

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE NANOTUBOS HIDROFÓBICOS

L. Fernández, M. Sánchez, C. De la Cruz, M. Ontivero, D. Santoni, P. Berti, C. Rozas⁽¹⁾

F. Cravero⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidad Nacional del Comahue- Departamento de Química

Buenos Aires 1400, Neuquén

⁽²⁾ Universidad Nacional del Sur-Departamento de Geología-Conicet-Instituto INGEOSUR

San Juan 670, Bahía Blanca, Buenos Aires

E-mail: fernanlg@yahoo.com; lfern@uncoma.edu.ar

Palabras claves: halloisita, silanización, hidrofobicidad, hidrocarburos

Resumen. *La síntesis de nanotubos hidrofóbicos se realiza a través del injerto covalente de un componente silano a una halloisita natural de la cuenca neuquina. La reacción de silanización fue llevada a cabo en medio líquido por dos vías alternativas, anhidra y acuosa. La caracterización funcional de la halloisita natural y los productos obtenidos se realiza aplicando técnicas de difracción de rayos X (RX), espectroscopía infrarroja (IR), microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión de electrones (TEM), análisis termogravimétrico (TGA, DTA), ángulo de contacto y distribución de tamaño (DSL). Debido a que los efluentes constituidos por hidrocarburos emulsionados en agua son considerados residuos peligrosos en las legislaciones de los distintos países, es de nuestro interés analizar la capacidad del material sintetizado en su retención, basándonos en interacciones hidrofóbicas para lograr la separación. Emulsiones diagnóstico fueron sintetizadas en nuestros laboratorios con un petróleo local. Los resultados demuestran que es posible disminuir la concentración de 1000 a 50 ppmv en 20 minutos de contacto con un dosaje de 0,625 gramos de nanopartículas por litro de emulsión.*

1. INTRODUCCION

Los materiales arcillosos que tienen estructura en capas han sido usados a menudo para diseñar y construir nano/micropartículas híbridas, debido a la facilidad de modificarlas por la introducción de compuestos orgánicos en el espacio interlamina y en los bordes de capa. Las organoarcillas pueden ser usadas para remover compuestos tóxicos del ambiente y para reducir la dispersión de contaminantes en el suelo, agua y aire.

Existen varias formas de modificar los minerales arcillosos, como por ejemplo adsorción, intercambio iónico con cationes orgánicos/inorgánicos e injerto de compuestos orgánicos (Tuesta et.al., 2005; Dai et.al, 1999). Es usual la modificación con surfactantes por intercambio iónico, pero tiene la desventaja que el surfactante catiónico está unido por fuerzas electrostáticas y podría ser liberado al medio acuoso, lo que resultaría en una contaminación secundaria. Por el contrario, al injertar un silano en una arcilla, la molécula orgánica está unida fuertemente a ésta mediante enlaces covalentes, impidiendo su liberación en el medio acuoso.

La halloisita es un nanotubo natural de baja capacidad de intercambio iónico y no expansible. La posibilidad de lograr con éxito una modificación química le permitiría

aumentar su valor agregado.

Basándonos en trabajos sobre óxidos (Yoshida et.al., 2001) y considerando los antecedentes en la silanización de membranas porosas inorgánicas (Fernández et.al., 2004), obleas de silicio (Fernández et.al.^(a), 2006) y nanopartículas de γ -alúmina (Fernández et.al.^(b), 2006 y 2008), se decidió emplear viniltrimetoxisilano (VTMS) como componente modificador a la halloisita. Sin embargo, como nuestra experiencia se basaba en la ruta anhidra y en la literatura se presenta la vía acuosa para el tratamiento de arcillas, fueron explorados los dos caminos de reacción. Cada síntesis requiere de distintos solventes y temperaturas de reacción.

Con miras a un enfoque tecnológico, no se realizó ningún tipo de pretratamiento del mineral natural utilizado. Para la síntesis de los productos en este trabajo se empleó una halloisita de la zona de la Cuenca Rionegrina, provista por la empresa Minera Lozano S.A., identificada como Ca. Su composición química se detalla en la Tabla 1. Los productos obtenidos se identificarán como Ca-Sa y Ca-So, para la silanización en fase acuosa y anhidra, respectivamente.

