© Congreso Latinoamericano de Ciencias Sociales
© Universidad Autónoma de Zacatecas

Derechos reservados conforme a la ley
ISBN: 978-607-9165-21-5

Edición y diseño:
LCTC Antonio Perales
ISC/MTI Juan Ramiro Gutiérrez Hernández

Portada: Aarón Piña

Programa Editorial, UAZ
Pasaje Comercial Local 15
Avenida Allende s/n
Zacatecas, Zacatecas
Teléfono: (01 492) 92 21 3 79

Hecho en México

ISBN: 978-607-9165-21-5

9 786079 165215

La Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"
y la Unidad Académica de Ciencias Sociales

otorgan el presente

Reconocimiento

A: **Sergio Gabriel Flores Gallardo**

Por la presentación de la ponencia:

Fabricación de sensores de agua basados en el desarrollo de copolímeros anfifílicos vía polimerización radicalica en emulsión.

EN EL PRIMER CONGRESO LATINOAMERICANO DE CIENCIAS SOCIALES

"Los Retos Políticos, Económicos y Sociales de Latinoamérica en el siglo XXI"

ZACATECAS, ZACATECAS
14 DE OCTUBRE DE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS FRANCISCO GARCÍA SALINAS

M. en C. Francisco Javier Domínguez Garay
Rector

Dr. Rubén Ibarra Escobedo
Director U.A. de Ciencias Sociales

Dr. Rubén Ibarra Reyes
Presidente Comité Organizador

FABRICACION DE SENSORES DE AGUA BASADOS EN EL DESARROLLO DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS VIA POLIMERIZACION RADICALICA EN EMULSION

Flores Gallardo S. G
De Lira Gómez P
Mendoza-Payan J.G

CIMAV y UAZ.

Introducción

Sensores de agua distribuidos

En materia de sensores continuos también se tienen desarrollos los cuales datan de los años 90, históricamente los sensores de agua fueron el primer tipo de sensor distribuido que se intentó desarrollar, sin embargo, estos diseños aun tienen problemas técnicos para la localización. En 1999 Sharp[89], diseño un sensor de agua continuo el cual consiste en un diseño sencillo con 2 cables conductores aislados por un material aislante permeable al agua; que para este caso era una esponja porosa, la cual mantenía perfectamente aislados los cables conductores. En una situación en la cual el material aislante es expuesto al agua, esta penetra el material permeable y cierra el circuito ya que el agua es aprovechada como canal de conducción. La respuesta eléctrica es registrada y enviada a un microprocesador, el diseño de dicho sistema se esquematiza en la Figura 1.

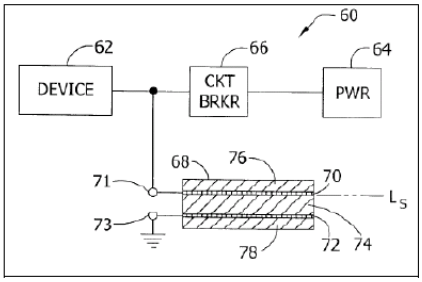


Figura 1. Sensor de agua a base de material aislante permeable al agua. [Sharp et al., 2001]

[89] Sharp T., "Liquid Sensor for disabling an electrical device"., *US Patent 6,229,229*; 2001.

El sistema propuesto por Sharp es funcional para aplicaciones donde es necesario únicamente detectar la presencia de una fuga de agua, pero no la localización, lo cual se volvía prácticamente imposible por la gran variación de conductividad eléctrica del medio conductor (agua) debido al importante contenido de sales que puede llegar a contener el agua derramada sobre el material absorbente y sobre las cuales el usuario no tiene control.

Por otro lado, en el año 2002 Andberg (Agilent Technologies, Inc.)[90] desarrollo un sensor de agua el cual se aplica a sistemas de refrigeración de equipos electrónicos de alto rendimiento, el sensor consistió nuevamente en un cable sensor que constaba de 2 conductores de acero inoxidable cubiertos por un elemento sensible al agua que en este caso es fibra de vidrio, en la Figura 2 se esquematiza el diseño del sensor.

