



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“DISEÑO DE NANOPARTICULAS FUNCIONALIZADAS EN SU SUPERFICIE
PARA ABSORCIÓN DE HIDROCARBUROS”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

MIRIAM ALEJANDRA GARZA ROJAS

TUTOR PRINCIPAL
DRA. GENOVEVA HERNÁNDEZ PADRÓN
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MÉXICO, D. F.

ENERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

A mis Padres Ma. Guadalupe Rojas Arias y Miguel Garza Ramírez por su apoyo incondicional.

A mis familiares y amigos por su gran comprensión.

A todos mis compañeros y amigos del CFATA-UNAM.

A todos los colaboradores de este trabajo.

A todo aquel que alguna vez me ayudó.

Gracias de Corazón.



AGRADECIMIENTOS

Lo que en algún momento parecía que nunca iba a suceder por fin ocurre y con ello termina una etapa y comienza otra. Tengo que agradecer a muchas personas sin las cuales no creo que este momento hubiese llegado.

Tengo el gusto de agradecer a:

La doctora Genoveva Hernández Padrón, mi directora de tesis, amiga y guía en esta carrera, gracias por enseñarme que con las dificultades no se puede pactar, o las vencemos o nos vencen". Sin ella esta tesis no hubiese llegado a realizarse.

Al Doctor Luis Miguel Apátiga Castro por sus comentarios, observaciones durante la realización y revisión del presente trabajo de investigación.

Al Doctor Alfredo Maciel Cerda por su valioso tiempo, dedicación y entrega en la revisión del trabajo de tesis, sus comentarios, consejos y observaciones fueron de gran apoyo para concluir de manera satisfactoria la tesis. Gracias.

A la Química Carmen Vázquez Ramos, a la Doctora Laura Acosta, Carmen Peza, a la Doctora Ma. Concepción Arenas por ser amigas, compañeras, consejeras y simplemente por haberse cruzado en mi camino.

A las Doctoras Susana Vargas Muñoz y Miriam Rocío Estévez González por el apoyo en la realización de la caracterización por Dispersión de Luz.

A la Doctora Marina Vega por su apoyo en la caracterización en Microscopia electrónica de Barrido.

A los profesores que me impartieron asignaturas como a la M. en I.Q. Alicia del Real López, A la Dra. Beatriz Marcela Milán Malo, al Doctor José Luis Aragón Vera, al Doctor Eric Rivera Muñoz y a la Doctora Antonieta Mondragón.

Al Doctor Ricardo Blanco Pérez por el apoyo en la revisión de la presente investigación y a la empresa AMBYER por facilitarnos las muestras de petróleo.

A compañeros y amigos de maestría Pris, Erika, Susy, Aby, Luis Fernando, Roberto Caballero, Luis Pérdomo, etc., por preguntar e interesarse de vez en cuando por mis avances y por entender mi ausencia en momentos en los que tanto nos hubiese gustado estar juntos.

Gracias por seguir presentes desde la distancia.



A Paloma, Memo, Don Rene, Cony y muchos otros trabajadores del CFATA-UNAM.

A los miembros del Sínodo: El Dr. Fernando Rojas González, la Doctora Susana Saval Bohórquez y la Maestra Diana García Aguirre por las observaciones que realizaron sobre mi trabajo de tesis.

A toda mi familia, pero sobre todo a mis padres y hermanos, que han tenido que soportar y sufrir mis cambios de humor, gracias por haber estado siempre, sin ustedes detrás mío esta tesis no hubiese tenido sentido.

