peso molecular al igual que el aumento de la concentración de iniciador y un aumento en la concentración de monómero supondría un aumento en el peso molecular.

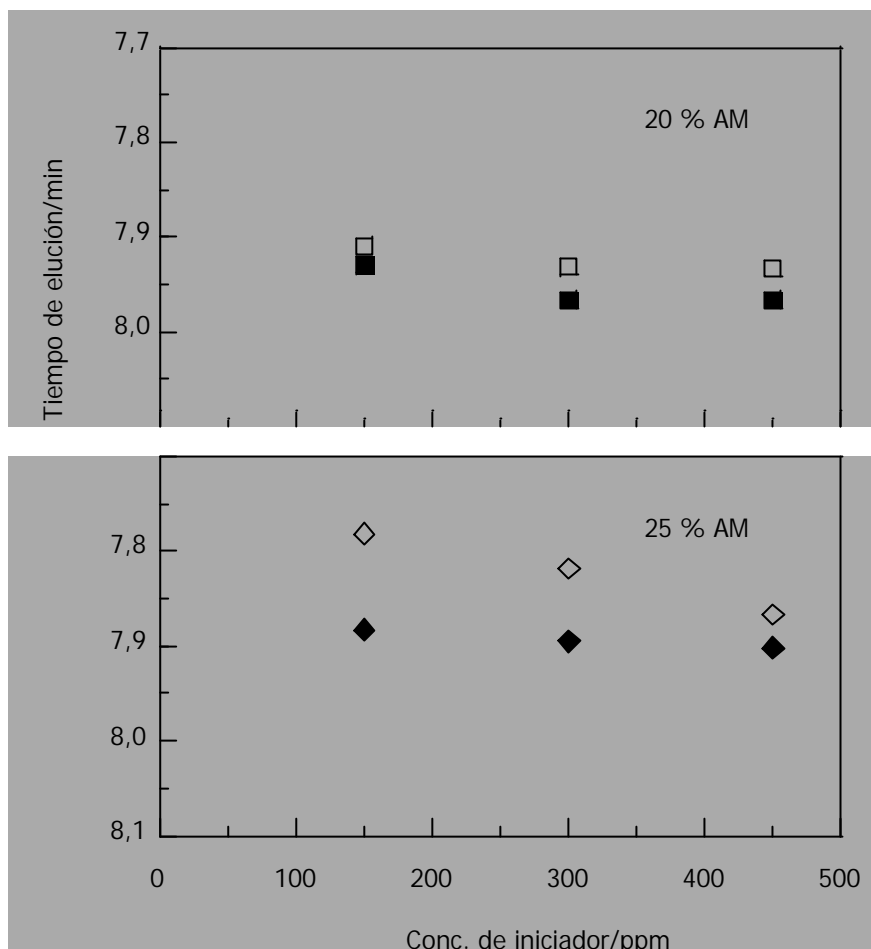


Figura 8. Tiempos de elución en función de la concentración de iniciador para 25 °C con () 20 % AM y () 25 % AM y para 30 °C con () 20 % AM y () 25 % AM.

Con las medidas realizadas en el viscosímetro de torsión Brookfield solamente ha sido posible observar la influencia de la concentración de iniciador y la influencia de la concentración de monómero. Se podría pensar que la influencia de la temperatura ha sido menor y que las medidas del viscosímetro de torsión Brookfield no han presentado la suficiente sensibilidad para detectarla.

Además, sólo se han analizado valores relativos en los pesos moleculares. Este tipo de información también se ha obtenido a partir de la cromatografía de exclusión molecular. Los volúmenes de retención para las distintas muestras pueden verse en la Figura 8.

A pesar de obtener valores muy parecidos, en esta técnica sí parece que se ha observado lo predicho en la teoría, es decir, se ha observado un aumento del peso molecular en función de la concentración de monómero y a su vez una disminución de éste en función de la concentración de iniciador y de la temperatura pero debido a la falta de patrones estos valores sólo han servido a nivel cualitativo. Además, teniendo en cuenta las pequeñas diferencias observadas, estos datos han sido tratados como datos comparativos. Esta técnica se ha visto que es más sensible que la viscosimetría de torsión Brookfield pero los resultados solamente han valido para tener una idea de la influencia en el peso molecular de las variables elegidas pero aún no se ha obtenido información de los pesos moleculares absolutos.

