

## TRANSICIÓN Y ESTABILIDAD DE FASE DE SOLUCIONES POLIMÉRICAS EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO POR TURBIDIMETRÍA

### PHASE TRANSITION AND STABILITY OF POLYMERS SOLUTIONS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> BY TURBIDIMETRY

C. H. Ortiz-Estrada<sup>1\*</sup>, J. G. Santoyo-Arreola<sup>1</sup>, G. Luna-Bárceñas<sup>2</sup>,  
I. C. Sanchez<sup>3</sup> y R. C. Vásquez-Medrano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma #880, Lomas de Santa Fe, México, D. F. 01219 México.

<sup>2</sup>Laboratorio de Investigación en Materiales, CINVESTAV Unidad Querétaro, Querétaro, Querétaro 76230 México.

<sup>3</sup>Chemical Engineering Department, The University of Texas at Austin, Austin TX 78712, USA.

Recibido 11 de Septiembre 2007; Aceptado 22 de Noviembre 2007

#### Resumen

El comportamiento de fase de una solución polimérica en CO<sub>2</sub> supercrítico es un problema fundamental en el proceso de formación de partículas durante la nucleación en solución, donde el CO<sub>2</sub> es utilizado ya sea como solvente o antisolvente. En este trabajo, se determinó mediante turbidimetría, la transición y estabilidad de fase aplicando la medición del punto de nube y el monitoreo del tamaño de partícula durante la separación de fase inducida por presión, a partir de una solución homogénea en casos donde el CO<sub>2</sub> es solvente (sistema binario) o antisolvente (sistema ternario). Los sistemas estudiados fueron: poli(fluorooctil metacrilato) (PFOMA)-CO<sub>2</sub> y poliestireno (PS)-Tetrahidrofurano (THF)-CO<sub>2</sub>, para diferentes condiciones de concentración del polímero, temperatura y presión en la región supercrítica del CO<sub>2</sub>. Los resultados indican que el sistema PFOMA-CO<sub>2</sub> presenta un comportamiento LCST común para polímeros fluorados solubles en CO<sub>2</sub>; para PS-THF-CO<sub>2</sub> el comportamiento UCST-LCST son observados que son altamente dependientes de la relación de concentración THF/CO<sub>2</sub>.

El monitoreo del tamaño de partícula en solución, muestra las etapas de transición y estabilidad de fase de estable-metaestable-inestable, observándose la región espinodal. El fenómeno de nucleación aparece de manera importante una vez que la solución cruza la curva espinodal hacia la zona inestable, donde el crecimiento de las partículas es exponencial favoreciendo por lo tanto el mecanismo de coagulación, inducido por la supersaturación de la solución.

*Palabras clave:* dióxido de carbono supercrítico, estabilidad de fase, soluciones poliméricas, turbidimetría.

#### Abstract

The phase behavior of polymer solutions in supercritical CO<sub>2</sub> is a fundamental problem in particle formation process during the nucleation in solution, where the CO<sub>2</sub> is either used like as solvent or antisolvent. In this work, it was determined by turbidimetry, the phase transition and stability by cloud point measurements. Particle size was monitored during the pressure induced phase separation from a homogeneous solution in cases where the CO<sub>2</sub> is solvent (binary system) or antisolvent (ternary system). The studied systems were poly(fluorooctyl methacrylate) (PFOMA)-CO<sub>2</sub> and polystyrene (PS)-tetrahydrofuran (THF)-CO<sub>2</sub>, for different polymer concentrations, temperatures and pressures in the supercritical region of CO<sub>2</sub>. The results indicate that the system PFOMA-CO<sub>2</sub> exhibits an LCST and for PS-THF-CO<sub>2</sub> a combination of UCST-LCST phase behaviours are observed that is highly dependent on the THF-to-CO<sub>2</sub> concentration ratio.

By monitoring particle size in solution the transition stages and phase stability of stable-metastable-unstable states, which are associated with the spinodal region, are determined. The nucleation phenomenon appears once the solution crosses the spinodal curve toward the unstable area. In this region, the growth of the particles is exponential favouring coagulation that ultimately induces supersaturation.

*Keywords:* phase stability, polymers solution, turbidimetry, supercritical carbon dioxide.

#### 1. Introducción

Dentro de los fluidos supercríticos, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>SC), es el agente preferentemente

utilizado debido a que es: no tóxico, no flamable, aceptable ambientalmente, de bajo costo por su abundancia, facilidad de obtención y de recuperación. Adicionalmente, su temperatura crítica

\* Autor para la correspondencia: E-mail: ciro.ortiz@uia.mx  
Tel. (55)-59504074. Fax. (55)-59504279

baja ( $T_c=31.1^\circ\text{C}$ ) permite condiciones de operación cercanas a la temperatura ambiente, siendo una cualidad atractiva en el procesamiento de muestras inestables térmicamente (ejemplo, productos farmacéuticos y alimenticios). Tales características compensan en parte los mayores costos de equipamiento necesarios para comprimirlo ( $P_c=73.8$  bar) y retenerlo en ese estado.

El  $\text{CO}_2\text{SC}$  ha sido utilizado tanto como solvente y no-solvente o antisolvente en diversas aplicaciones, aprovechando esa habilidad de variar rápidamente su capacidad o fuerza de solvatación, y por lo tanto de nuclear o supersaturar compuestos disueltos; tales aspectos son *claves en la tecnología supercrítica para la formación de partículas*.

Las aplicaciones son muy diversas: síntesis y procesamiento de polímeros, formación de nanomateriales, procesamiento de biomateriales y encapsulamiento de productos farmacéuticos, en los que el tamaño y formación de la partícula es de gran relevancia en la calidad y eficiencia del producto (Perrut, 2000; Cooper, 2001; Elvassore y col., 2001; Jung y Perrut, 2001; Matsuyama y col., 2003; Tomasko y col., 2003; Fages y col., 2004; Yeo y Kiran, 2005; Reverchon y Adami, 2006).

La mayoría de los procesos de producción de partículas a partir de fluidos supercríticos (FSC) se clasifican de acuerdo a la técnica en que éstos son empleados, ya sea que el FSC actúe como un solvente o como antisolvente que provoque una separación inmediata del polímero de la solución original. Se tiene principalmente dos técnicas de formación de partículas: RESS (Rapid Extraction of Supercritical Solución) donde el FSC es un solvente y SAS (Supercritical Anti-Solvent) como antisolvente. Estas técnicas han sido descritas y ampliamente referidas en la literatura (Jung y Perrut, 2001; Tomasko y col., 2003; Yeo y Kiran, 2005; Gupta, 2006; Reverchon y Adami 2006). En ambos casos el fenómeno presente es la supersaturación de la solución durante la transición de una fase homogénea a la precipitación del material polimérico como acción del agente supercrítico.

La metodología común para inducir la separación de fase en la mayoría de los procesos que emplean fluidos supercríticos es la *separación de fase inducida por presión* (PIPS, Pressure Induced Phase Separation). Con PIPS existe una nueva oportunidad para la formación de materiales microestructurados con un mayor control en la morfología uniforme.