Determinación (g%) ¹	PPC ²	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO
Ca	11.770	48.078	37.730	1.366	0.594	0.176	0.160

Determinación (g%) ¹	V ₂ O ₅	ZrO ₂	SO ₃	ZnO	CuO	Ga ₂ O ₃	SrO
Ca	0.046	0.027	0.026	0.009	0.008	0.007	0.002

¹Análisis cuali-cuantitativos realizados por espectrometría de fluorescencia de rayos X, con un espectrómetro dispersivo de energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, empleando el método de parámetros fundamentales.

²Pérdida por calcinación efectuada en horno mufla a 900 °C durante una hora.

2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para las reacciones de silanización se utilizaron reactores discontinuos sólido-líquido con control de agitación y temperatura, empleando un agitador magnético con control de temperatura VELP SCIENTÍFICA. Los productos fueron secados en un rotoevaporador SENCO W2-100SP.

La caracterización de los productos, que permite identificar cualitativa y cuantitativamente la modificación de las arcillas, se realizó con los siguientes equipos: espectroscopio infrarrojo Back 500 (técnica de disco de KBr) para la determinación de grupos funcionales y estructuras químicas, indicativos del injerto del silano en la superficie siloxánica de la halloisita; espectroscopio de rayos X Rigaku-Denki Geiger Flex MacIII con anticátodo de Cu y Filtro de Ni, para la medición de las distancias basales y balanza de termogravimetría Rigaku-Denki con velocidad de calentamiento 10°C/min (técnicas TGA y DTA) para monitorear el rendimiento del injerto de silano

Mediciones del diámetro hidrodinámico fueron llevadas a cabo usando dispersión de luz dinámica (DSL) con un equipo Autosizer Lo-C con ángulo de detección de 90° de Malvern Instrument.

El área superficial específica de las partículas (área BET) fue determinada experimentalmente aplicando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller a isothermas de adsorción de nitrógeno con un equipo Omnisorp 100 CX de Coulter[®].

Ángulos de contacto fueron estimados utilizando una cámara digital y el software libre MBRuler, con el fin de estudiar de manera cualitativa el comportamiento hidrofílico-hidrofóbico de la nanopartículas modificadas.

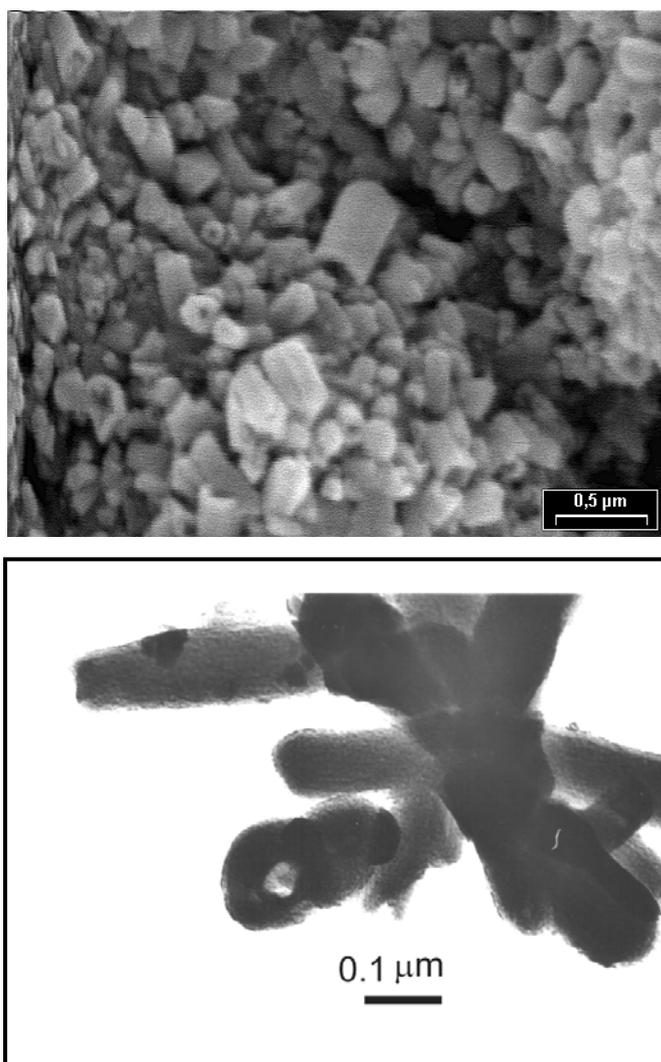
Se obtuvieron imágenes por microscopía de barrido de electrones (SEM) usando un

equipo Philips 515.

