



Síntesis de poliacrilamida parcialmente hidrolizada modificada con ácido tánico con potencial aplicación en recuperación mejorada de hidrocarburo

Ramses Segundo Meleán^{1,2}, Juan Manuel Milanesio^{2,3}, Miriam Cristina Strumia^{1,2}, Facundo Mattea^{1,2}

1. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Haya de la Torre y Av. Medina Allende, Córdoba, X5000HUA, Argentina.
2. Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA), Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, X5016GCA, Argentina.
3. Departamento de Química Industrial y Aplicada, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 299, Córdoba, X5000JJC, Argentina.

*E-mail: ramsesmelean@gmail.com

PALABRAS CLAVES

Ácido tánico
Viscosidad
Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)
Reología

RESUMEN

En este estudio, se sintetizó un nuevo copolímero mediante la modificación de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) a través de una reacción de esterificación entre los grupos carboxílicos del copolímero y los grupos alcohol del ácido tánico. El objetivo fue obtener una macromolécula con estructuras ramificadas laterales y estudiar su impacto en la viscosidad de soluciones acuosas para su potencial aplicación en recuperación mejorada de petróleo. Las macromoléculas sintetizadas se caracterizaron por FTIR para confirmar la incorporación covalente del ácido tánico a la estructura del copolímero. Los resultados mostraron que la adición de 0,4; 4,0 y 10,0 % en peso de ácido tánico a la mezcla de reacción inicial produjo polímeros con diferentes niveles de monómero ramificado incorporado. Finalmente, se evaluaron las propiedades reológicas de soluciones acuosas de los copolímeros sintetizados para investigar los efectos de las interacciones intra e intermoleculares que resultaron de la incorporación del comonómero ramificado. Los resultados mostraron que la viscosidad de las soluciones fueron un 440 % mayor que la del poli(acrilamida-co-ácido acrílico) original en agua.

Synthesis of partially hydrolyzed polyacrylamide modified with tannic acid with potential application in enhanced oil recovery

KEYWORDS

Tannic acid
Viscosity
Poly(acrylamide-co-acrylic acid)
Rheology

ABSTRACT

In this study, a novel copolymer was synthesized by modifying poly(acrylamide-co-acrylic acid) via esterification of the carboxylic groups in the copolymer with the alcohol functional groups of tannic acid. The aim was to obtain a copolymer with lateral branched structures and study their impact on the viscosity of aqueous solutions for potential application in enhanced oil recovery. The synthesized macromolecules were characterized by FTIR to confirm the covalent incorporation of tannic acid. The results revealed that adding tannic acid at concentrations of 0.4, 4.0, and 10.0% in the reaction produced polymers with different levels of incorporated branched monomer. Finally, the rheological properties of aqueous solutions of the obtained copolymers were evaluated to investigate the effects of the incorporated intra- and intermolecular interactions. The results demonstrated that the viscosity of the solutions were at least 440% greater compared to the original poly(acrylamide-co-acrylic acid) in water.

1. Introducción

La poli(acrilamida-co-ácido acrílico) también conocida como poli(acrilamida parcialmente hidrolizada) (HPAM), es el copolímero sintético más ampliamente utilizado en la recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR, por sus siglas en inglés). Debido a su naturaleza hidrosoluble, a su resistencia al ataque de bacterias, a la disponibilidad de sus monómeros, y a la relativa facilidad con la que puede sintetizarse con un peso molecular promedio en peso (Mw) elevado (entre 2×10^6 y 30×10^6 Da), la HPAM se ha posicionado como el agente viscosificante de mayor uso en pozos petroleros. En solución acuosa, este polímero alcanza viscosidades comparables a las del petróleo presente en el yacimiento, haciendo que el índice de movilidad se aproxime a 1 y contribuyendo a la mejora de la recuperación de petróleo (Druetta et al., 2019).

Existen dos enfoques distintos para ajustar la viscosidad de las soluciones acuosas de polímeros comerciales y adaptarlas a los requisitos del yacimiento. El primer enfoque implica regular el peso molecular promedio en peso de la HPAM, mientras que el segundo enfoque consiste en modificar la estructura molecular de la misma mediante la incorporación de pequeñas cantidades de uno o más comonómeros que le confieran propiedades asociativas, que en consecuencia resulten en un aumento de la viscosidad o que les permitan resistir condiciones específicas del yacimiento, como la temperatura, el pH y la salinidad del agua (Feng et al., 2005; Scott et al., 2020).