La teoría más aceptada para explicar la formación de partículas se basa en el mecanismo fundamental de nucleación, crecimiento y coagulación (Debenedetti y col., 1993; Lengsfeld y col., 2000; Shekunov y col., 2001; Weber y col., 2002; Jarmer y col., 2004). De acuerdo con esta teoría, la velocidad de formación del núcleo es función del grado de supersaturación; por lo que a muy altas supersaturaciones se formarán una gran

cantidad de núcleos y por lo tanto de partículas, que dependerá su morfología y tamaño de la concentración del polímero, la presión, temperatura y de la geometría de boquilla donde se lleva a cabo el proceso RESS o SAS (Jung y Perrut, 2001).

Para entender adecuadamente el fenómeno de supersaturación, es indispensable conocer el comportamiento de fases y la estabilidad de la solución en presencia de un fluido supercrítico. La propiedad de equilibrio en general medida, es la condición llamada punto de nube o "*cloud-point*", experimentalmente se determina utilizando una técnica de dispersión de luz, ya sea por observación visual directa o utilizando un sistema de monitoreo indirecto que registre la dispersión de luz durante el proceso PIPS.

La Turbidimetría es la técnica frecuentemente utilizada para medir tanto el comportamiento de fase como la morfología y conformación de la cadena de polímero en una solución. Para ello es requerido una fuente de luz y un dispositivo o celda dispuesta con ventanas donde se realiza la medición y registro.

Con esta técnica se han realizado diversos estudios de conformación, tamaño y peso molecular de cadenas poliméricas en solución (Berger y Steffen, 2000; Andersson y col., 2003; Kanao y col., 2003; Jinbo y col., 2003; Morita y col., 2002), de estabilidad termodinámica en la región de coexistencia de dos fases (Zhuang y Kiran, 1998; Ritzl y col., 1999), de crecimiento y nucleación de la fase dispersa (Xiong y Kiran, 2000; Liu y Kiran, 1999), de distribución y tamaño de partículas en una solución en diversos sistemas (Frontini y Elicabe, 2000; Dao y col., 2000; Crawley y col., 1997).

Fehrenbacher y col. (2002) han aplicado mediciones turbidimétricas en el monitoreo de la formación de partículas durante la polimerización por dispersión en presencia de  $\text{CO}_2\text{SC}$  y el grupo del Dr. K.P. Johnston de la Universidad de Texas en diversas aplicaciones, en el estudio de polimerizaciones por dispersión del metilmetacrilato (MMA) (O'Neill y col., 1998a,b), estabilización y floculación de emulsiones (Yates y col., 2000; Harrison y col., 1998; O'Neill y col., 1997), y el crecimiento y formación de miniemulsiones en agua (Dickson y col., 2003) todo en presencia de  $\text{CO}_2\text{SC}$ .

Sin embargo, esta técnica no ha sido utilizada para monitorear el tamaño de partícula durante la formación de dos fases en un sistema termodinámico, de gran relevancia en el entendimiento de la estabilidad de la solución y la formación de la partícula precursora al proceso de formación de materiales.

### 1.1. Aspectos teóricos

El fenómeno de transición de fase ocurre entre los límites de la curva binodal y espinodal (ver Fig. 1), separando el comportamiento de fase en tres zonas: el estado homogéneo (arriba de la curva

binodal), metaestable (binodal-espínodal) e inestable (debajo de curva espínodal). En cada uno de esos estados el comportamiento de la solución durante la inducción de fase, se observa por la formación de una fase dispersa en la solución original que transita por diferentes etapas de agregación.

La trayectoria de despresurización en la que se puede ingresar a la región de dos fases (a temperatura y concentración  $\Phi$  fijas) es representada por ABC mostrada en la Fig. 1. La reducción de presión conduce a diferentes profundidades hacia la región de dos fases, en general, si la solución está sujeta a una reducción suave y progresiva de la presión (trayectoria AB), la vía de separación de fase es por el mecanismo de nucleación y crecimiento *que es justo donde se puede observar el progreso o monitoreo del tamaño de la partícula o fase dispersa*. En contraste, si la solución se expone a un súbito descenso de la presión (trayectoria AC), entonces la solución se torna termodinámicamente inestable y la separación de fases procede vía descomposición espínodal. Ambas observaciones se pueden realizar por técnicas de dispersión de luz (Liu y Kiran, 1999).

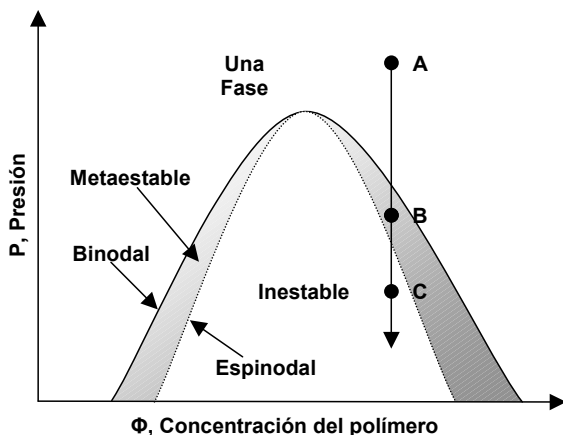


Fig. 1. Representación de la despresurización del sistema a diferentes profundidades.

La morfología final de un polímero depende de las propiedades y el comportamiento del polímero en la solución que es fuertemente asociado a su concentración. Durante la precipitación a alta supersaturación provoca que las moléculas del polímero se “congelan” de acuerdo al estado que tienen en la solución. Por ejemplo para una cadena de polímero ideal, hay diferentes comportamientos de la cadena que depende de la concentración de éste: solución diluida, semi-diluida y concentrada (Fig. 2).

En la región diluida ( $c < c^*$ ), las cadenas de polímero tienden a hincharse para formar glóbulos aislados, mientras que en soluciones concentradas ellas interpenetran con otras formando redes, traslapándose unas con otras. Las moléculas de

polímeros en la región diluida tienden a formar esferas que se repelen debido a que la copenteración es entrópicamente desfavorable (De Gennes, 1979). Si la precipitación ocurre bajo estas condiciones, el polímero forma partículas de micro- o nano-esferas.

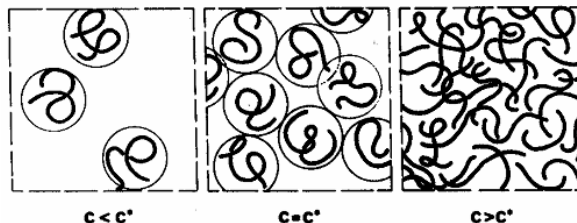


Fig. 2. Comportamiento de las cadenas poliméricas en solución dependiente de la concentración.

En cambio, en la región semidiluida y concentrada las cadenas se traslapan y cuando la precipitación ocurre, no hay tiempo de re-arreglarse en cualquier estructura cristalina debido a las altas condiciones de supersaturación, provocando estructuras de redes rígidas o semirígidas. La Fig. 2 muestra las diferencias morfológicas de las cadenas poliméricas en solución a diferentes concentraciones, note que hay una concentración  $c^*$  de transición entre el arreglo globular al traslape de cadenas (los glóbulos comienzan a estar densamente empaquetados).