*Y por último, pero no por ello menos importante un agradecimiento a **CONACYT**, **CONCYTEC** y a la **UNAM** por todo el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de la presente investigación.*

CONTENIDO

DEDICATORIAS	II
AGRADECIMIENTOS	III
INDICE DE FIGURAS	3
INDICE DE TABLAS	4
GLOSARIO DE SIMBOLOS.....	5
DEFINICIONES.....	7
RESUMEN	9
ABSTRACT	11
JUSTIFICACIÓN	13
ALCANCE	14
OBJETIVOS	15
OBJETIVO GENERAL	15
OBJETIVOS PARTICULARES	15
CAPÍTULO 1	17
INTRODUCCIÓN	17
1. INTRODUCCIÓN	18
2. MATERIALES POROSOS PARA LA LIMPIEZA DE DERRAMES DE PETRÓLEO.....	21
3. SOLUCIONES PARA DERRAMES DE HIDROCARBUROS BASADAS EN NANOTECNOLOGÍA	22
4. COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO	24
5. METODOLOGIA	26
CAPÍTULO 2	27
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	28
2.1 Materiales	28
2.1.1 PB.....	28
2.1.2. Copolímero de EVA.....	29
2.2. Proceso Sol-gel.....	31
2.3 Materiales Híbridos	34
2.4.2. Introducción a las técnicas espectroscópicas.....	39
2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido	44
2.4.4. Prueba de sorción normalizada	46

2.4.3. Hidrocarburos utilizados	48
2.4.4. Selección de los materiales preparados	49
2.5. Desempeño de los materiales en pruebas dinámicas.....	49
2.5.1. Prueba hidrofílica.....	49
2.5.2. Prueba Oleofílica	49
CAPITULO 3	50
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
3.1. 1. Fosfonación de PB	51
3.2. Pruebas preliminares de sorción de petróleo.....	61
3.3. Preparación de Híbridos SiO_2 / EVA-F y SiO_2 / PB-F	64
3.4. Síntesis de partículas de sílice funcionalizadas con APTES: proceso I	67
3.5. Síntesis de partículas de sílice funcionalizadas con APTES: proceso II	70
3.6. Prueba de sorción para el PB-F húmedo	72
3.7. Prueba de sorción para el PB-F seco	73
3.8. Prueba de sorción para el EVA-F húmedo	77
3.9 Prueba para el EVA-F seco	78
3.10. Prueba de sorción para el híbrido SiO_2 / EVA-F	81
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
CONCLUSIONES	88
RECOMENDACIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	89
ANEXOS	92
ANEXO 1.....	92
PRIMER CONGRESO INTERNO DEL CFATA	92
ANEXO 2.....	93
XIV CONGRESO NACIONAL DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA	93
ANEXO 3.....	94
XX INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS	94
ANEXO 4.....	95
IX ENCUENTRO PARTICIPACIÓN DE LA MUJER EN LA CIENCIA.....	95
ANEXO 5.....	96
THE THIRTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHYSICS OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS (XIII PNCS).....	96