Wever et al. (2011), compararon más de 80 modificaciones químicas de la HPAM, centrándose específicamente en comonómeros lineales. Su objetivo consistió en establecer una correlación entre la estructura molecular de los polímeros sintetizados y sus propiedades, poniendo un énfasis particular en la viscosidad de las soluciones acuosas y su relevancia en las aplicaciones de EOR. Durante el estudio, los investigadores analizaron la influencia de diversas variables, tales como el pH, la salinidad y la temperatura, y su impacto en las propiedades fisicoquímicas de los polímeros.

Scott et al. (2020) llevaron a cabo una revisión comparativa de varios comonómeros lineales, entre los que se incluyen el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), la N-vinilpirrolidona (NVP) y el N,N-dimetilacrilamida (NNDAM). Estos comonómeros mostraron resistencia frente a la

presencia de sales, la temperatura y el esfuerzo de corte. El ácido tánico (AT) es un compuesto polifenólico ramificado que puede extraerse del roble y de cáscaras de frutas, entre otros (Ge et al., 2019). Es soluble en agua y su estructura se compone de un anillo de glucosa en posición central, seguido de una capa de cinco unidades de ácido gálico unidas mediante enlaces éster (Basak et al., 2021). La Figura 1 muestra un esquema de la estructura molecular del AT. La presencia de grupos hidroxilo y anillos fenólicos en la estructura de la molécula le confiere la capacidad de interactuar con otras macromoléculas a través de enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas intramoleculares y apilamiento π - π , lo que resulta en propiedades antimicrobianas, buena estabilidad química y térmica (Bae et al., 2021; Guo et al., 2019).

El AT ha sido utilizado en el desarrollo de membranas. Yan et al. (2020) demostraron la efectividad del AT como modificador de superficie para la creación de membranas mixtas. También se utilizó para la formación de superficies superhidrofílicas, membranas antifouling, y como compatibilizante en la producción de membranas poliméricas y nanomateriales. Además, el AT ha sido empleado en la creación de membranas selectivas para compuestos específicos. En 2021, Basak et al. (2021) presentaron el uso del AT como retardante de llama de origen biológico para diferentes materiales, incluyendo algodón, lana, seda, resina epoxi, poliéster y nylon. Los autores atribuyeron las propiedades retardantes de fuego a los polifenoles aromáticos presentes en el AT. Por su parte, Guo et al. (2019) investigaron diversas aplicaciones del AT, tales como su aplicación en liberación de fármacos, como agente antibacteriano, agente coordinador de metales, antioxidante, adhesivo y entrecruzante en la producción de hidrogeles y recubrimientos de partículas. Liang et al. (2021) utilizaron AT para la encapsulación de nanopartículas de zeína y pectina, y encontraron que el AT fue capaz de encapsular las proteínas, preservando sus propiedades antioxidantes y liberándolas de manera progresiva bajo condiciones simuladas del tracto gastrointestinal. Además, se observó que el AT mostró resistencia a la salinidad, la temperatura y la acidez debido a las interacciones fuertes establecidas entre el AT y las nanopartículas de zeína-pectina. El AT también fue utilizado como agente adhesivo en la formación de un hidrogel inteligente con arcilla, tal como lo describen Han & Yang (2021). Los autores demostraron la formación de un hidrogel físico reversible que, en un momento determinado, se transformó en un hidrogel químico

irreversible, perdiendo su capacidad adhesiva (Han & Yang, 2021).

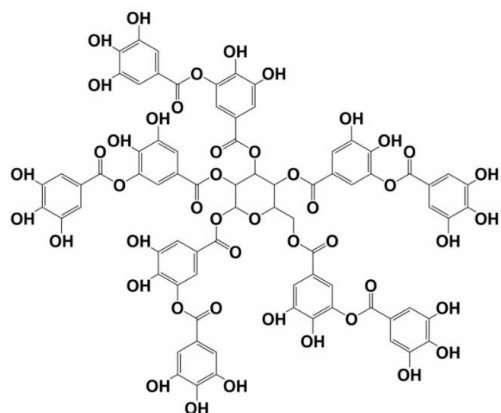


Figura 1. Estructura molecular de ácido tánico (AT)

En otro estudio realizado en 2022, desarrollaron un sensor basado en gelatina injertada con polipirrol, acrilamida y AT. Los resultados mostraron que la adición de AT mejoró las propiedades mecánicas del sensor al aumentar su elasticidad y su rendimiento eléctrico (Qie et al., 2022). A partir de los antecedentes mencionados, se considera que el AT puede, potencialmente, debido a sus interacciones inter- e intracadena, generar propiedades asociativas en la HPAM modificada. Estas propiedades pueden aumentar la viscosidad de las soluciones acuosas de polímeros en comparación con las soluciones acuosas convencionales de HPAM. En este sentido, el objetivo principal de este estudio fue la síntesis y caracterización de HPAM modificada con AT como agente espesante en soluciones acuosas, en vistas de una potencial aplicación en EOR.