3. RESULTADOS

3.1 Análisis de tamaño de las partículas naturales

Con el objetivo de conocer el mineral natural (Ca) que será modificado, se aplicaron algunas técnicas de caracterización. La Figura 1 muestra las imágenes SEM y TEM del mineral en seco, tal como es recibido por parte de la empresa que las comercializa. Puede notarse una distribución homogénea de tamaño, con un promedio de $0,7 \mu\text{m}$. La imagen TEM permite mostrar la forma tubular de este mineral, con diámetros y longitudes promedio de 100 y 200 nm.



El área superficial por unidad de masa (áreas BET) resulta igual $47 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por otro lado, dado que las síntesis se realizan en fase líquida, es importante conocer su comportamiento en dispersión.

La técnica de distribución de tamaño por dispersión de luz (DSL) permite determinar el tamaño de partículas en suspensión estable. Dado que las condiciones de la suspensión (concentración de partículas, tipo de solvente, pH, temperatura) determinan la formación de agregados, estos ensayos se realizan en condiciones de extrema dilución del mineral. Durante las mediciones el pH no fue controlado ($\text{pH} = 6,52$), la temperatura se mantuvo en $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y el solvente seleccionado fue agua. Bajo estas condiciones el diámetro hidrodinámico (D_p) es de $524,8 \pm 12 \text{ nm}$.

Figura 1: Imagen SEM y TEM para Ca

3.2 Análisis de espectroscopia infrarroja

La Figura 2 muestra el espectro IR de la halloisita natural (Ca) y el resultado de sus modificaciones químicas, Ca-Sa y Ca-So. Los picos observados a 1423 y 1617 cm^{-1} , correspondientes a las señales del $-\text{CH}=\text{CH}_2$, indican la existencia del silano en el material resultante, para las dos vías de síntesis.

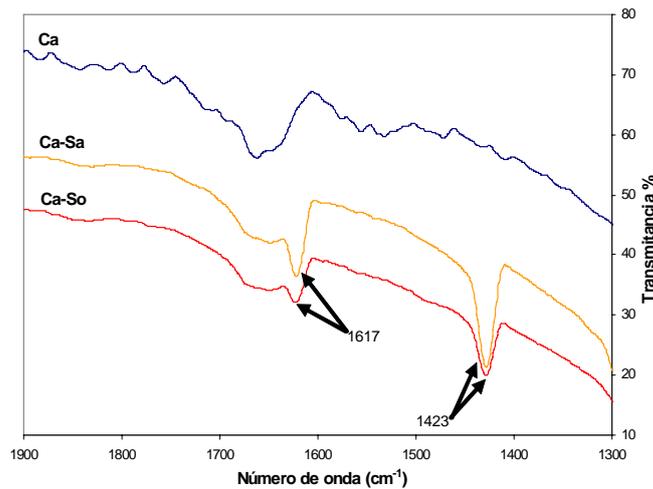


Figura 2: Espectro IR de Ca, Ca-Sa y Ca-So

3.3 Ángulo de contacto

La medición de ángulos de contacto con agua permite determinar la naturaleza química de las superficies sólidas. La Tabla 2 muestra los ángulos de contacto medidos para los diferentes sustratos. Debido a la naturaleza altamente hidrofílica de la halloisita sin modificar, no fue posible la medición de su ángulo de contacto pues la gota de agua es absorbida rápidamente por el sólido. Por lo tanto, el ángulo tiende a 0°. Por el contrario, los sólidos silanizados presentan un ángulo de contacto mayor que 90°, lo que indica su hidrofobicidad. Este cambio en el comportamiento del sólido puede atribuirse a los grupos hidrofóbicos del silano injertado.

Mineral	Ángulo de contacto θ (°)
Ca	No medible
Ca-So	150,09
Ca-Sa	142,32

A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestra una foto de una gota de agua en contacto con Ca-Sa, la que permite apreciar los cambios de hidrofiliicidad descritos anteriormente. Es notable, además, que la configuración de la gota mostrada es muy estable con el tiempo, persistiendo durante un día entero.

3.4 Análisis de rayos X

Los resultados de RX se muestran en la Tabla 3. Puede notarse que las distancias basales para la halloisita prácticamente no variaron luego de las reacciones químicas, como es de esperar para este mineral, ya que es no expandible.