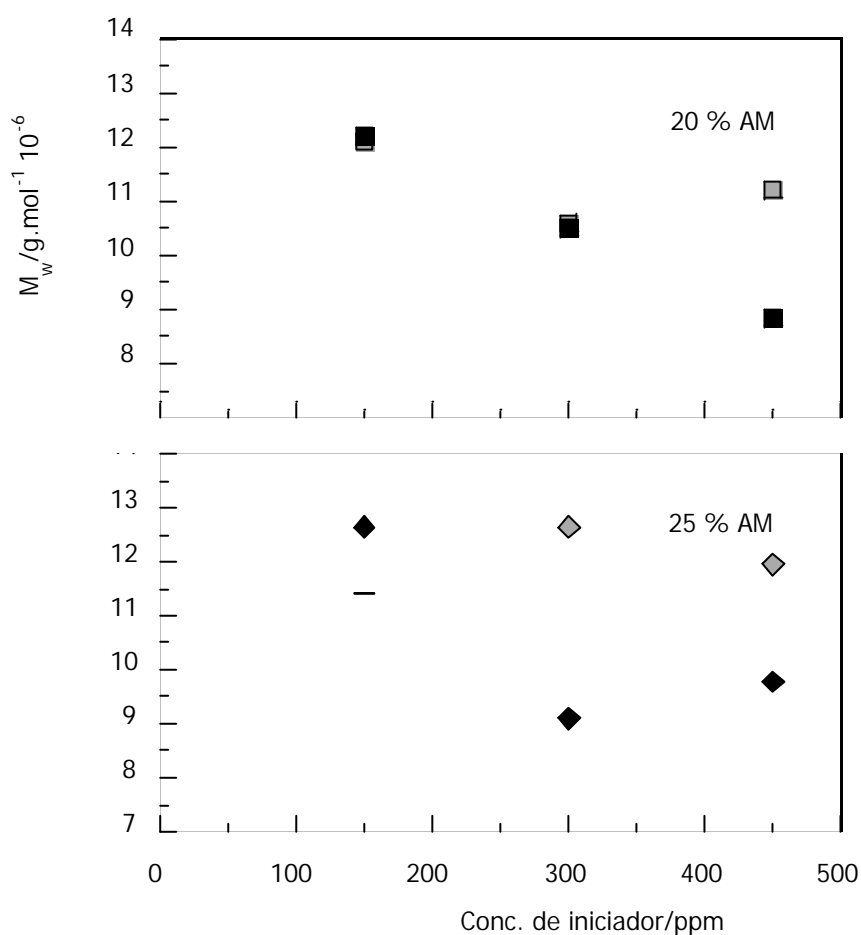


Figura 9. Peso molecular promedio en peso (M_w) en función de la concentración de iniciador para 25 °C con () 20 % AM y () 25 % AM y para 30 °C con () 20 % AM y () 25 % AM.

Se ha utilizado como última técnica de caracterización la difusión de luz estática (LS) y a partir de ésta se han podido conocer los valores de los pesos moleculares promedios en peso (M_w) que pueden verse en la Figura 9.

Exceptuando la concentración de iniciador más baja, es decir, la de 150 ppm, para el resto se ha observado que los pesos moleculares son algo menores para la temperatura de 30 °C, pero la influencia de la concentración de monómero no está nada clara. Respecto a la influencia de la concentración de iniciador se ha observado una ligera disminución del peso molecular en función al aumento de ésta. Este efecto se ha podido determinar con todas las técnicas utilizadas.

Hay que tener en cuenta que la polidispersidad de las muestras ha sido muy grande. Teniendo en cuenta que para todos los casos $M_w/M_v > 2$ y que además los pesos moleculares son muy altos, las medidas de difusión de luz conllevan un error muy grande (38). Por esta razón, se ha concluido que los pesos moleculares determinados por difusión de luz son del mismo orden y que esta técnica no ha sido capaz de determinar la influencia de la concentración de monómero y de la temperatura de síntesis.

Teniendo en cuenta el análisis de la conversión y haber elegido la concentración de 300 ppm a la temperatura de síntesis de 25 °C y con un 25 % de concentración de monómero y aportando la información obtenida a partir de la caracterización, se podría concluir que estas condiciones elegidas serían las más interesantes.

Tras la caracterización de las formulaciones recogidas en la Tabla 2 se ha visto cómo a partir del sistema utilizado en emulsión inversa se han sintetizado poliacrilamidas con muy alto peso molecular, en torno a $10 - 15 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que el peso molecular no se ha visto muy influenciado por las variables tales como concentración de iniciador, monómero y temperatura de síntesis en los intervalos de concentraciones y temperaturas en las que se ha trabajado.