2. Materiales y métodos

Materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos sin purificación o tratamiento previo: ácido acrílico, con una pureza del 98 % (número CAS 79-10-7); acrilamida, con una pureza del 99 % (número CAS 2094- 98-6) y 1,1'-Azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (ABCN) (número CAS 2094-98-6), todos adquiridos en Sigma Aldrich (St. Louis, MO). El AT, con una pureza del 88 % (número CAS 1401-55-4) fue provisto por Mallinckrodt Chemical Works (St. Louis, MO). El carbonato de potasio (K_2CO_3), con una pureza del 99 % (número CAS 584-08-7), fue adquirido en AnalaR Analytical Reagent (Chadwell Heath, Inglaterra), mientras que el acetato de etilo, con una pureza del 99 % (número CAS 141-78-6) se adquirió en Anedra (Buenos Aires, Argentina). El agua deuterada con una

pureza del 99,9 % (número CAS 7789-20-0) fue provista por Merck MagniSolv®, mientras que el agua Milli-Q se preparó en el laboratorio.

Síntesis y purificación del copolímero poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (HPAM)

La síntesis se realizó por copolimerización conjunta de acrilamida y ácido acrílico (HPAM) mediante una reacción radicalaria no controlada. La mezcla reactiva inicial fue de 74,6% de acrilamida (4,64 g) y un 25,4 % de ácido acrílico (1,58 g) p/p, una composición monomérica típica de polímeros utilizados en EOR (Scott et al., 2020). Se empleó el iniciador térmico ABCN a una concentración molar de 0,05%, y tanto el iniciador como los monómeros se disolvieron en 30 mL de acetato de etilo para la reacción (Juárez Data et al., 2020). Las cantidades relativas de cada monómero fueron seleccionadas conociendo sus relaciones de reactividad en el acetato de etilo: 0,46 y 0,28, respectivamente (Nazaripour et al., 2012). Dado que ambas relaciones de reactividad son inferiores a 1, se favorecen las reacciones de heteropropagación (entre dos monómeros distintos) en lugar de las de homopropagación (entre dos monómeros idénticos), favoreciendo la conformación de un tipo de copolímero alternante (Hamielec et al., 1989). La reacción se llevó a cabo en un recipiente cerrado de acero inoxidable que fue purgado con nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente, el recipiente se colocó en un baño térmico a 90 ± 1 °C con agitación a 800 rpm durante 12 horas, siguiendo el procedimiento descrito por Juárez Data et al. (Juárez Data et al., 2020). El copolímero sintetizado se purificó mediante lavado y filtración utilizando 100 mL de acetato de etilo. El lavado se realizó poniendo en contacto el copolímero con el solvente y agitando a 400 rpm durante 30 minutos en cada uno de los tres ciclos. Posteriormente, el copolímero purificado se secó durante 24 horas en un horno de vacío a 45 ± 1 °C hasta alcanzar peso constante.

Síntesis y purificación del polímero Ácido tánico - HPAM

El copolímero HPAM injertado con ácido tánico (HPAM-AT) se sintetizó mediante esterificación. Los grupos carboxílicos de las unidades de ácido acrílico en el HPAM reaccionan con los grupos hidroxilo del AT en un medio acuoso utilizando carbonato de potasio como catalizador. Se prepararon tres copolímeros de HPAM-AT con diferentes cantidades de AT (0,4, 4,0 y 10,0% p/p) en relación a la masa de HPAM utilizada. La reacción de esterificación se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Chen et al. (2019). Para ello, se preparó una solución acuosa de

HPAM al 4% p/p. A esta solución se le agregó el catalizador (K_2CO_3) en una proporción de 4:1 HPAM:catalizador. La solución se agitó a 600 rpm y a 25 ± 1 °C durante aproximadamente 12 horas hasta obtener una solución translúcida. Simultáneamente, se prepararon tres soluciones de AT. Cada una de estas soluciones se agitó a 800 rpm durante 1 hora y a una temperatura de 25 ± 1 °C. La masa de AT en cada solución correspondía a un 0,4, 4,0 y 10,0% p/p de la masa total de HPAM de la solución madre de polímero. A continuación, la solución de HPAM se colocó en un baño de hielo a 10 ± 1 °C, y la solución de AT se agregó gota a gota. La mezcla resultante se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 25 ± 1 °C durante 12 horas para lograr la esterificación completa. Después de completar la reacción de esterificación, el polímero se sometió a un proceso de purificación por diálisis utilizando una membrana de 50 kDa. Con el objetivo de eliminar por completo el AT y el K_2CO_3 remanente, la solución acuosa del polímero se dializó en 6 ciclos, cada uno con una duración de 12 horas. La solución purificada resultante se secó en un horno de vacío a 45 °C durante un período de 72 horas, o hasta que alcance peso constante. Los copolímeros resultantes serán denominados de aquí en adelante como: HPAM-AT 0,4%, HPAM-AT 4,0% y HPAM-AT 10,0% de acuerdo a las concentraciones de la mezcla reactiva inicial de esterificación.