Esta concentración crítica,  $c^*$ , es definida por De Gennes (1979) como la concentración local en el interior de un glóbulo inmerso en un solvente atómico (buen solvente), dado por:

$$c^* \cong \frac{N}{R_F^3} \quad (1)$$

Donde  $N$  es el número de unidades repetidas de monómero y  $R_F$  el radio del glóbulo. Por ejemplo para el poliestireno con un  $PM=300,000$  g/mol,  $c^*=0.013$  g/ml (Teraoka, 2002).

Elvassore y col. (2001) han relacionado experimentalmente la morfología de biopolímeros con el efecto de la concentración en una solución de solvente orgánico- $CO_2$  como antisolvente. Comprueban que a concentraciones bajas se forman micropartículas y a altas concentraciones redes de materiales semirígidos y rígidos, muy relacionado con el comportamiento morfológico del biopolímero en la solución, aunque no determinan la magnitud de  $c^*$ .

Resulta de interés relacionar el comportamiento de transición de fase, el tamaño de partícula y el comportamiento morfológico de las cadenas de polímero en la solución, que permita entender el fenómeno termodinámico y su relación con la formación de partículas.

## 1.2. Turbidimetría

La turbidez,  $\tau$ , puede ser relacionada con la longitud de onda ( $\lambda$ ) para partículas esféricas monodispersas utilizando la teoría de Mie, tal que:

$$\tau(\lambda) = N\pi \frac{D^2}{4} Q_{ext}(\lambda, D), \quad \lambda^{min} < \lambda < \lambda^{max}. \quad (2)$$

donde  $Q_{ext}(\lambda, D)$  es el factor de eficiencia de extinción de la partícula de diámetro  $D$  a  $\lambda$  y con  $N$  densidad de partículas.

El fenómeno de extinción involucra dos contribuciones, para el caso de partículas absorbentes: el coeficiente de dispersión,  $Q_{sca}$  y el de absorción,  $Q_{abs}$

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (3)$$

Mie ha propuesto una solución general para el problema de extinción para partículas esféricas homogéneas isotrópicas en un medio transparente no absorbente, con un diámetro de partícula menor a la longitud de onda ( $D < \lambda$ ) (Kerker, 1969; Bohren y Huffman, 1983).

$$Q(\lambda, D) = \frac{8}{3} \left( \frac{2\pi r N_g}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (4)$$

donde  $N_g$  es el índice de refracción de la fase continua y  $m$  es la relación de los índices de refracción entra la fase dispersa ( $N_d$ ) y continua ( $N_g$ ),

$$m = \frac{N_d}{N_g} \quad (5)$$

Disponiendo de un espectro de transmitancia de la fase dispersa en solución, es posible con el modelo de Mie determinar el diámetro de partícula promedio durante el proceso de inducción de fase, tal que se pueda monitorear el comportamiento y estabilidad de la solución durante su transición a dos fases.

En este estudio se evaluaron experimentalmente con turbidimetría el efecto del CO<sub>2</sub> como solvente y antisolvente, en los sistemas poli(1H,1H-fluorooctil metacrilato), PFOMA-CO<sub>2</sub>SC y Poliestireno(PS)-Tetrahydrofurano(THF)-CO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones de concentración, temperatura y presión. Los objetivos fueron medir el equilibrio del sistema, la conformación del polímero y el monitoreo del tamaño de partícula en la solución durante el proceso de despresurización, esto a fin de entender el fenómeno de transición, estabilidad de fase y formación de partículas en solución, para su aplicación a procesos de formación de nanopartículas.

## 2. Desarrollo experimental

Se midieron el equilibrio de fases de los sistemas estudiados mediante la determinación de la presión en el punto de nube y la estabilidad de fase con el monitoreo del crecimiento de partícula en la fase dispersa durante el proceso PIPS. En ambos casos la técnica utilizada fue turbidimetría.

El procedimiento turbidimétrico consiste en hacer incidir un haz de luz blanca sobre la solución y medir por espectrofotometría la absorbancia y/o transmitancia de la muestra durante la despresurización en el intervalo de longitudes de onda de la luz visible (400-800 nm). El espectro obtenido de transmitancia vs. longitud de onda es tratado mediante la teoría de Mie a fin de determinar el tamaño de partícula.

Se utilizó una celda de alta presión acoplada a un sistema de medición turbidimétrica. Las condiciones estudiadas:

- PFOMA-CO<sub>2</sub>: 30-60°C, 70-250 bar, 1-20% peso de PFOMA.
- PS-THF-CO<sub>2</sub>: 25-55°C, 70-350 bar, 0.6-10% peso de PS y relaciones de THF/CO<sub>2</sub> de 1.5-1.9 peso.

### 2.1. Materiales

- PFOMA: M<sub>w</sub>=110,000. sintetizados por polimerización por transferencia atómica (Atomic Transfer Radical Polymerization, ATRP) tal como lo describe Lim (Lim y col., 2002). Poliestireno monodisperso: M<sub>w</sub>= 104,000 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.04). Pressure Chemical Co.
- Tetrahydrofurano: pureza > 99.3% peso. Aldrich Chemical Co.
- Dióxido de carbono: pureza del 99.9% peso (grado 3). Air Products.

### 2.2. Procedimiento

El equipo utilizado consiste en una celda de alta presión y un espectrómetro conectado en línea para las mediciones turbidimétricas (ver Fig. 3). La celda es un cilindro de acero inoxidable dispuesto con dos ventanas de zafiro laterales y una frontal, para permitir el paso de un haz de luz por las ventanas laterales y observación directa por la frontal. El equipo está provisto de un sistema de control de temperatura mediante un termo-circulador (Cole-Parker, mod. 12112-01), y de presión mediante un pistón generador de alta presión (HIP, modelo 62-6-10) y un transductor (Sensotec, mod. TJJ/7039-03). En todas las experimentaciones, la presión es la variable que se modifica para inducir la transición de fase. El sistema para medir los puntos de nubes y la turbidez de la solución consiste en una lámpara de luz blanca (Ocean Optics, mod. DT-1000, Deuterio-Tungsteno Halógeno) y un espectrómetro (Ocean Optics, mod. S-2000, UV-VIS) que se encuentran conectados a la celda mediante líneas de fibra óptica (400 μm UV/Vis).

Se mantiene una presión lo suficientemente alta para asegurar que la solución alcance el estado homogéneo, en esta condición se registra el blanco. Posteriormente se induce una disminución gradual de la presión y se deja que alcance el equilibrio al

menos durante 30-45 minutos y se registra los espectros de transmitancia y el promedio<sup>1</sup>. La disminución gradual de presión continúa hasta observar la turbidez total en la solución, el punto de nube es medido a una transmitancia del 90% (Fig. 4).

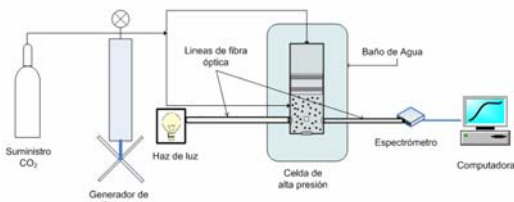


Fig. 3. Esquema del equipo para determinación de equilibrio y estabilidad de fase.