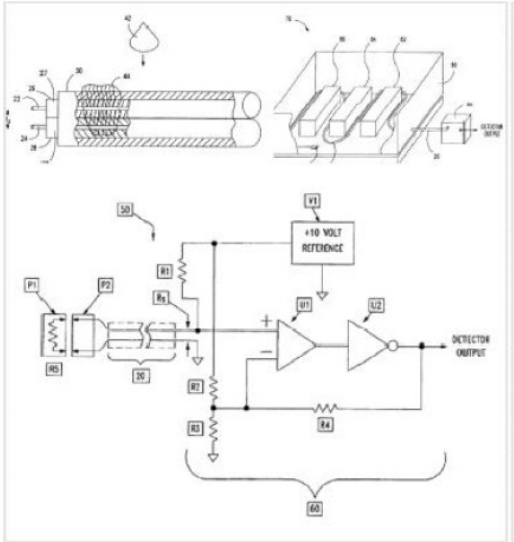


Figura 2. Sensor de agua a base de fibra de vidrio. [Andberg et al., 2004]

El principio de funcionamiento del sensor de Andberg sigue siendo el mismo, en el cual un material que permite la difusión del agua a través de si cambia su resistencia eléctrica debido a la conductividad del agua que a pesar de ser baja es 2 ordenes inferior a la

[90] Andberg J.W., "Device, method and system for detecting the presence of liquid in proximity to electronic components"., *US Patent 6,787,718*; 2004.

resistencia eléctrica de la fibra de vidrio. Nuevamente el sensor es útil para detectar la presencia de agua pero imposibilita la localización debido a la variación de la conductividad eléctrica del medio conductor la cual es dependiente de la concentración de sales electrolíticas del agua que detecta.

Así también, se tienen desarrollos que contemplan métodos ópticos de detección en 1996 Lindow[91] desarrollo un sensor de agua cuyo esquema se despliega en la Figura 3. El principio de funcionamiento de este sensor es el hinchamiento de un polímero súper absorbente el cual deforma una sección definida de una fibra óptica la cual transporta luz con una cierta potencia luminosa, la fibra óptica al deformarse permite que escape un poco de luz lo cual ocasiona que la potencia luminosa disminuya. Esta caída de potencia luminosa es detectada por un Foto detector y transmitida a un microprocesador el cual procesa la señal y registra la caída de potencia luminosa.

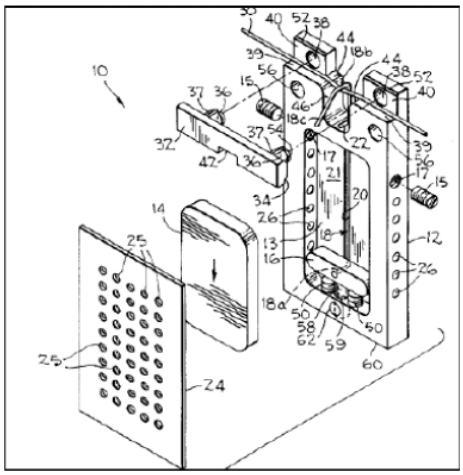


Figura 3. Sensor de agua continuo óptico. [Lindow, 1998]

Una ventaja del sistema propuesto por Lindow es que dicho sistema permite, además de detectar la presencia de agua, ubicar la posición en la cual ocurrió el fenómeno, esto es logrado adaptando al sistema un Reflectómetro de dominio de tiempo óptico (OTDR), el

[91] Lindow J., "Optical fiber sensor utilizing a swellable detector material", *US Patent 5,757,988*; 1998.

cual permite detectar la posición en la cual la fibra óptica fue doblada por efecto del polímero hinchable. Este tipo de sensor a pesar de ser aparentemente continuo y permitir localizar la presencia de agua en un sistema definido, es parcialmente puntual, un conjunto de celdas como las mostradas en la Figura 3 colocadas en serie a través de toda la extensión de la fibra óptica se aproximaría al funcionamiento de un sensor continuo, lo cual sería costoso. Por otro lado, la fibra óptica está construida a base de silicatos los cuales son sensibles a la humedad creando arborescencias microscópicas en el cuerpo de la fibra ocasionado una caída sostenida de la potencia luminosa a lo largo de su extensión, reduciendo notablemente la conducción de luz y dañando la fibra en un periodo de tiempo relativamente corto. Además, de que dicho sistema tiene un tiempo de sensado limitado por el tiempo de difusión del agua dentro del polímero súper absorbente, que generalmente es superior a 30 minutos.