Caracterización de los polímeros

Los polímeros obtenidos se analizaron por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para observar la incorporación del AT a la cadena de la HPAM. Además, se estudió el comportamiento reológico de las soluciones acuosas de los copolímeros, determinando su viscosidad aparente a $10\ s^{-1}$.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros FTIR de los copolímeros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet iN10 (Thermo Fisher Scientific, USA). Los espectros se registraron en el rango de $600-4000\ cm^{-1}$, realizando un promedio de 64 escaneos por muestra. Las muestras se analizaron directamente sobre una placa de oro, sin requerir ningún otro tipo de preparación, y utilizando un detector de mercurio-cadmio-telurio.

Comportamiento reológico

La caracterización reológica de las soluciones de copolímeros se realizó en un reómetro modelo MCR301 de Anton Paar (Alemania), equipado con

una geometría de cono-plato de 50 mm de diámetro (CP-50). Para mantener la temperatura constante en $25,00 \pm 0,01$ °C y prevenir la evaporación de la muestra, se utilizó un peltier (modelo H-PTD200). Se colocaron aproximadamente 580 μL de la solución polimérica en el plato y luego el cono se ubicó en la posición de medición. Antes de realizar las mediciones, se aplicó a la muestra un esfuerzo cortante constante de $10\ s^{-1}$ durante 3 minutos para su preparación, seguido de otros 3 minutos adicionales para alcanzar el equilibrio térmico. Una vez preparada la muestra, se llevaron a cabo tres pruebas reológicas distintas. En primer lugar, se realizó un barrido de esfuerzo cortante que abarcó desde $1\ s^{-1}$ hasta $1000\ s^{-1}$, generando un total de 31 puntos de datos a lo largo de aproximadamente 80 minutos. Finalmente, se llevó a cabo una segunda prueba de rotación que consistió en aplicar tres ciclos alternados de velocidad de corte constante durante 2 minutos: una velocidad de corte baja a $7,34\ s^{-1}$ y una más alta de $1000\ s^{-1}$, comenzando desde el valor más bajo, registrando la viscosidad. Las soluciones poliméricas utilizadas en todos los ensayos reológicos se prepararon disolviendo el polímero en agua Milli-Q con una concentración de 10.000 mg/L, mediante agitación a 400 rpm durante un periodo de 24 horas.

3. Resultados y discusiones

La HPAM sintetizada mediante polimerización radicalaria no controlada tuvo un aspecto de polvo blanco, soluble en agua, y el proceso tuvo un rendimiento gravimétrico de $96 \pm 3\%$ después de su purificación. Para determinar dicho rendimiento, se comparó la masa de los monómeros utilizados con la del producto final obtenido después de su diálisis. El producto de la esterificación de la HPAM con AT fue un polvo de color verde que también se mostró soluble en agua. En la Figura 2 se muestra la reacción de esterificación entre la HPAM y el AT, la cual se basa en una reacción de sustitución nucleofílica en medio básico, donde el catalizador básico (K_2CO_3) desprotona al AT, generando un oxianión que ataca al grupo carbonilo de la HPAM y forma un complejo intermedio. La reorganización de este complejo conduce a la liberación de un anión hidroxilo, que se convierte en agua al recibir un protón del carbonato de potasio. Como producto final de la reacción se obtiene el HPAM-AT, mientras que el agua y el carbonato de potasio son subproductos de reacción. Se obtuvieron rendimientos gravimétricos del $94 \pm 2\%$ para HPAM-AT 0,4%, $93 \pm 4\%$ para HPAM-AT 4,0% y $90 \pm 3\%$ para HPAM-AT 10,0 %.