Para el estudio de estabilidad, se utilizaron los espectros de transmitancia generados durante el experimento, aplicando la teoría de Mie se determinaron los tamaños de partícula monitoreándose su evaluación durante el proceso de despresurización (PIPS). El ajuste se realizó aplicando las ecuaciones (4-5) utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt para minimizar el error entre la medición experimental y teórica en todo el intervalo de longitudes de onda.

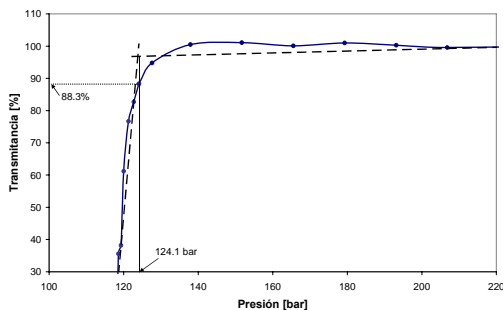


Fig. 4. Determinación del punto de nube para el sistema PFOMA-CO<sub>2</sub>SC. 30°C y 20%.

La validación de la técnica ha sido reportada en un trabajo previo, utilizando una muestra standard de poliestireno en agua, para un estudio de estabilidad de emulsiones en CO<sub>2</sub> supercrítico (Dickson y col., 2004). En la Fig. 5 se presentan los espectros de transmitancia vs. el ajuste con la Teoría de Mie, note la excelente predicción en el seguimiento del crecimiento del tamaño de partícula durante el proceso PIPS.

Las evaluaciones experimentales se realizaron un par de veces para verificar la reproducibilidad de los resultados, obteniéndose una desviación de  $\pm 1.5$  bar.

<sup>1</sup> El espectrómetro registra los valores de la transmitancia a diferentes longitudes de onda. La transmitancia promedio se basa en 6 valores de longitud de onda, en el intervalo de 400 a 870 nm.

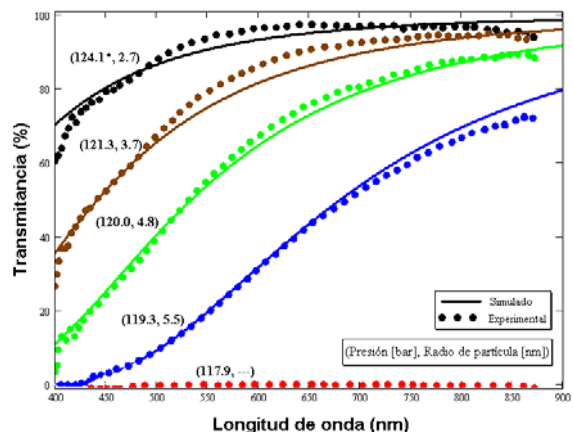


Fig. 5. Evolución del espectro de transmitancia en el proceso PIPS. Las líneas continuas representan la predicción del tamaño de partícula. PFOMA-CO<sub>2</sub>, a 30°C y 20%.

### 3. Resultados y Discusión

**Caso PFOMA-CO<sub>2</sub>.** Los resultados de las presiones de equilibrio se presentan en el diagrama P-x a temperatura constante (ver Fig. 6). Este sistema muestra un comportamiento LCST típico en este tipo de soluciones cercanas al punto crítico del solvente, que ha sido reportado para polímeros fluorados solubles en CO<sub>2</sub> (Mawson y col., 1995; Luna-Bárceñas y col., 1998; Chernyak y col., 2001; Blasig y col., 2002). El punto crítico se ubica entre el 7 al 15% de PFOMA en la solución.

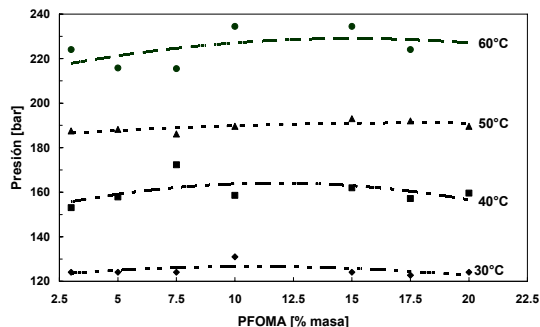


Fig. 6. Diagrama de equilibrio para el sistema PFOMA-CO<sub>2</sub>.

Desde el punto de vista microscópico, la separación de fase es debido a la diferencia entre el volumen libre del CO<sub>2</sub> y el PFOMA. La alta compresibilidad del CO<sub>2</sub> permite, con la disminución de presión, se incremente el volumen libre y la entropía favoreciendo las interacciones segmento polímero-polímero, como consecuencia la formación de pequeños núcleos de polímero que mediante el mecanismo de nucleación y crecimiento da como resultado la transición de fase. Desde el punto de vista macroscópico la alta turbidez de la solución

aunado a la caída en la transmitancia evidencia el fenómeno de transición.

En un diagrama P-T (Fig. 7) se relaciona este efecto con la existencia de la curva LCST, ya que a mayor temperatura se requiere mayor densidad (presión) para solvatar las cadenas poliméricas y alcanzar una fase estable.

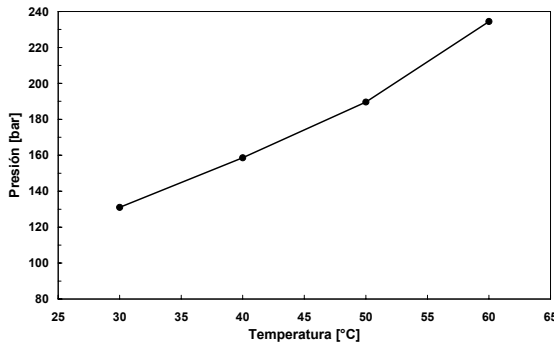


Fig. 7. Curva LCST para el sistema PFOMA-CO<sub>2</sub>.

Referente al seguimiento de la transición de fase y su relación con la estabilidad de la solución en el proceso PIPS, en la Fig. 8 se presenta el crecimiento del tamaño de partícula de polímero durante la despresurización de la solución a diferentes concentraciones.

Note que durante el PIPS existe un incremento en el tamaño de partícula en la fase dispersa conforme se reduce la presión, ésta va en el orden de 5 a 20 nm. Posteriormente la alta turbidez modifica los espectros de transmitancia debido a la elevada inestabilidad de la solución, en esta zona se tiene un crecimiento abrupto de las partículas (ver Fig. 8), alcanzando valores arriba de la longitud de onda (600-800 nm)<sup>2</sup> con un pequeño decremento de la presión.

Este efecto es un indicador de la existencia del mecanismo de nucleación y crecimiento que se presenta en el sistema. Observe que la estabilidad de la solución divide la zona en una etapa de metaestabilidad entre las curvas binodal-espínodal y otra de alta inestabilidad, posterior a la curva spinodal.

Es notable la influencia de la concentración sobre la estabilidad de la solución durante el PIPS (ver Fig. 9). A altas concentraciones, la zona de metaestabilidad es muy corta, de inmediato las partículas de polímero crece abruptamente favoreciendo el mecanismo de coagulación debido a la supersaturación de la solución, por lo que en un proceso de formación de partículas se espera obtener diámetros grandes y morfologías irregulares; por el

contrario a bajas concentraciones, la zona metaestable es mayor y los tamaños de partícula en la solución son menores en un amplio intervalo de presión, este estado durante la expansión de la solución por RESS es posible que congele el fenómeno de nucleación a tamaños de partículas menores.