La revisión de los diversos tipos de sensores arroja observaciones importantes:

a). No se cuenta aun con un sistema de sensado que permita la detección y localización de secciones en las cuales se encuentre la presencia de agua.

b). Los pocos sistemas continuos que se han desarrollado, son costosos y son fácilmente afectados en su integridad estructural por las condiciones ambientales.

c). Los pocos sistemas continuos que permiten la localizar la presencia de agua en un tiempo del orden de minutos, tienen una respuesta que va del orden de horas a decenas de minutos en el mejor de los casos.

d). La generación de sensores del tipo distribuido con las tecnologías antes detalladas es prácticamente imposible para largas distancias y están limitados a sensar regiones no mayores a 50 metros de longitud.

Las tecnologías de sensores de agua previamente descritas no permiten resolver problemáticas descritas en la sección, razón por la cual se propone en el presente proyecto de investigación realizar el estudio de una serie de copolímeros anfifílicos procesables, que permitan desarrollar un cable sensor prototipo funcional, con la capacidad de censar y localizar la presencia de agua cuando ésta contacte el cable en su extensión física.

Objetivo

Sintetizar y estudiar una serie de copolímeros anfifílicos con grupos funcionales asociativos vía polimerización radicálica micelar en emulsión, que permitan desarrollar un cable sensor

prototipo funcional, con respuesta eléctrica al agua y propiedades fisicoquímicas y reológicas aceptables para su procesamiento, capaz de sensar y localizar la presencia de agua cuando ésta contacte el cable en su extensión física.

Hipótesis

En función de las necesidades establecidas para el desarrollo del cable sensor propuesto y las alternativas definidas previamente, se establece la siguiente hipótesis:

> "Es posible desarrollar copolímeros anfifílicos con grupos funcionales asociativos sintetizados por polimerización radicálica micelar en emulsión con respuesta eléctrica al agua y propiedades fisicoquímicas y reológicas aceptables para su procesamiento y aplicación en la fabricación de sensores de agua distribuidos".

Metodología

Los monómeros empleados: ácido acrílico (>98%), acrilato de butilo (>98%), Vinilformamida (>99%) y Acetato de vinilo (>99%) proporcionados por Aldrich fueron purificados por destilación al vacío a una temperatura de 80 C. Los iniciadores: Persulfato de potasio (>99%) y Persulfato de Amonio (>99%) proporcionados por Sigma Aldrich fueron purificados por recristalización y secados al vacío a una temperatura de 35 C. Los agentes surfactantes: Alcohol polivinílico (> 80% de hidrólisis, JT Baker), Lauril Sulfato de Sodio (>99%, JT Baker) y Triton X-305 (solución al 70% w/w, JT-Baker) se usaron directamente en los experimentos realizados.

Técnica de síntesis de los copolímeros de prueba.

La Síntesis de los copolímeros descritos en la Tabla 1, fueron sintetizados por polimerización radicálica en emulsión, a excepción de los homopolímeros hidrofílicos P(VAm), P(AA) y P(VFAm), los cuales fueron sintetizados en solución. Cada uno de los copolímeros contiene un componente hidrofílico y otro hidrofóbico. En la síntesis de todos los copolímeros, el proceso de copolimerización fue realizado emulsificando el monómero con ayuda de un surfactante en un medio acuoso el cual contenía el monómero hidrofílico y el agente iniciador. Una vez que el sistema de reacción fue perfectamente estabilizado (sin separación de las fases acuosa y oleosa, ni formación de precipitados) por medio de agitación mecánica, los sistemas fueron activados por aumento de la temperatura (70 C). El

equipo empleado para realizar las acciones antes descritas consistió en un matraz de 3 bocas con un sistema adaptado de agitación mecánica generada con una propela de teflón unida a la flecha impulsora (de acero inoxidable), un tubo refrigerante, y una bureta de adición; el sistema fue sellado de modo hermético para evitar el ingreso de oxigeno y la fuga de monómeros, la fuente de calor para el aumento de la temperatura del sistema fue proveído por un baño María isotérmico.