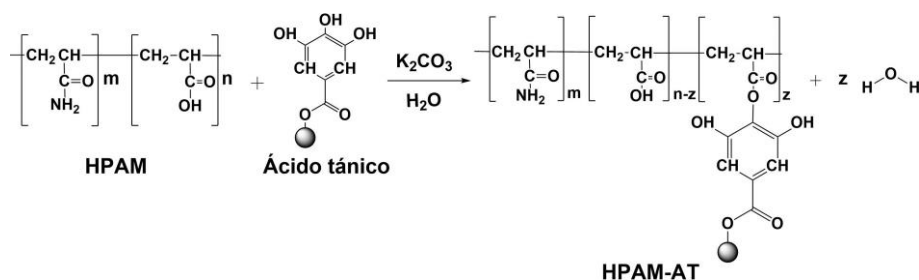


Figura 2. Reacción de modificación de la HPAM con AT.

El análisis FTIR se realizó para evaluar el avance de la reacción de esterificación. En la Figura 3 se muestran las señales características relevantes analizadas en este estudio. La incorporación de AT en la estructura del copolímero pudo verificarse a través de las señales en las siguientes frecuencias: 1715, 1580, 1033 y 800 cm^{-1} . Estas señales corresponden a la formación de ésteres carbonílicos en la reacción de esterificación, los enlaces π aromáticos, las vibraciones de estiramiento del oxígeno-carbonilo en los ésteres presentes en la molécula y el movimiento flexión de los enlaces C-H en los aromáticos incorporados, respectivamente. Para evaluar el grado de incorporación de AT en los polímeros, se hizo el cociente entre la señal atribuida a los grupos -OH (3370 cm^{-1}), exclusivos del ácido tánico, con respecto a la señal del carbonilo de la amida (1650 cm^{-1}), exclusiva del monómero de acrilamida. Al no variar la cantidad de acrilamida utilizada en las síntesis, esta última señal actúa como señal de referencia. Es por esto que la relación entre ambos picos aumenta a medida que aumenta la incorporación de AT por esterificación, de acuerdo a lo que se muestra en la Tabla 1, y siguiendo la ecuación 1.

Tabla 1. Intensidad relativa de -OH de los polímeros sintetizados

Copolímero	Intensidad relativa -OH
HPAM	0,64
HPAM-AT 0,4 %	0,93
HPAM-AT 4,0 %	1,03
HPAM-AT 10,0 %	1,24

$$\text{Intensidad relativa de -OH} = \frac{\text{Intensidad de -OH}_{3370}}{\text{Intensidad de -NH}_{1650}} \quad (1)$$

Las demás señales características corresponden a: 3370 cm^{-1} , las vibraciones de los grupos -OH; entre 3370 y 3200 cm^{-1} , las vibraciones de estiramiento del grupo N-H; 2945 cm^{-1} , el estiramiento del grupo

-CH₂; 1650 cm^{-1} , el estiramiento de la amida C=O; y a 1605 cm^{-1} , el estiramiento del ácido carboxílico C=O. No es posible inferir la incorporación del AT analizando ninguna de estas señales por sí solas. Existen antecedentes en la literatura de incorporación de AT a la estructura de diferentes polímeros. Por ejemplo, Mahdavi et al. (2023) describieron la modificación de una membrana de polietersulfona mediante la formación de un hidrogel compuesto por AT y polietilenglicol. En sus espectros FTIR, se observaron las señales características a 1720 cm^{-1} correspondientes al carbonilo del éster, así como los enlaces π aromáticos ubicados entre 1460 y 1610 cm^{-1} . Del mismo modo, Jing et al. (2019) realizaron un injerto de AT en quitosano con el objetivo de conferir capacidad antioxidante al material. En su análisis, detectaron la señal del éster a 1720 cm^{-1} y las vibraciones de los enlaces π aromáticos a 1617 y 1542 cm^{-1} .

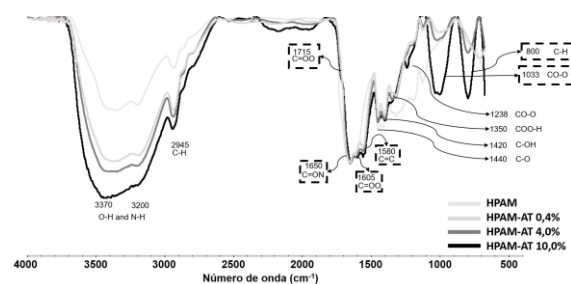


Figura 3. Espectros FTIR de los copolímeros sintetizados.

En relación al análisis reológico de soluciones de los copolímeros, la viscosidad es una propiedad crítica en el contexto de la EOR. En la Figura 4 se muestra la relación entre la viscosidad y la velocidad de corte para la HPAM y los copolímeros HPAM-AT 0,4%, HPAM-AT 4,0% y HPAM-AT 10,0%. El injerto de las cadenas de AT a la cadena principal del polímero resultó en un aumento significativo de la viscosidad. Además, se observó que un mayor grado de

esterificación se traduce en viscosidades más altas a una velocidad de corte determinada.