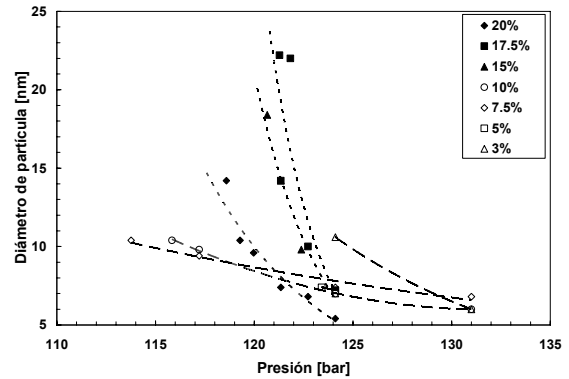


Fig. 8. Diámetros de partícula en solución en función de la presión a 30°C a diferentes concentraciones.

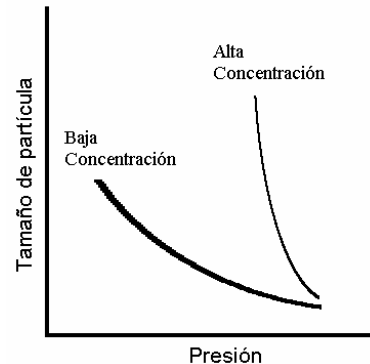


Fig. 9. Dinámica de crecimiento del tamaño de partícula en relación a la concentración.

Este cambio en el comportamiento de la solución de alta a baja concentración se presenta en la concentración crítica (a 10% aprox.), que puede ser relacionada con la concentración  $c^*$ .

La dinámica de formación de partículas se divide en dos etapas: de alta presión donde se forman partículas de menor tamaño; y de baja presión cuando se presenta la fase exponencial por el crecimiento acelerado de las partículas con un cambio pequeño de presión (Fig. 10). Al establecer las pendientes en las zonas de alta y baja presión se puede localizar el punto espínodal como la intersección de las pendientes de ambas zonas. En la zona por debajo de la curva binodal se tiene la formación de una textura intercontinua de fases rica y pobre en polímero (región metaestable), que al disminuir la presión, las estructuras formadas tienden a colapsarse, indicando el cruce del punto espínodal.

<sup>2</sup> Con esta técnica turbidimétrica no es posible medir el tamaño de partícula, ya que la Teoría de Mie no es aplicable para tamaños de partícula arriba de la longitud de onda

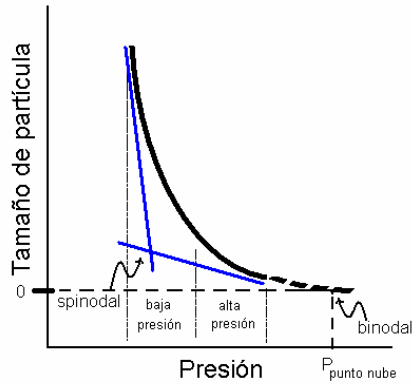


Fig. 10. Representación de la zona de estabilidad en la región binodal-espínodal.

**Caso PS-THF-CO<sub>2</sub>.** En la Fig. 11 se muestran diagramas P vs. %PS a diferentes temperaturas y relaciones THF/CO<sub>2</sub>, se observa la existencia de condiciones LCST y UCST que se presentan dependientes de la relación peso THF/CO<sub>2</sub>. Menores relaciones desplaza la curva LCST a presiones mayores comprobando el efecto antisolvente del CO<sub>2</sub> en el poder solvente del sistema; sin embargo, a una menor presencia de éste en la solución, lleva a la existencia de condiciones UCST. Al parecer, en estas condiciones límites hay una competencia entre la fuerza solvente del THF contra la antisolvente del CO<sub>2</sub>, provocando efectos energéticos y entrópicos muy sensibles. Esto se observa dado el pequeño cambio la relación THF/CO<sub>2</sub>, ya que de una relación de 1.6 a 1.7 se ve modificado el comportamiento de un LCST contra UCST respectivamente.

La concentración en el punto LCST prácticamente no se ve modificada con la temperatura y presencia del CO<sub>2</sub> y se encuentra alrededor del 5% de PS, mientras que para el UCST se localiza entre 3 al 8%. Bajo estas condiciones se observa el efecto energético del sistema en la región UCST donde se ve el desplazamiento de esta condición de la presión crítica con la temperatura y, por el contrario, para las condiciones LCST la presión crítica es casi una constante independiente de la temperatura, siendo influenciado por el volumen libre o arreglo molecular (efecto entrópico). Sin embargo, la condición de presión crítica del LCST se ve influenciada por la cantidad de CO<sub>2</sub> en la solución, requiriéndose presiones mayores con el incremento de la concentración de CO<sub>2</sub>.

Este mismo comportamiento se observa para la temperatura a presión constante, la Fig. 12 presenta un estimado de las condiciones LCST a diferentes presiones y relaciones THF/CO<sub>2</sub> de 1.6, y UCST para una relación de 1.7. La temperatura crítica se incrementa conforme la presión asciende, manteniendo una concentración de PS alrededor del 5% para el caso LCST y 3% para UCST.

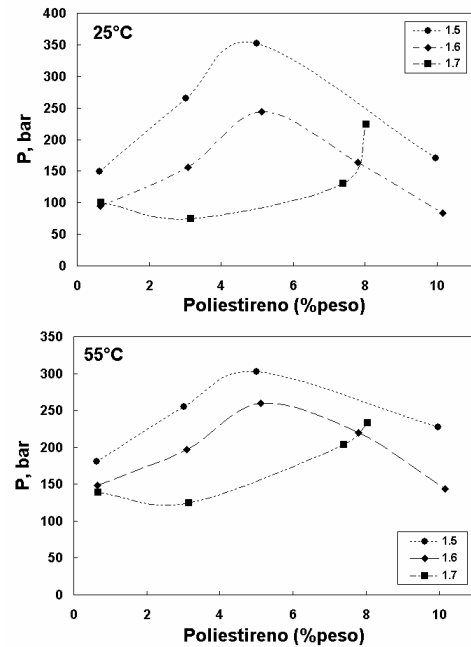


Fig. 11. Diagramas P-%PS a diferentes temperaturas y relaciones THF/CO<sub>2</sub>.