COPOLIMERO	COMPOSICION APROXIMADA	
	UNIDAD HIDROFOBICA	UNIDAD HIDROFILICA
P(AB-co-AA)	50.00%	50.00%
	70.00%	30.00%
	90.00%	10.00%
P(VA-co-AA)	50.00%	50.00%
	70.00%	30.00%
	90.00%	10.00%
P(AB-co-VAm)	50.00%	50.00%
	70.00%	30.00%
	90.00%	10.00%
P(AB)	100.00%	0.00%
P(AA)	0.00%	100.00%
P(VFAm)	0.00%	100.00%
P(VAm)	0.00%	100.00%
P(VA)	100.00%	0.00%

Tabla 1. Relación de copolímeros sintetizados y su composición en porcentaje molar aproximado. [AB = Acrilato de Butilo, AA=Acido Acrílico, VA = Acetato de Vinilo, VAm=Vinil Amina, VFAm=Vinilformamida]

SISTEMA DE REACCION			
Monomero 1	***Monomero 2***	r_1	r_2
Acido Acrilico	Acrilato de Butilo	1.31	0.91
Acido Acrilico	Acetato de Vinilo	8.66	0.021
Vinilformamida	Acrilato de Butilo	-	-

Tabla 2. Radios de reactividad de los sistemas de copolimerización.

Un esquema del sistema de reacción se muestra en la Figura 4. Los sistemas de polimerización varían en términos de los tiempos de adición de los reactivos para cada

copolímero, debido a la variación de los radios de reactividad de las especies involucradas en cada sistema, en la Tabla 2, se muestran los radios de reactividad disponibles en la bibliografía para cada sistema de polimerización.

Figura 4. Sistema Físico de Polimerización en emulsión.

Resultados y discusiones

Grado de Conversión y Pureza de los Copolimeros Obtenidos

Del proceso de síntesis fueron preparados látexes (copolímeros y homopolímeros producidos por polimerización en emulsión) y soluciones poliméricas (homopolímeros hidrosolubles) cuya evaluación del grado de conversión por la metodología gravimétrica arrojo grados de conversión superiores al 95 % en la totalidad de los casos. Los resultados de la evaluación del grado de reacción de cada uno de los sistemas de polimerización se muestran en la Tabla 3.

Por otro lado, los resultados de extracción Soxhlet presentados en la Tabla 4 exponen una pequeña pérdida de peso, las cuales son debidas principalmente al retiro de residuos de surfactante e iniciador solubles en agua. Este resultado confirma la existencia de un proceso de copolimerización sin segregación de las fracciones hidrosolubles y liposolubles. De acuerdo a la técnica de polimerización desempeñada, existía una alta posibilidad de generar homopolímeros por segregación de los monómeros hidrofílico e

hidrófobo en la fase acuosa y en la fase micelar o dispersa (gotas) respectivamente. La nula perdida en peso, confirma la casi nula formación de homopolímero y permite establecer que el sólido residual obtenido es realmente un copolímero y no una mezcla de homopolímeros.

Polímero	Peso del látex	Peso del sólido	% Sólidos		Grado de Conversión (%)
			Látex	Sólido Polimérico	
P(AB-AA) (90-10)	12.3077	2.5715	20.34	20.33	99.95
P(AB-AA) (70-30)	8.77	1.8025	20.25	20.07	99.11
P(AB-AA) (50-50)	10.23	1.52	14.57	15.09	96.55
P(VA-AA) (90-10)	8.77	1.77	19.18	20.03	95.73
P(VA-AA) (70-30)	11.1	2.32	19.41	19.85	97.81
P(VA-AA) (50-50)	12.17	1.82	14.48	14.96	96.76
P(AB-VFAm) (90-10)	10.19	1.57	14.92	14.96	99.71
P(AB-VFAm) (70-30)	12.09	1.82	14.58	14.96	97.43
P(AB-VFAm) (50-50)	11.32	1.70	14.54	14.96	97.19
P(AB)	10.20	1.56	14.81	14.96	98.98
P(AA)	8.98	1.37	14.77	14.96	98.74
P(VFAm)	9.10	1.41	14.94	14.96	99.89
P(VA)	11.57	1.70	14.23	14.96	95.09