Por ejemplo, a una velocidad de corte de 10 s^{-1} , que es relevante para las aplicaciones de EOR, la viscosidad de HPAM es de 5,3 cP, mientras que HPAM-AT 0,4%, HPAM-AT 4,0% y HPAM-AT 10,0% presentan viscosidades de 23,3, 26,6 y 33,1 cP, respectivamente, proporcionando un incremento de viscosidad para los polímeros modificados de 440 %, 502 % y 625 % veces más que el HPAM original, respectivamente. Es importante destacar que la viscosidad de las soluciones poliméricas se mantiene relativamente constante para velocidades de corte en el rango de 1 s^{-1} a 100 s^{-1} , lo que sugiere que las interacciones intermoleculares e intramoleculares no se ven interrumpidas por el alineamiento inducido por el movimiento de corte.

Hasta la fecha, no se encontraron en la literatura publicaciones previas de viscosidades de soluciones poliméricas incorporando AT en su estructura. Sin embargo, se han reportado aumentos en la viscosidad de emulsiones preparadas con polímeros sintéticos y proteínas modificadas con AT. Por ejemplo, Wang et al. (2022) observaron un incremento en la viscosidad de emulsiones aceite-agua utilizando una proteína soluble en agua modificada con AT. Los autores atribuyeron este comportamiento a las interacciones covalentes y no covalentes entre los polifenoles de AT y la proteína.

Del mismo modo, Yang et al. (2021) encontraron que aumentar la cantidad de AT en un complejo de partículas de quinina y AT (CP-AT) resultó en una mayor viscosidad de la emulsión debido a la formación de enlaces físicos entre el AT y las partículas de CP. Sin embargo, la viscosidad disminuyó a elevadas velocidades de corte debido a la ruptura de estas interacciones físicas. En ambas investigaciones, se utilizaron complejos de AT con proteínas como agentes espesantes y estabilizadores para mejorar la formación y estabilidad de emulsiones en aplicaciones en alimentos.

Se ha reportado que el AT presenta una variedad de interacciones con los polímeros, incluyendo enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, electrostáticas y de coordinación (An et al., 2019; Guo et al., 2019; Jafari et al., 2022). De acuerdo a ese antecedente, en este trabajo el AT incorporado a la cadena sería capaz de formar cinco tipos de enlaces de hidrógeno con la HPAM: los hidrógenos de la

amida ($-\text{NH}_2$) con los oxígenos hidroxilo del AT ($-\text{NH}_2 \cdots \text{OH}$), los oxígenos carbonilo del ácido carboxílico ($-\text{COO}$) con los hidrógenos hidroxilo del AT ($\text{O}=\text{CO} \cdots \text{HO}$), los hidrógenos del ácido carboxílico con los oxígenos hidroxilo del AT ($\text{O}=\text{COH} \cdots \text{OH}$), y los oxígenos polifenoles del AT con los hidrógenos de la amida y/o ácido carboxílico del polímero ($\text{AR}-\text{O} \cdots \text{H}_2\text{N}$ y $\text{AR}-\text{O} \cdots \text{HO}$).

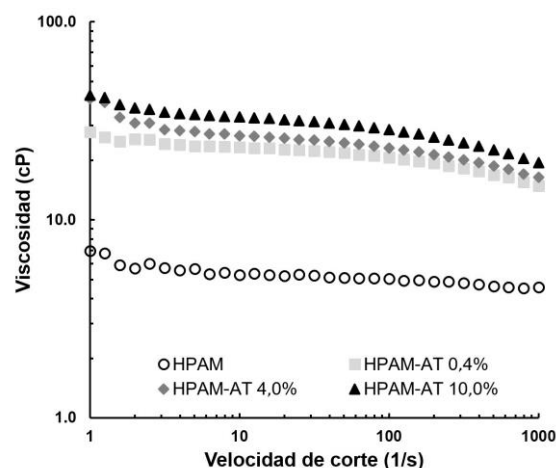


Figura 4. Viscosidad versus tasas de corte de los copolímeros sintetizados.

Además, están las interacciones de acoplamiento π - π de los polifenoles de AT, y las interacciones electrostáticas que ocurren entre los grupos amida protonados en el polímero y los grupos hidroxilo desprotonados en los polifenoles de AT ($\text{AR}-\text{O}^- \cdots +\text{NH}_3$). Estas diversas interacciones podrían desempeñar un papel clave en la formación de una red física entre las cadenas de copolímero, incrementando la viscosidad de las soluciones acuosas y estabilizando dicha red en un amplio rango de velocidades de corte.