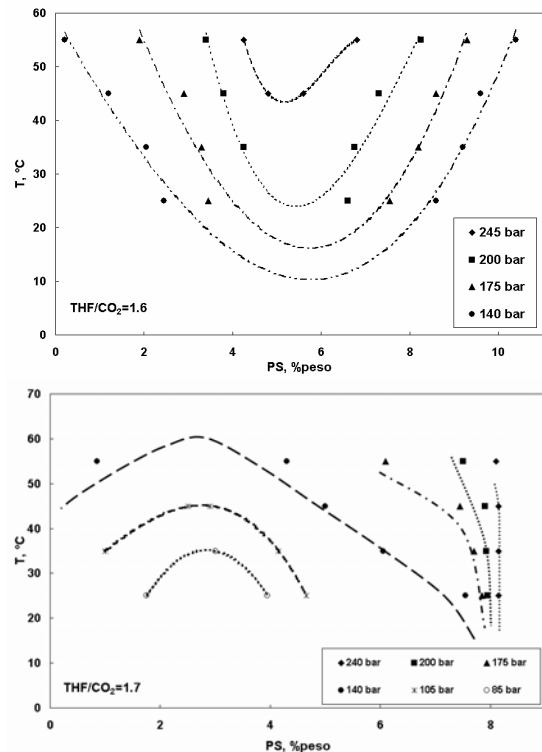


Fig. 12. Diagramas T-%PS a diferentes presiones y relaciones THF/CO<sub>2</sub>.

En la Fig. 13 se muestra el progreso del crecimiento de la partícula durante el PIPS a diferentes temperaturas, la presión en el punto de nubes se indica con líneas punteadas, observándose

que éste se presenta a un diámetro alrededor de 12 nm a todas las temperaturas. Ya en la zona de transición de dos fases (abajo del punto de nube) el crecimiento se hace más pronunciado. Note que la partícula crece de 12 nm hasta valores cercanos a 30 nm en una zona de transición que puede ser relacionada con la región metaestable, tal como se ha señalado. Liu y Kiran (1999) han reportado sin que ellos la hayan asociado con el crecimiento del tamaño de la partícula.

La Fig. 14 muestra el perfil de crecimiento del diámetro de partícula a diferentes condiciones de temperatura a una concentración del 3% de PS y THF/CO<sub>2</sub> de 1.6, mostrando el mismo comportamiento señalado anteriormente. El crecimiento rápido de la partícula, a baja concentración, se presenta independiente de la temperatura y relaciones de solvente/antisolvente.

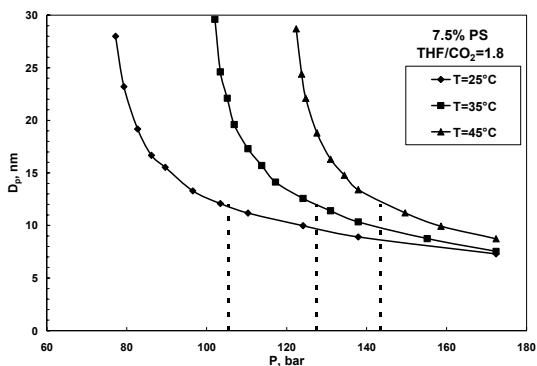


Fig. 13. Monitoreo del diámetro de partícula durante el PIPS a diferentes temperaturas.

Los resultados muestran que el mecanismo para acceder a las dos fases es mediante nucleación y crecimiento pasando por la región metaestable en el proceso de reducción de presión, permitiendo de esa forma monitorear el tamaño de partícula. Se esperaría que a condiciones cercanas al punto crítico (donde la curva espinodal y binodal se intersectan) el mecanismo dominante sea la descomposición espinodal.

Para concentraciones menores al 3%, se observa un cambio en el comportamiento de los espectros (ver Fig. 15), en estos casos la teoría de Mie no fue posible aplicarla, aún considerando una función de distribución de partícula de una solución polidispersa. Al parecer este cambio en comportamiento está asociado al régimen de solución de semidiluido a diluido, de acuerdo a la definición de De Gennes (1979). Cabe señalar que la concentración crítica,  $c^*$ , del PS es de 0.013 g/ml (Teraoka, 2002), como referencia corresponde a una concentración de alrededor del 1.5% peso para esta solución.

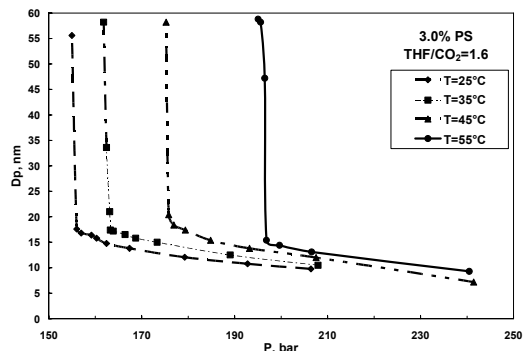


Fig. 14. Monitoreo del diámetro de partícula durante la reducción de presión a diferentes temperaturas en soluciones semidiluidas.

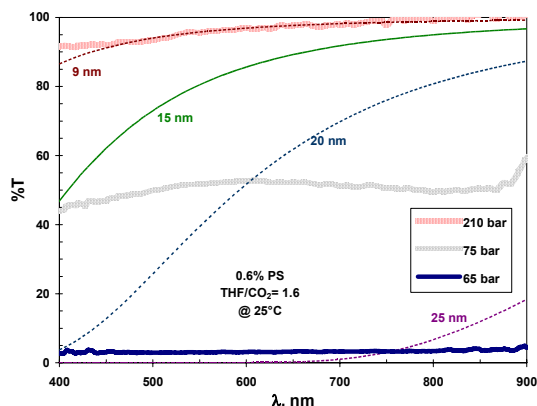


Fig. 15. Comportamiento de la transmitancia-longitud de onda para soluciones diluidas.

A concentraciones menores un decremento ligero en la presión incrementa la turbidez de la solución alcanzando la región de dos fases súbitamente, reduciendo la región de metaestabilidad, accediendo a las dos fases por el mecanismo de descomposición espinodal, lo que no sucede a concentraciones altas donde el decaimiento es progresivo. Los resultados muestran que a partir del 3% de PS en la solución, se comienza a observar un cambio en el comportamiento del polímero asociado al cambio del régimen de concentrado a semidiluido ( $c > c^*$ ) y éste termina a bajas concentraciones donde se presenta la transición de semidiluido a diluido ( $c < c^*$ ).

En la Fig. 16 se esquematiza el comportamiento de la región metaestable en relación a la concentración en un diagrama de fases general. De los resultados de equilibrio, el punto crítico (LCST o UCST) se localiza a concentraciones de PS entre 3 a 5% peso, donde se observa la transición en el comportamiento de las cadenas poliméricas coincidente con la región metaestable del sistema; bajo estas condiciones se sugiere que la región metaestable a bajas concentraciones (abajo del punto crítico) se ve reducida y a altas concentraciones se amplía. Esto permitió observar el comportamiento del mecanismo de ingreso a las dos fases, desde la



descomposición espinodal (a bajas concentraciones) a nucleación y crecimiento (altas concentraciones).

Las mediciones espectrofotométricas son un indicador de la existencia y amplitud de dicha región en función de la concentración y del régimen de comportamiento de las cadenas poliméricas, abriendo una oportunidad en el estudio y conocimiento de las soluciones poliméricas en fluidos supercríticos.

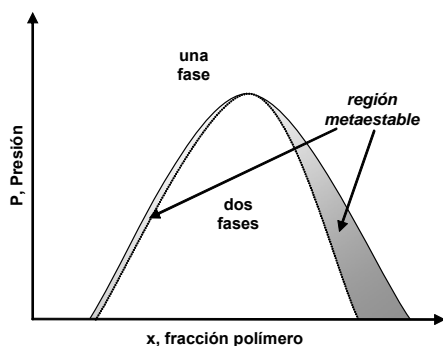


Fig. 16. Diagrama de fases esquematizado en relación a los resultados.