A continuación se ha analizado la influencia de la naturaleza de la fase continua en el peso molecular de las muestras. Teniendo en cuenta que en cuanto a su aplicación, el rendimiento de las emulsiones es mayor cuanto mayor sea la concentración de polímero en la formulación, se ha estudiado la influencia de la fase continua para muestras con un 25 % de concentración de monómero y se ha trabajado con un intervalo más amplio de concentraciones de iniciador.

En el caso de las muestras recogidas en la Tabla 3 se han caracterizado solamente con dos técnicas experimentales, la viscosimetría de cilindros concéntricos y la difusión de luz estática. La preparación de muestras ha sido similar a la utilizada para los sistemas de la Tabla 2 y los datos de difusión de luz se han representado en las Figuras 11.

Se ha podido observar que la influencia de la concentración de iniciador en el peso molecular ha sido mucho más acusada para los sistemas en los que la fase continua ha estado constituida por Rolling-M245. Este efecto se ha visto tanto en las medidas de viscosidad absoluta, como en las medidas de peso molecular promedio en peso, recogidas en las Figuras 10 y 11 respectivamente. Este hecho se puede explicar recordando que el peso molecular de las poliacrilamidas sintetizadas en emulsión inversa depende de la concentración efectiva de radicales en el interior de las micelas, que a su vez es función de la reacción de oxidación-reducción que los origina y por lo tanto de las concentraciones existentes de APS y NaBiS en la formulación de partida. La iniciación del sistema requiere que el NaBiS atraviese la fase continua en la que no es soluble para que se introduzca en la fase acuosa contenida en el interior de las micelas. Por lo tanto su paso a través de la misma estaría gobernado por difusión y en consecuencia, las variables que gobiernan la transferencia de materia a través de la fase continua (Mentor o Rolling-M245) son las que en definitiva determinarán la concentración efectiva de bisulfito de sodio (NaBiS) en la fase acuosa, y por tanto la concentración real de radicales, que a su vez determinara el peso molecular obtenido.

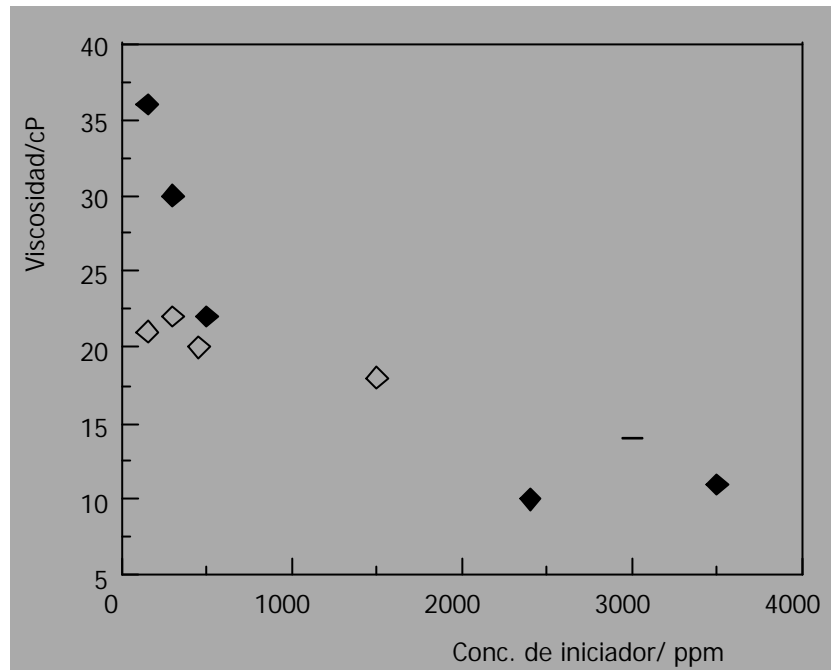


Figura 10. Viscosidades absolutas en función de la concentración de iniciador para sistemas sintetizados a 25 °C y con un 25 % de concentración de monómero con Mentor 28 () y Rolling-M245 () como fase continua.