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos en las pruebas cíclicas de velocidad de corte alternante. Las mismas se realizaron con el propósito de determinar la capacidad de la solución polimérica de recuperar su viscosidad original después de ser sometida a ciclos de esfuerzos de corte repetidos, emulando los esfuerzos a los que son sometidas las soluciones poliméricas durante el bombeo.

La HPAM presentó una reducción del 15 % en su viscosidad a 1000 s^{-1} , con una recuperación aproximada del 97 % de su viscosidad inicial al finalizar la prueba. En contraste, los polímeros

HPAM-AT experimentaron una reducción del 40 % a altas velocidades de corte (1000 s^{-1}), pero lograron recuperar completamente su viscosidad al término de la prueba. Estos resultados resaltan la alta resistencia al esfuerzo de cizalla y evidencian la capacidad regenerativa de las redes físicas asociadas en solución (Lai et al., 2013; Wu, Zhang, Chen, et al., 2022).

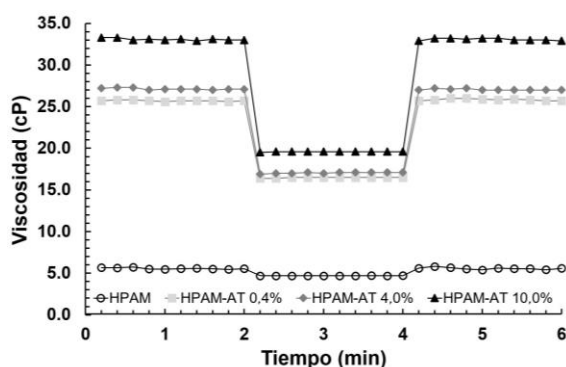


Figura 5. Viscosidad aparente de los polímeros sintetizados luego de tres cambios de velocidad de corte.

4. Conclusiones

En este estudio se presenta un método de síntesis para la producción de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) modificada con ácido tánico. El proceso implicó una primera síntesis del copolímero con un contenido de ácido acrílico aproximado del 24 % y de acrilamida del 76 %. En una segunda etapa se realizó la incorporación de diferentes cantidades de ácido tánico mediante una reacción de esterificación entre los grupos de ácido carboxílico del polímero y los grupos hidroxilo terminales del ácido tánico.

La incorporación de la molécula ramificada a la estructura polimérica se confirmó mediante FTIR. Específicamente, se comprobó la presencia de la señal del carbonilo del éster a 1715 cm^{-1} en los espectros de FTIR y el aumento de la relación entre la señal correspondiente a grupos -OH (3370 cm^{-1}) y la correspondiente al carbonilo de la amida (1650 cm^{-1}), demostrando la incorporación del AT a la estructura del polímero.

De acuerdo al análisis reológico de soluciones acuosas de los copolímeros sintetizados, se observó que las viscosidades de los polímeros modificados fueron entre 440 % y 625 % mayores que las de HPAM, y las muestras recuperaron sus valores de

viscosidad después de variaciones bruscas en la velocidad de corte, lo que sugiere la formación de redes físicas estables y resilientes, capaces de recuperar sus propiedades reológicas ante variaciones abruptas o repetidas en el esfuerzo de corte. En comparación con otros agentes químicos utilizados en la modificación de polímeros, el ácido tánico tiene un costo relativamente bajo y es ampliamente disponible, lo que lo convierte en una opción atractiva desde el punto de vista económico.

En general, los resultados reportados sugieren que la modificación de HPAM con ácido tánico puede generar soluciones poliméricas interesantes para su potencial aplicación en la EOR.

5. Agradecimientos

Este estudio fue parcialmente financiado por el Proyecto P-UE 22920180100039CO, CONICET- FYPF PIO13320150100037CO, y FoNCyT PICT-2016-1521. R.S. Meleán agradece a CONICET por financiar su formación doctoral. Agradecemos a la Dra. María Belén Oviedo por su ayuda en la interpretación de las interacciones intra e intermolecular entre el ácido tánico y la HPAM.