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: EVOLUCIÓN DE MANCHA DE PETRÓLEO EN EL MAR.....	18
FIGURA 2 : NANOMATERIALES PARA LA LIMPIEZA DE HIDROCARBUROS.....	23
FIGURA 3: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	26
FIGURA 4: ISÓMEROS DEL PB	28
FIGURA 5: PROCESO DE COPOLIMERIZACIÓN ENTRE LOS MONÓMEROS DE ETILENO Y ACETATO DE VINILO(A); FÓRMULA ESTRUCTURAL DE UNA UNIDAD DE COPOLÍMERO (B).....	29
FIGURA 6: SOL-GEL Y SUS APLICACIONES	31
FIGURA 7: HÍBRIDOS CLASE I A) MEZCLAS Y B) REDES INTERCONECTADAS.....	35
FIGURA 8: HÍBRIDOS CLASE II , A)BLOQUES CONECTADOS COVALENTEMENTE Y B) POLÍMEROS CONECTADOS COVALENTEMENTE.....	35
FIGURA 9: LUZ TRANSMITIDA Y LUZ DIFUNDIRA POR UNA MUESTRA	38
FIGURA 10: EFECTO TYNDALL	39
FIGURA 11: COMPOSICIÓN DE LA LUZ DE ONDAS ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS	41
FIGURA 12. DIAGRAMA ENERGÉTICO EN EL QUE LAS LÍNEAS HORIZONTALES REPRESENTAN DISTINTOS ESTADOS VIBRACIONALES Y EN EL QUE SE MUESTRAN LAS TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS PARA DIFERENTES INTERACCIONES LUZ-MATERIA.....	43
FIGURA 13: INTERACCIONES QUE SUFRE EL HAZ DE ELECTRONES EN LA MUESTRA.....	46
FIGURA 14: FOSFONACIÓN DEL PB	51
FIGURA 15: ESPECTRO DE FT-IR DEL PB Y PB-F	53
FIGURA 16: ESPECTRO DEL FT-IR DEL PB Y EVA.....	54
FIGURA 17: FOSFONACIÓN DEL PB	55
FIGURA 18: ESPECTRO DE RAMAN DEL PB	56
FIGURA 19: ESPECTRO RAMAN DEL PB-F.....	57
FIGURA 20:FOSFONACIÓN DEL EVA.....	58
FIGURA 21:ESPECTRO DE FT-IR DEL EVA Y DEL EVA-F	59
FIGURA 22: ESPECTRO RAMAN DEL EVA REF	60
FIGURA 23: ESPECTRO RAMAN PARA EL EVA-F	61
FIGURA 24: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	65
FIGURA 25: MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA (SEM) DE PARTÍCULAS DE SiO ₂ SIN FUNCIONALIZAR	66
FIGURA 26: PRUEBA DE SORCIÓN CON HIDROCARBURO CON MATERIALES HÍBRIDOS.....	66
FIGURA 27: ESPECTRO DE FT-IR DE SÍLICE ANTES Y DESPUÉS DE SER MODIFICADA.	68
FIGURA 28: ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE LUZ DE PARTÍCULAS DE SÍLICE.....	68
FIGURA 29: MICROGRAFÍAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADA CON APTES, A) Y B) CÚMULOS DE PARTÍCULAS DE SiO ₂ -APTES, C) ESTRUCTURA ALTAMENTE POROSA DE LAS PARTÍCULAS SiO ₂ -APTES.	69
FIGURA 30: ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE LUZ DE PARTÍCULAS DE SÍLICE.....	71
FIGURA 31: CARACTERIZACIÓN POR SEM DE LAS PARTÍCULAS DE SÍLICE	71
FIGURA 32: PRUEBA DE SORCIÓN PARA EL PB-F	76
FIGURA 33: PRUEBA DE SORCIÓN NORMALIZADA EVA-F	80
FIGURA 34: PRUEBA DE SORCIÓN NORMALIZADA DEL HÍBRIDO DEL EVA-F/SiO ₂	83

INDICE DE TABLAS

TABLA 1: CLASIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS DE ACUERDO A SU DENSIDAD	25
TABLA 2: PROPIEDADES DE LOS COPOLÍMEROS EVA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE VA.....	30
TABLA 3: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES CON HIDROCARBURO	63
TABLA 4: RESUMEN DE RESULTADOS DE LA PRUEBA DE SORCIÓN.....	86

GLOSARIO DE SIMBOLOS

APTES	Amino propil trietoxi Silano
BP	British Petroleum
cP	Centipoise
DSL	Dispersión de Luz Dinámica
EVA	Etileno/acetato de vinilo
EVA-F	Etileno/acetato de vinilo- fosfonado
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
I	Intensidad transmitida
I₀	Intensidad Incidente
I'	Intensidad difusa
nm	Nanómetros
PB	Polibutadieno
PB-F	Polibutadieno Fosfonado
PE	Polietileno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RPE	Resonancia paramagnética Electrónica
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SiO₂/EVA-F	Híbrido EVA-F
SiO₂/PB-F	Híbrido PB-F
S₀	Adsorbente seco
Sw	Agua neta adsorbida
Ss	Hidrocarburo neto adsorbido
S_{wT}	Peso al final de la prueba hidrófobica
S_{sT}	Peso al final de la prueba oleofílica

TEM

Microscopia Electrónica de Transmisión

TEOS

Tetraetilortosilicato

VA

Acetato de vinilo

DEFINICIONES

Sinéresis: Separación de las fases que componen una suspensión o una mezcla.