Mineral	Ca	Ca-So	Ca-Sa
Distancias basales (Å)	7,2	7,3	7,1

3.5 Análisis termogravimétrico TGA-DTA

El análisis térmico de Ca indica la existencia de dos reacciones endotérmicas a 120°C y 560°C, correspondientes a la presencia de halloisita y al desprendimiento de agua cristalina del mineral, respectivamente. También una variación del 1,6% en la pérdida de peso en el rango de 200 a 410°C indica la presencia de materia orgánica. Estos resultados son consistentes con el hecho de que no se efectuó ningún tipo de pretratamiento al mineral natural. En la halloisita modificada por silanización se aprecian claramente dos niveles térmicos característicos de reacciones exotérmicas atribuidas a la presencia de material orgánico, a 370°C y 450°C. Además, un pico a 600°C indica la descomposición de dicho material. Por lo tanto, estos resultados permiten enunciar que se ha llevado a cabo la reacción química buscada. En la Tabla 4 se presentan los rendimientos de injerto del componente silano, obtenidos a partir del análisis de TGA para las dos rutas químicas. Puede notarse que la ruta anhidra es más efectiva.

Tabla 4: Rendimientos porcentuales de injerto de componente silano (η)	
Mineral	η (%)
Ca-So	10,21
Ca-Sa	6,21

4. APLICACIONES

Luego de la síntesis y caracterización de los nanotubos hidrofóbicos, nuestro interés es investigar su aplicación.

Los efluentes constituidos por hidrocarburos emulsionados en agua, fenoles y metales pesados son considerados “residuos peligrosos” en las legislaciones de los distintos países, correspondiendo a la Ley Nacional 24051 del Senado de la Nación en la Argentina.

En la actualidad la sociedad moderna junto a normativas establecidas por políticas de protección del medio ambiente son más exigentes para lograr un desarrollo sostenible. Industrias tales como la alimenticia, curtiembres, matarifes, transporte y producción de gas y petróleo generan efluentes líquidos constituidos por mezclas inmiscibles de aceites y grasas (A&G) en agua.

Las regulaciones que gobiernan la descarga permitida de A&G de plantas de tratamiento municipal o aguas superficiales están restringiendo cada vez más las especificaciones permitidas. Las provincias de Río Negro y Neuquén son generadoras de importantes volúmenes de efluentes líquidos con aportes de hidrocarburos, como consecuencia de la actividad industrial centralizada en la explotación y exploración de gas y petróleo.

En este trabajo, el enfoque está dirigido a la aplicación de los nanotubos hidrofóbicos para el tratamiento de emulsiones inversas petróleo-agua (emulsión O/W). Para realizar los ensayos se sintetizaron emulsiones petróleo-agua con un hidrocarburo de la región, por la aplicación de un alto esfuerzo de corte (Sjoblom, 1996; Schramm, 1992).

El sistema de agitación (Figura 4) es importante para lograr la emulsificación, ya que es de especial importancia obtener una adecuada trayectoria del flujo en un tanque de agitación, la cual depende sensiblemente de las propiedades del fluido, de la geometría del tanque, del tipo de deflectores y del propio agitador. El sistema a escala laboratorio está constituido por un tanque cilíndrico (T) con capacidad de 1 litro; un agitador tipo

marino o helicoidal (A) impulsado por un motor marca B. Brawn con un rango de velocidades entre 150 a 1500 rpm; y 4 deflectores o baffles equidistantes (B).

El sistema fue diseñado manteniendo las siguientes relaciones geométricas:

- Relación diámetro del impulsor y diámetro del tanque: $D_a/D_t = 1:5$ ó menor (1:3).
- Relación distancia desde el fondo del tanque y diámetro del impulsor: $C/D_a = 1$ ó mayor.