6. Referencias

- An, X., Kang, Y., & Li, G. (2019). The interaction between chitosan and tannic acid calculated based on the density functional theory. *Chemical Physics*, 520, 100–107.
- Bae, S. Bin, Kim, E., Chathuranga, K., Lee, J. S., & Park, W. H. (2021). Gelation and the antioxidant and antibacterial properties of silk fibroin/tannic acid/Zn²⁺ mixtures. *Polymer*, 230, 124090.
- Basak, S., Raja, A. S. M., Saxena, S., & Patil, P. G. (2021). Tannin based polyphenolic bio- macromolecules: Creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 189, 109603.
- Chen, H., Li, R., Xie, J., Xu, X., & Chen, S. (2019). Facile methacrylation of cellulose via alkaline aqueous esterification for thiol-ene click functionalization. *Materials Letters*, 245, 18–21.
- Druetta, P., Raffa, P., & Picchioni, F. (2019). Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. *Applied Energy*, 252(June), 113480.
- Feng, Y., Billon, L., Grassl, B., Bastiat, G., Borisov, O., & François, J. (2005). Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post- modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer*, 46(22), 9283–9295.

- Ge, D., Yuan, H., Xiao, J., & Zhu, N. (2019). Insight into the enhanced sludge dewaterability by tannic acid conditioning and pH regulation. *Science of The Total Environment*, 679, 298–306.
- Guo, J., Suma, T., Richardson, J. J., & Ejima, H. (2019). Modular Assembly of Biomaterials Using Polyphenols as Building Blocks. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(11), 5578–5596.
- Hamielec, A. E., Macgregor, J. F., & Penlidis, A. (1989). Copolymerization. In G. Allen & J. C. Bevington (Eds.), *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (pp. 17–31).
- Han, J., & Yang, D. (2021). Tannic acid/clay hydrogel with time-dependent mechanical and adhesive performance enabled by molecular interaction evolution. *Polymer*, 235, 124261.
- Jafari, H., Ghaffari-bohlouli, P., Podstawczyk, D., Nie, L., & Shavandi, A. (2022). Tannic acid post- treatment of enzymatically crosslinked chitosan-alginate hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 295, 119844.
- Jing, Y., Diao, Y., & Yu, X. (2019). Free radical-mediated conjugation of chitosan with tannic acid: Characterization and antioxidant capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 135, 16–22.
- Juárez Data, R. M., Mattea, F., Strumia, M. C., & Milanesio, J. M. (2020). Effect of including a hydrophobic comonomer on the rheology of an acrylamide acrylic acid based copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(47), 49532.
- Lai, N., Qin, X., Ye, Z., Peng, Q., Zhang, Y., & Ming, Z. (2013). Synthesis and Evaluation of a Water- Soluble Hyperbranched Polymer as Enhanced Oil Recovery Chemical. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–11.
- Liang, X., Cao, K., Li, W., Li, X., McClements, D. J., & Hu, K. (2021). Tannic acid-fortified zein-pectin nanoparticles: Stability, properties, antioxidant activity, and in vitro digestion. *Food Research International*, 145, 110425.
- Mahdavi, H., Hosseini, F., & Ghanbari, R. (2023). Incorporation of MIL-101(Fe)/Tannic acid-PEG to PES-TPU blend membrane to modify a membrane with riveting mechanical stability and separation performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 120, 195–208.
- Nazaripour, S., Rafizadeh, M., & Bouhendi, H. (2012). Precipitation copolymerization of acrylamide and acrylic acid: Determination of reactivity ratio by various methods. *E-Polymers*, 12(1).
- Qie, H., Wang, Z., Ren, J., Lü, S., & Liu, M. (2022). A tough shape memory hydrogel strain sensor based on gelatin grafted polypyrrole. *Polymer*, 263, 125524.
- Scott, A. J., Romero-Zerón, L., & Penlidis, A. (2020). Evaluation of Polymeric Materials for Chemical Enhanced Oil Recovery. *Processes*, 8(3), 361.
- Wang, S., Zhou, B., Yang, X., Niu, L., & Li, S. (2022). Tannic acid enhanced the emulsion stability, rheology and interface characteristics of *Clanis Bilineata* Tingtauca Mell protein stabilised oil in water emulsion. *International Journal of Food Science & Technology*, 57(8), 5228–5238.
- Wever, D. A. Z., Picchioni, F., & Broekhuis, A. A. (2011). Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1558–1628.
- Wu, R., Zhang, S., Chen, Y., Chen, H., Wang, M., & Tan, Y. (2022). Salt enduring and shear resistant polymer systems based on dynamically reversible acyl hydrazone bond. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117083.
- Yan, W., Shi, M., Dong, C., Liu, L., & Gao, C. (2020). Applications of tannic acid in membrane technologies: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102267.
- Yang, F., Yang, J., Qiu, S., Xu, W., & Wang, Y. (2021). Tannic acid enhanced the physical and oxidative stability of chitin particles stabilized oil in water emulsion. *Food Chemistry*, 346, 128762.