Tabla 3. Grados de Conversión evaluados para los diversos sistemas de polimerización

COPOLIMERO	FRACCION MOLAR MONOMEROS		PESO DEL COPOLIMERO (g)		Fracción retenida
	UNIDAD HIDROFOBICA	UNIDAD HIDROFILICA	MUESTRA	DESPUES DE EXTRACCION	
P(AB-AA)	50.00%	50.00%	4.2272	4.1000	96.99%
	70.00%	30.00%	3.4573	3.37	97.47%
	90.00%	10.00%	4.9167	4.8947	99.50%
P(VA-AA)	50.00%	50.00%	3.2145	2.8707	89.30%
	70.00%	30.00%	2.2908	2.2301	97.35%
	90.00%	10.00%	2.9287	2.9	99.02%
P(AB-VFAm)	50.00%	50.00%	3.21	3.15	98.13%
	70.00%	30.00%	4.52	4.49	99.34%
	90.00%	10.00%	4.54	4.5	99.12%

Tabla 4. Fracciones molares reales calculadas por análisis gravimétrico después de haber expuesto el sólido polimérico a una extracción Soxhlet

Análisis por FTIR.

Copolímeros de la Serie P(AB-co-AA)

En la Figura 5 se muestran los espectros FTIR del homopolímero P(AB) y del copolímero P(AB-co-AA), donde se ve la aparición de una zona de absorción en la región que va desde los 2600 hasta los 3400 cm^{-1} que refleja la aparición del grupo carboxilo en el copolímero, así también aparecen acompañando los picos en 1729, 1451, 1240 y 943 cm^{-1} que

confirman la presencia del grupo carboxilo. Por otro lado los picos en 2933, 1729, 1451, 1380, 1246 y 1062 cm^{-1}, apoyan la presencia del grupo acetato unido a una cadena alifática.

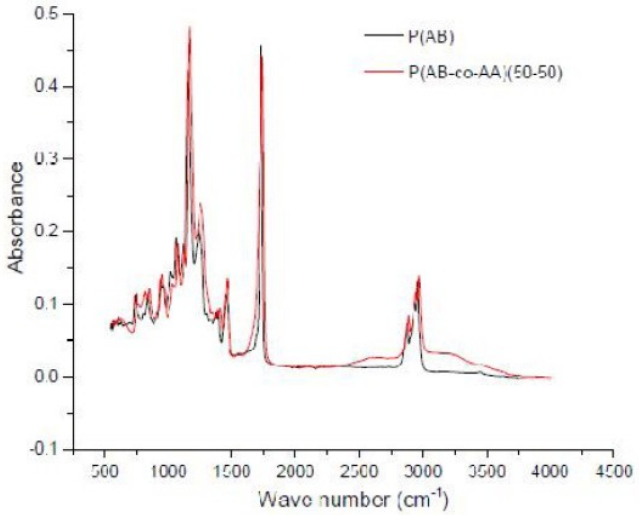


Figura 5. Espectro FTIR del homopolímero P(AB) y el copolímero P(AB-co-AA).

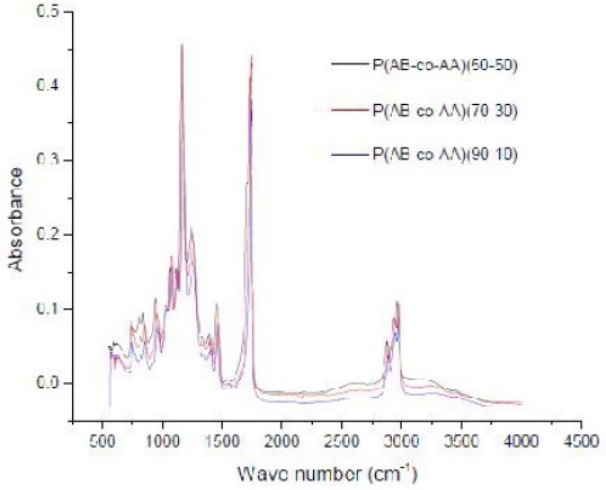


Figura 6. Espectros Infrarrojo de la serie de copolímeros de P(AB-co-AA) con diversas composiciones.