## Conclusiones

El análisis del comportamiento de fase de soluciones poliméricas en  $\text{CO}_2\text{SC}$  es de relevancia para la tecnología de formación de partículas por fluidos supercríticos, por lo que estos resultados están enfocados a entender la transición y estabilidad de fase de este tipo de sistemas donde el  $\text{CO}_2$  es utilizado como solvente o antisolvente. La técnica turbidimétrica ha sido aplicada para estudiar el comportamiento de las soluciones durante la inducción de fase por la presión, determinándose el punto de nube y el seguimiento del tamaño de partícula de la fase dispersa en la evaluación de la estabilidad de la solución.

Para la solución PFOMA- $\text{CO}_2$  se observó la existencia de la LCST que es típico de sistemas cercanos al punto crítico del solvente, y que para polímeros fluorados solubles en  $\text{CO}_2$  se presenta a presiones moderadas en congruencia con resultados reportados en la literatura para otros polímeros (Mawson y col., 1995; Luna-Bárceñas y col., 1998; Chernyak y col., 2001; Blasig y col., 2002). El seguimiento del tamaño de partícula durante la inducción de fase permitió detectar las etapas de transición y estabilidad de la solución, observándose que la zona de metaestabilidad se localiza en la primera etapa de formación de partículas de tamaño nanométrico detectable por la técnica turbidimétrica y que ésta cambia a la zona inestable cuando se incrementa de manera exponencial el tamaño de partícula por pequeños cambios de la presión, en esta etapa no es posible medir el tamaño de la fase dispersa ya que el modelo de Mie no resulta aplicable.

Las regiones de estabilidad de la solución son dependientes de la concentración del polímero, obteniéndose una amplitud de la zona metaestable conforme la concentración disminuye, por lo que se espera que el mecanismo de nucleación a estas condiciones favorezca la formación de partículas de menor tamaño contrario a alta concentración donde el mecanismo de coagulación se presenta por la reducción de la región metaestable donde se presentan partículas de menor tamaño.

En este trabajo se determinó que el tamaño de partícula en la etapa metaestable crece de 5 hasta 20 nm para un crecimiento súbito en la zona inestable, a mayores tamaños de partícula arriba de la longitud de onda de la fuente de luz utilizada ( $>600$  nm). Se ha reportado mediante modelación matemática que el tamaño de partícula en la boquilla está en el rango de 5-25 nm pero al final puede crecer hasta 800-3000 nm (Weber y col., 2002) siendo similar al observado en nuestros experimentos.

En el caso de la solución de THF-PS en presencia del  $\text{CO}_2$  como antisolvente, éste tiene un efecto altamente significativo en el comportamiento de fases, observándose condiciones LCST y UCST. La fuerte influencia del  $\text{CO}_2$  ha permitido observar la sensibilidad de la solución, ya que pequeños cambios en la relación del THF/ $\text{CO}_2$  lleva al sistema de condiciones LCST (bajas relaciones 1.5 y 1.6) a UCST (altas relaciones, 1.7). Adicionalmente a corroborar el efecto entrópico y energético que compiten en la conformación y estabilidad de la cadenas poliméricas en estos sistemas.

El estimado del punto crítico en presión o temperatura, en las condiciones LCST y UCST nos lleva a concluir que la solución es inestable en presencia del  $\text{CO}_2$  y que influye fuertemente en el comportamiento de fases, siendo su efecto antisolvente trascendente en el conocimiento del comportamiento de fases de la solución y para el éxito en la formación y formulación de materiales.

Los resultados de estabilidad indican que se presenta un cambio en el comportamiento de la solución, a concentraciones menores a 3% las cadenas poliméricas se comportan en un régimen de solución diluida (debajo de  $c^*$ ) y arriba de 3 a 5% en el régimen concentrado (arriba de  $c^*$ ), localizándose  $c^*$  para el PS en esta solución alrededor del 3%. En relación a la región metaestable, a bajas concentraciones (abajo del punto crítico), la zona metaestable se ve reducida en coincidencia con el comportamiento de la cadena anteriormente señalado, mientras que concentraciones altas la región metaestable se incrementa, mostrando un intervalo de presiones (a temperatura constante) donde se lleva a cabo la transición de fases y por lo tanto un progreso en el crecimiento del tamaño de partícula.

Se ha implementado exitosamente la técnica turbidimétrica para la medición del progreso en el crecimiento del tamaño de partícula en solución que

no ha sido utilizado en otros estudios, observándose adicionalmente, mediante esta técnica, el cambio de comportamiento de la cadena polimérica y la región de metaestabilidad de fases a diferentes concentraciones del polímero, siendo una alternativa atractiva para el estudio fundamental de las soluciones poliméricas bajo condiciones supercríticas del solvente o antisolvente.

El conocimiento del comportamiento de las cadenas poliméricas y la determinación de la partícula de polímero en solución a niveles nanométricos abre una gran posibilidad en la formación de nanomateriales, sintonizando las condiciones del proceso a las magnitudes del material deseado, previo a la aplicación de la técnica de formación del material.