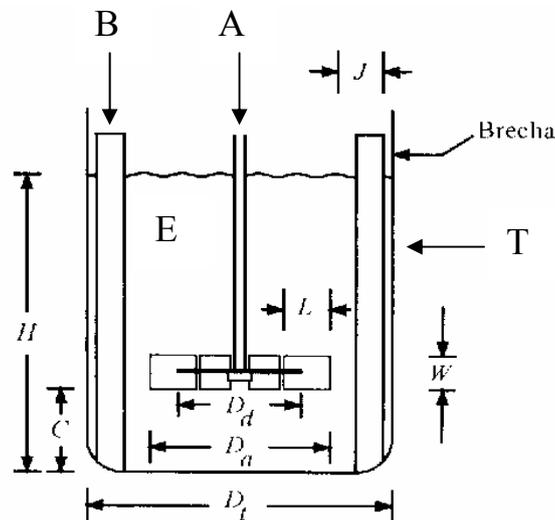


Figura 4: Esquema del tanque de agitación diseñado

En este estudio se sintetizaron emulsiones de aproximadamente 1000 ppmv y 115 ppmv de petróleo en agua agitando a 700 rpm durante 20 minutos. Para la emulsión más concentrada se observó una pequeña porción de petróleo libre. Sin detener la agitación, se agregaron las nanopartículas (Ca-So) al sistema utilizando un dosaje de 0,625 g de arcilla por litro de emulsión. El sistema sólido-líquido se mantuvo en agitación a 150 rpm durante 20 minutos para realizar el contacto. Transcurrido ese tiempo se permitió al sistema alcanzar el reposo para lograr la separación por sedimentación de las nanopartículas. Sobre el líquido claro se monitoreó la cantidad de petróleo remanente. Para la determinación de la concentración de petróleo en agua, se utilizó la norma API RP45. Las concentraciones finales en el líquido claro luego de la sedimentación, resultaron de 48 ppmv y 6 ppmv para la emulsión concentrada y diluida respectivamente. Es importante notar que las nanopartículas hidrofóbicas sintetizadas son capaces de retener tanto hidrocarburo libre como emulsionado.

5. CONCLUSIONES

1. Es factible obtener nanopartículas hidrofóbicas a partir de arcillas naturales hidrofílicas sin ningún tipo de tratamiento previo a la modificación.
2. La silanización es exitosa para las dos vías estudiadas. Su selección dependerá de una economía del proceso.
3. El grado de hidrofobicidad logrado depende de la vía de reacción.
4. Es posible retener petróleo libre y emulsificado con el proceso propuesto.
5. Es posible cubrir un amplio rango de concentraciones de petróleo a tratar, siendo el dosaje de nanopartículas a utilizar una variable a minimizar en cada caso.
6. El proceso propuesto es aplicable a un gran rango de industrias que generan este tipo de efluentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Minera Lozano S.A por brindarnos los minerales naturales y a la Fundación YPF por el otorgamiento del Premio a la Innovación Tecnológica 2007, que permite financiar nuestros proyectos.

REFERENCIAS

- Dai Jing Cao, Huang Ji Tai, Surface modification of clays and clay-rubber composite, Applied Clay Science, Vol. 15, 51-65, 1999.
- Fernández L, Marchese J, Palacio L, Prádanos P, Hernández A, Modificación superficial de membranas de alúmina de microfiltración: caracterización con medidas de ángulo de contacto y AFM. In: Proceedings del VIII Congreso Nacional de Materiales, Valencia, Spain, 2004.
- Fernández L^(a), Soria C, Sánchez M, Pérez G, Palacio L, Prádanos P, Hernández A, Estudio del Proceso de Injerto de PVP sobre una superficie de silicio mediante AFM y Ángulo de contacto. In: Proceedings of XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Buenos Aires, Argentina, 2006.
- Fernández L^(b), Soria C, Sánchez M, Pérez G, Palacio L, Prádanos P, Hernández A, Lozano AE, Funcionalización de nanopartículas de γ -alúmina con un polímero biocompatible. In: Proceedings of XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Buenos Aires, Argentina, 2006.
- Fernández L, Soria C, Sánchez M, Pérez G, Palacio L, A.E. Lozano, G.Arranz, Prádanos P, Hernández A, Functionalization of γ -alumina cores by polyvinylpyrrolidone:properties of the resulting biocompatible nanoparticles in aqueous suspension, J. Nanopart Res, DOI 10.1007/s11051-008-9409-9, 2008.
- Schramm L.L., Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Advances in Chemistry Series 231. ISBN 0-8412-2006-9, 1992.
- Sjoblom, J., Emulsions and Emulsion Stability, Surfactant Science Series Vol. 61, Marcel. Dekker, New York, 1996.
- Tuesta E.G., Vivas M., R. Sun, Gutarra A., Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes, Rev. Soc. Quím. Perú, 71, N° 1, (26-36), 2005.
- Yoshida W, Castro RP, Jou JD, Cohen Y, Multilayer alkoxy silane silylation of oxide surfaces. Langmuir 17:5882-5888, 2001.