En la Figura 6 se muestra el espectro infrarrojo del copolímero P(ABco- AA) con relaciones molares 50-50, 70-30 y 90-10, donde se puede ver el efecto del grupo carboxilo en la región de 2900 – 3400 cm^{-1}. Conforme aumenta la fracción molar del comonómero de acido acrílico, aumenta notablemente la intensidad de las bandas sobre la región antes mencionadas, lo cual indica el mayor grado de incorporación del comonómero de ácido acrílico en la matriz polimérica.

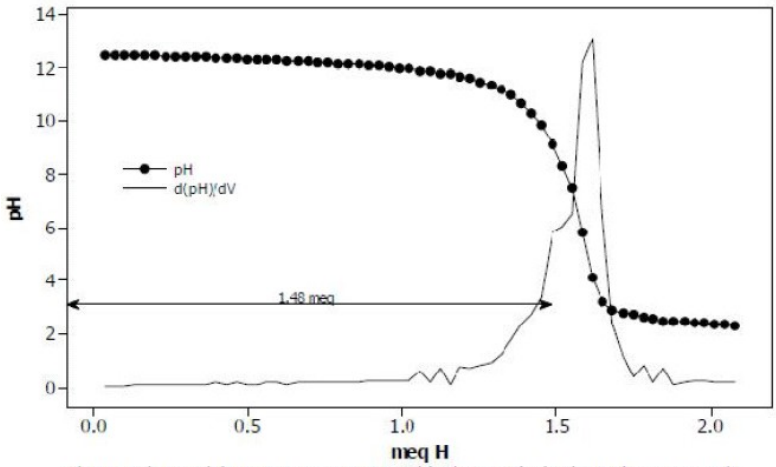
Valoración Potencioétrica

Las curvas de valoración potenciométricas de los copolímeros cuya fracción hidrofílica es en base al comonómero de ácido acrílico son mostradas en las Figuras 7, el resumen de la totalidad de los resultados se presenta en la Tabla 5.

	COMPOSICION ESPERADA		RELACION MOLAR DETERMINADA POR GRAVIMETRIA			RELACION MOLAR DETERMINADA POR POTENCIOMETRÍA	
COPOLIMERO	UNIDAD HIDROFOBICA	UNIDAD HIDROFILICA	UNIDAD HIDROFOBICA	UNIDAD HIDROFILICA	Densidad Cationica (meq / g)	UNIDAD HIDROFOBICA	UNIDAD HIDROFILICA
	50.00%	50.00%	48.65%	51.35%	2.71	47.49%	52.51%
P(AB-AA)	70.00%	30.00%	74.65%	25.35%	1.01	77.86%	22.14%
	90.00%	10.00%	92.02%	7.98%	0.87	89.88%	10.18%
	50.00%	50.00%	56.65%	43.35%	5.13	10.18%	41.37%
P(VA-AA)	70.00%	30.00%	72.17%	27.83%	3.24	73.32%	26.67%
	90.00%	10.00%	91.05%	8.95%	1.44	89.75%	10.25%
	50.00%	50.00%	51.67%	48.33%	2.68	51.34%	48.66%
P(AB-VFAm)	70.00%	30.00%	75.47%	24.53%	2.02	70.73%	29.27%
	90.00%	10.00%	90.67%	9.37%	0.85	91.39%	8.61%