Las variables que determinan la transferencia de materia son la viscosidad del medio, la temperatura, la agitación del sistema, la estructura de la fase continua, la estructura del tensioactivo y su concentración. Teniendo en cuenta que la temperatura, agitación, tensioactivo y su concentración se han mantenido constantes, la viscosidad y estructura de la fase continua son las variables a tener en cuenta. Ambas pueden influir, pero teniendo en cuenta que los aceites son de estructuras similares (hidrocarburos alifáticos lineales y isoparafínicos), de muy similar parámetro de solubilidad, y por tanto de muy similar polaridad, la viscosidad es la variable que controla el proceso. A mayor viscosidad de la emulsión, mayor resistencia a la transferencia de materia, menor concentración de NaBiS en la fase acuosa, menor concentración de radicales generados en la iniciación y, por tanto, mayor peso molecular. Este fenómeno es el que se ha observado tanto en la Figura 10 como en la 11. Las emulsiones en las que la fase continua estaba constituida por Mentor 28 han presentado mayor viscosidad y el peso molecular ha sido notablemente superior. Hay que añadir que este efecto sólo se ha dado para concentraciones de iniciador superiores a 1000 ppm. Para concentraciones inferiores los pesos moleculares se pueden considerar constantes teniendo en cuenta el error del $\pm 10\%$ que corresponde a la técnica de difusión de luz para

pesos moleculares altos y altas polidispersidades (38), es decir, para concentraciones inferiores a 1000 ppm los pesos moleculares de las poliacrilamidas han sido de $(11 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

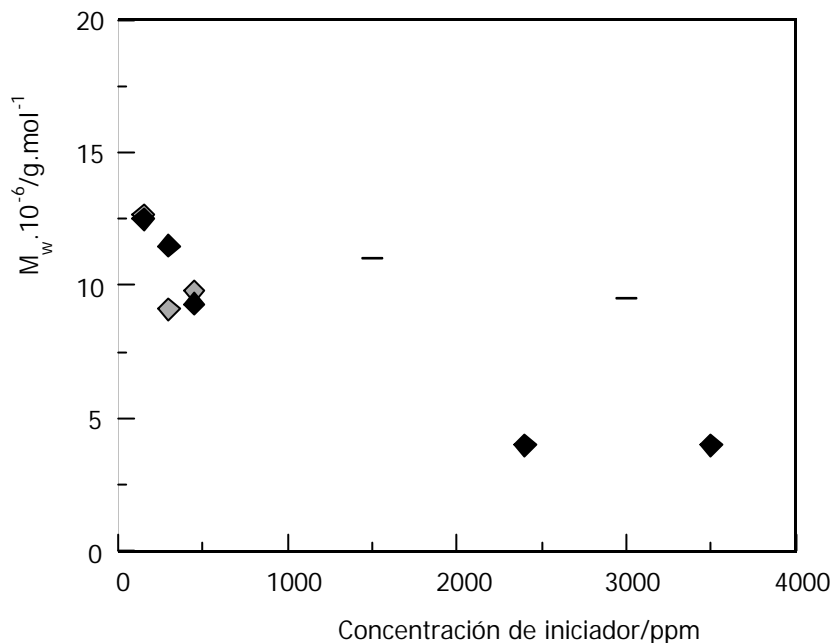


Figura 11. Pesos moleculares promedios en peso (M_w) en función de la concentración de iniciador para sistemas sintetizados a 25 °C y con un 25 % de concentración de monómero con Mentor 28 () y Rolling-M245 () como fase continua.

Para conocer de forma general la viscosidad de estas emulsiones antes de polimerizar, y eliminando la variable correspondiente a la concentración de monómeros, se ha medido la viscosidad de las emulsiones compuestas por agua, aceite y tensioactivo en relación 70:30 de fase acuosa/oleosa de modo que sea representativo de todas las formulaciones estudiadas. Las medidas se han realizado a la temperatura de 25 °C a una velocidad de 150 rpm y con el husillo 86. Las viscosidades para las emulsiones constituidas con Rolling-M245 y con Mentor 28 han sido de 48,0 y 166,5 cP respectivamente. Comparando con las viscosidades de los aceites (2,19 y 4,97 cP, respectivamente) se ha visto como esta diferencia ha dado lugar a una diferencia en la viscosidad de la emulsión y se ha traducido en una diferencia en el peso molecular obtenido.

Tras el análisis de la conversión de las reacciones y los pesos moleculares en esta segunda batería de reacciones se podría concluir que 500 ppm sería la concentración de iniciador más interesante con ambas fases continuas, ya que la conversión obtenida para ambos casos ha sido en torno al 90 % y el peso molecular obtenido ha sido del mismo orden, sobre 10^6 g.mol⁻¹. La cinética para el caso del Rolling-M245 ha sido más rápida, luego a nivel económico resultaría más interesante trabajar con ésta fase continua. De hecho, todo el estudio realizado para los sistemas catiónicos se ha realizado utilizando Rolling-M245 como fase continua.