## Referencias

- Andersson M.; Wittgren B. y Wahlund K.-G. (2003). Accuracy in multiangle light scattering measurements for molar mass and radius estimations. Model calculations and experiments. *Analytic Chemistry* 75, 4279-4291.
- Berger, T., Steffen, W. (2000). Optical flow-through high pressure cell for light scattering investigations. *Review of Scientific Instruments* 71, 2467-2470.
- Blasig, A., Shi, C., Enick, R.M., Thies, M.C. (2002). Effect of concentration and degree of saturation on RESS of a CO<sub>2</sub>-Soluble fluoropolymer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 4976-4983.
- Bohren, C.F. y Huffman, D.R. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons, USA.
- Chernyak, Y.; Henon, F.; Harris, R.B.; Gould, R.D.; Franklin, R.K.; Edwards, J.R.; DeSimone, J.M., Carbonell, R.G. (2001). Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) process. Part 1: Experimental results. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 6118-6126.
- Cooper, A.I. (2001). Developments in materials synthesis and processing using supercritical CO<sub>2</sub>. *Advanced Materials* 13, 1111-1114.
- Crawley, G.; Cournil, M. y Di Benedetto, D. (1997). Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. *Powder Technology* 91, 197-208.
- Dao, L.H.; Nguyen, H.M. y Mai, H.H. (2000). A fiber optic turbidity system for in-situ monitoring protein aggregation, nucleation and crystallization. *Acta Astronautica* 47, 399-409.
- De Gennes, P.-G. (1979). *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, USA.
- Debenedetti, P.G.; Tom, J.W.; Kwauk, X., Yeo, S.D. (1993). Rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Fundamentals and applications. *Fluid Phase Equilibria* 82, 311-321.
- Dickson, J.L.; Ortiz-Estrada, C.; Alvarado, J.F.J.; Hwang, H.S.; Sanchez, I.C.; Luna-Bárceñas, G.; Lim, K.T., Johnston, K.P. (2004). Critical flocculation density of dilute water-in-CO<sub>2</sub> emulsions stabilized with block copolymers. *Journal of Colloid Interface Science* 272, 444-456.
- Dickson, J.L.; Psathas, P.A.; Salinas, B.; Ortiz-Estrada, C.; Luna-Barceñas, G.; Hwang, H.S.; Lim, K.T., Johnston, K.P. (2003). Formation and growth of water-in-CO<sub>2</sub> miniemulsions. *Langmuir* 19, 4895-4904.
- Elvassore, N.; Baggio, M.; Pallado, P.; Bertucco, A. (2001). Production of different morphologies of biocompatible polymeric materials by supercritical CO<sub>2</sub> antisolvent techniques. *Biotechnology and Bioengineering* 73, 449-457.
- Fages, J.; Lochard, H.; Letourneau, J.-J.; Saucéau, M.; Rodier, E. (2004). Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology. *Powder Technology* 141, 219-226.
- Fehrenbacher, U., Ballauff, M. (2002). Kinetics of the early stage of dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> as monitored by turbidimetry. 2. Particle formation and locus of polymerization. *Macromolecules* 35, 3653-3661.
- Frontini, G.L., Elicabe, G.E. (2000). A novel methodology to estimate the particle size distribution of latex using relative measurements of elastic light scattering and turbidimetry. *Journal of Chemometrics* 14, 51-61.
- Gupta, R.B. (2006). Supercritical fluid technology for particle engineering. *Drugs and the Pharmaceutical Sciences* 159, 53-84.
- Harrison, K.L.; da Rocha, S.R.P.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Canelas, D., DeSimone, J.M. (1998). Interfacial activity of polymeric surfactants at the polystyrene-carbon dioxide interface. *Langmuir* 14, 6855-6863.
- Jarmer, D.J.; Lengsfeld, C.S. y Randolph, T.W. (2004). Nucleation and growth rates of poly(L-lactic acid) microparticles during precipitation with a compressed-fluid antisolvent. *Langmuir* 20, 7254-7264.
- Jinbo, Y.; Teranuma, O.; Kanao, M.; Sato, T., Teramoto, A. (2003). Light-scattering study of semiflexible polymer solutions. 4. n-Hexane solutions of poly(n-hexyl isocyanate). *Macromolecules* 36, 198-203.
- Jung, J., Perrut, M. (2001). Particle design using supercritical fluids: Literature and patent

- survey. *Journal of Supercritical Fluids* 20, 179-219.
- Kanao, M.; Matsuda, Y., Sato, T. (2003). Characterization of polymer solutions containing a small amount of aggregates by static and dynamic light scattering. *Macromolecules* 36, 2093-2102.
- Kerker, M. (1969). *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic Press, USA.
- Lengsfeld, C.S.; Delplanque V.H.; Barocas, V.H., Randolph, T.W. (2000). Mechanism governing microparticle morphology during precipitation by a compressed antisolvent: atomization vs nucleation and growth. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 2725-2735.
- Lim, K.T.; Lee, M.Y.; Moon, M.J.; Lee, G.D.; Hong, S.-S.; Dickson, J.L., Johnston, K.P. (2002). Synthesis and properties of semifluorinated block copolymers containing poly(ethylene oxide) and poly(fluorooctyl methacrylates) via atom transfer radical polymerization. *Polymer* 43, 7043-7049.
- Liu, K., Kiran, E. (1999). Kinetics of pressure-induced phase separation (PIPS) in solutions of polydimethylsiloxane in supercritical carbon dioxide: crossover from nucleation and growth to spinodal decomposition mechanism. *Journal of Supercritical Fluids* 16, 59-79.
- Luna-Bárceñas, G.; Mawson, S.; Takishima, S.; DeSimone, J.M.; Sanchez, I.C., Johnston, K.P. (1998). Phase behavior of poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 146, 325-337.
- Matsuyama, K.; Mishima, K.; Hayashi, K.-I.; Ishikawa, H.; Matsuyama, H. y Harada, T. (2003). Formation of microcapsules of medicines by the rapid expansion of a supercritical solution with a nonsolvent. *Journal of Applied Polymer Science* 89, 742-752.
- Mawson, S.; Johnston, K.P.; Combes, J.R. y DeSimone, J.M. (1995). Formation of poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecylacrylate) submicron fibers and particles from supercritical carbon dioxide solutions. *Macromolecules* 28, 3182-3191.
- Morita, S.; Tsunomori, F., Ushiki, H. (2002). Polymer chain conformation in the phase separation process of a binary liquid mixture. *European Polymer Journal* 38, 1863-1870.
- O'Neill, M.L.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Smith, C.D., Wilkinson, S.P. (1998a). Dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> with siloxane-based macromonomer. 2. The particle formation regime *Macromolecules* 31, 2848-2856.
- O'Neill, M.L.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Smith, C.D. y Wilkinson, S.P. (1998b). Dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> with a siloxane-based macromonomer: 1. The particle growth regime. *Macromolecules* 31, 2838-2847.
- O'Neill, M.L.; Yates, M.Z.; Harrison, K.L.; Johnston, K.P.; Canelas, D. A.; Betts, E.E.; DeSimone, J.M. y Wilkinson, S.P. (1997). Emulsion stabilization and flocculation in CO<sub>2</sub>. 1. turbidimetry and tensiometry. *Macromolecules* 30, 5050-5059.
- Perrut, M. (2000). Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 4531-4535.
- Reverchon, E. y Adami, R. (2006). Nanomaterials and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids* 37, 1-22.
- Ritzl, A.; Belkoura, L., Woermann, D. (1999). Static and dynamic light scattering experiments on semidilute solutions of polystyrene in cyclohexane between the  $\theta$ -temperature and the binodal curve. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 1947-1955.
- Shekunov, B.Y.; Baldyga, J.; York, P. (2001). Particle formation by mixing with supercritical antisolvent at high Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science* 56, 2421-2433.
- Teraoka, I. (2002). *Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, USA.
- Tomasko, D.L.; Li, H.; Liu, D.; Han, X.; Wingert, M.J.; Lee, L.J., Koelling, K.W. (2003). A review of CO<sub>2</sub> applications in the processing of polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 6431-6456.
- Weber, M.; Russel, L.M., Debenedetti, P.G. (2002). Mathematical modeling of nucleation and growth of particles formed by the rapid expansion of a supercritical solution under subsonic conditions. *Journal of Supercritical Fluids* 23, 65-80.
- Xiong, Y., Kiran, E. (2000). Kinetics of pressure-induced phase separation (PIPS) in polystyrene + methylcyclohexane solutions at high pressure. *Polymer* 41, 3759-3777.
- Yates, M.Z.; Shah, P.S.; Johnston, K.P.; Lim, K.T., Webber, S. (2000). Steric stabilization of colloids by poly(dimethylsiloxane) in carbon dioxide. Effect of cosolvents. *Journal of Colloid Interface Science* 227, 176-184.
- Yeo, S.-D., Kiran, E., 2005, Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids* 34, 287-308.
- Zhuang, W., Kiran, E. (1998). Kinetics of pressure-induced phase separation (PIPS) from polymer solutions by time-resolved light scattering. Polyethylene + n-pentane. *Polymer* 39, 2903-2915.