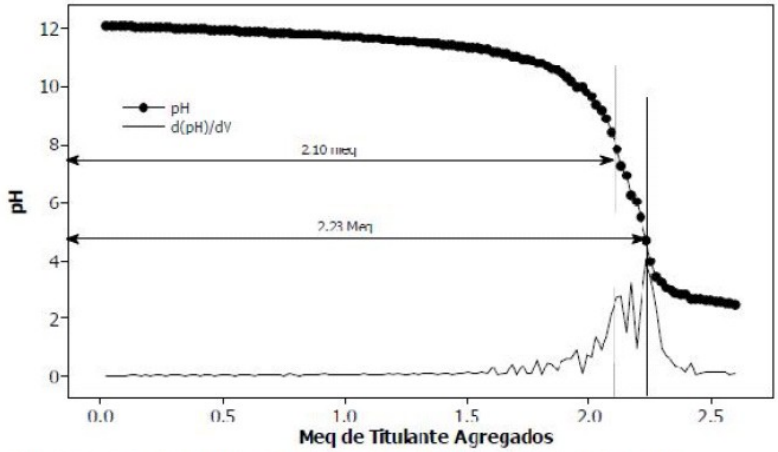
Tabla 5. Composiciones reales determinadas por análisis gravimétrico y potenciometría

En las Figuras 7 – 9, se muestran las curvas de valoración correspondientes a las copolímeros de P(AB-co-AA) en sus diversas composiciones. La aparición de un solo punto de inflexión que alcanza prácticamente 9 unidades de pH permite establecer que la única reacción de valoración que ocurre en este proceso es la neutralización de los iones hidroxilo en exceso provenientes del hidróxido de sodio empleado para realizar la retrotitulación.



P(AB-co-AA) ; Peso de la Muestra : 0.3448 g; 98.13% del volumen total valorado ; Titulo = 0.8733 meq/g

Figura 7. Curva de Valoración del copolímero P(AB-co-AA) (90-10).



P(AB-co-AA) (70-30) ; Peso de la Muestra = 0.1824 g , 89.80 % del Volumen valorado , Titulo = 1.91 meq/g

Figura 8. Curva de Valoración del copolímero P(AB-co-AA) (70-30).

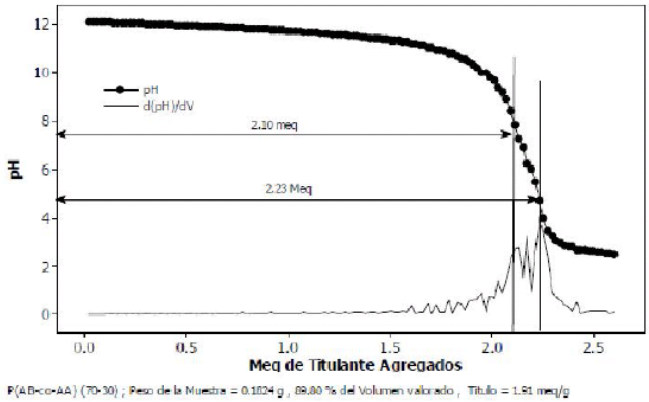


Figura 9. Curva de Valoración del copolímero P(AB-co-AA) (50-50).

En la Tabla 5 se muestra el resumen de las composiciones determinadas por las valoraciones potenciométricas y valoraciones REDOX realizadas sobre los copolímeros de P(AB-co-VFAm). A grandes rasgos, las composiciones logradas son muy cercanas a las esperadas.

Conclusiones

A grandes rasgos la evaluación de los resultados arroja evidencia suficiente de que las técnicas descritas en la sección 2 generan hidrogeles copoliméricos con los componentes y composiciones muy cercanas a las deseadas, la extracción Soxhlet fue practicada para descartar el homopolímero hidrosoluble, dicha elección se tomo debido a que los radios de reactividad descritos en la tabla 2 favorecen mas la formación del homopolímero de acido acrílico el cual es el miembro hidrofílico de la mayoría de los copolímeros que se intentaron sintetizar.

La concentración del acido acrílico se trato de mantener lo suficientemente baja, para favorecer la formación del copolímero, razón por la cual la adición de este reactivo a los sistemas de reacción se realizo lentamente durante todo el periodo de polimerización. Revisando los resultados de la extracción descritos en la tabla 8 la estrategia seguida dio resultado debido a que la fracción del peso total que se perdió fue baja en la mayoría de los casos (inferior al 5 %).