AGRADECIMIENTOS. Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco, a ACIDEKA, S.A. y al Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco por el soporte financiero necesario para realizar este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. S. Sarac, Prog. Polym. Sci. **24**, 1149 (1999).
- (2) X. Ge, Y. Qiang, X. Xiangling y Z. Zhicheng, Polymer, **39**, 10, 1917 (1998, (a)).
- (3) X. Ge, Y. Qiang, X. Xiangling, Z. Zhicheng y Ch. Gaosheng, Journal of Applied Polymer Science, **67**, 1005 (1998, (b)).
- (4) D. Hunkeler, A. E. Hamielec y W. Baade, Polymer, **30**, 127 (1989).
- (5) J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, J. B. Schaeffer, E. B. Bradford y R. M. Willey, Adv. Chem. Ser., **34**, 32 (1962).
- (6) V. F. Kurenkov y L. M. Shipova, Polym.-Plast. Technol. Eng., **36**, 723 (1997).
- (7) J. Hernández-Barajas y D. Hunkeler, Polymer, **38**(2), 437 (1997(a)).
- (8) J. Hernández-Barajas y D. Hunkeler, Polymer, **38**(22), 5623 (1997(b)).
- (9) F. Chen y E. J. Connors, Patente nº 1/4 5,006,596, Betz Laboratories, Inc., 1-14 (1991).
- (10) B. R. Bhattacharyya y J. W. Sparapany, U.S. Pat. 5.137.641 (1992).
- (11) J. Hernández-Barajas, D. J. Hunkeler y M. Petro, J. Appl. Polym. Sci., **61**, 1325 (1996).
- (12) B. T. Croll, Analyst, **97**, 281 (1972).

- (13) B. T. Croll y G. M. Simkins, *Analyst*, **97**, 281 (1972).
- (14) A. Hashimoto, *Analyst*, **101**, 932 (1971).
- (15) E. R. Husser, R. H. Stehl, D. H. Prince y R. A. Delap, *Anal. Chem.*, **49**, 155 (1977).
- (16) F. J. Ludwig y M. F. Besand, *Anal. Chem.*, **50**, 185 (1978).
- (17) L. Brown y M. Rhead, *Analyst*, **104**, 391 (1979).
- (18) D. J. Hunkeler, Tesis Doctoral, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, (1990).
- (19) D. R. Anderson y A. J. Frisque, U.S. Pat. 3.734.873 (1973).
- (20) D. R. Anderson y A. J. Frisque, U.S. Pat. 3.624.019 (1971).
- (21) J. C. Chuang, U.S. Pat. 5.206.316 (1993).
- (22) D. Moench, H. Hartmann y H. U. Wekel, U.S. Pat. 5.292.800 (1990).
- (23) L. R. Mura, U.S. Pat. 4.230.608 (1980).
- (24) G. J. Venema, U.S. Pat. 3.852.234 (1974).
- (25) W. M. Kulicke, R. Kneiweske y J. Klein, *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 373 (1982).
- (26) Manual de Instrucciones, Brookfield Engineering Laboratories, Inc., (1997).
- (27) W. Goetzinger, L. Kotler, E. Carrilho, M.C Ruiz-Martinez, O. Salas-Solano y B.L. Karger, *Electrophoresis*, **19**, 242 (1998).
- (28) I. Katime y J.R. Quintana "Comprehensive Polymer Science" Ed. Booth C. y Price C., Pergamon Press, Oxford, Vol. **1**, (1989).
- (29) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948)
- (30) B. Chu "Laser Light Scattering", 2nd Ed., Academic Press, New York 1991.
- (31) P. Becher "Emulsion: Theory and Practice", Reinhold, New York, 1965.
- (32) I. Katime "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial UPV, Bilbao, 1994.
- (33) J. Leonard, *Polymer Handbook*, 4^a ed., J. Brandrup, E.H. Immergut y E.A. Grulke (Editores), John Wiley & Sons, New York, 1999.
- (34) X. Zushun, Ch. Yuanchun, Z. Gueijun, Ch. Shiyuan y F. Linxian, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2719 (1999).
- (34) L.M. Minsk, C. Kotlarchik, G.N. Meyer y W.O. Kenyon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 133 (1974).
- (35) W. Baade y K.H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, **20**, 505 (1984).

(36) W. Baade y K.H. Reichert, Makromol. Chem. Rapid Commun., **7**, 235 (1986).

(37) S.K. Ghosh y B.M. Mandal, Polymer, **34**, 4287 (1993).

(38) M. Huglin, "Light Scattering From Polymer Solutions", **Cap. 5**, 145 (1972).