Efecto Tyndall: Es el fenómeno por el cual se pone de manifiesto la presencia de partículas coloidales en una disolución.

Adsorción: Proceso físico o químico por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material.

Absorción: Proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase.

RESUMEN

Cuando ocurren derrames de hidrocarburos en agua, es necesario recuperar lo más posible estos compuestos mediante métodos mecánicos, como pueden ser bombas y desnatadores. Sin embargo, dependiendo del lugar del derrame, el tipo de petróleo y la falta de eficiencia de los métodos mecánicos es necesario el uso de materiales absorbentes como una forma de evitar problemas ambientales.

Existen en la literatura algunos métodos para evaluar el desempeño de los materiales adsorbentes, mediante estos métodos de evaluación solo se consideran pruebas para los cordones oleofílicos, mientras que los demás materiales no son evaluados. También existen algunas normas extranjeras en las que se incluyen algunos métodos para medir la adsorción de hidrocarburos, no obstante pueden ser muy complicados.

En la presente investigación se desarrollaron materiales híbridos para lo cual se propone usar polibutadieno (PB) y etileno/acetato de vinilo (EVA) para aplicarlos en el tratamiento de los derrames de petróleo. Para este propósito fue necesario modificar polímeros del polibutadieno y etileno/acetato de vinilo. Estos materiales preparados fueron caracterizados mediante espectrometría FT-IR, Raman dispersivo, dispersión de luz dinámica, microscopía electrónica de barrido. Finalmente para evaluar la sorción se siguió el método descrito en la norma **ASTM F726-06** “*Standard test method for sorbent performance of adsorbents*” donde se midió la capacidad de sorción de los materiales preparados. Esta Norma fue utilizada debido a que presenta la ventaja de poder aplicarse a las diferentes formas de materiales sorbentes y a un amplio intervalo de combustibles fósiles.

Se evaluaron los materiales preparados como posibles sorbentes de emulsiones acuosas, que dentro de la clasificación propuesta por este método, se encuentran como materiales tipo II. Las prueba realizada es en condiciones dinámicas (incluye condiciones hidrofílicas y oleofílicas).

De acuerdo con las pruebas en condiciones dinámicas, se concluye que los materiales evaluados son recomendables para uso en agua contaminada con hidrocarburos debido a que en la prueba hidrofílica los materiales preparados no adsorbieron grandes cantidades de agua y flotaron durante la prueba. Esto indica que los materiales estudiados son hidrofóbicos y no presentan hundimiento. Durante la prueba oleofílica sí existió la adsorción del hidrocarburo, pero al final de la prueba quedaron trazas de aceite sobre la superficie del agua de mar.

Los resultados obtenidos por medio del método ASTM F726-06 evalúan el desempeño de una manera imparcial, al clasificarlos por forma física y exponerlos a diferentes condiciones que simulan las condiciones reales, en las que podrían ser utilizados.

ABSTRACT

When oil spills occur in water is necessary to recover as much as possible these compounds by mechanical means such as pumps and skimmers. However, depending on the location of the spill, the type of oil and lack of efficiency of mechanical methods require the use of adsorbent materials as a way to avoid environmental problems.

The literature contains some methods that evaluate the performance of the adsorbent materials in which only consider leaving the other strings oleophilic variety of materials out of experimentation. There are also some foreign rules which include methods for measuring the adsorption of hydrocarbons, however may be difficult to measure the amount of adsorbed hydrocarbons.

In the present investigation, new hybrid materials were developed for encapsulating for application in hydrocarbon oil spills. The modified materials were PB, EVA and functionalized silica particles to conclude with the preparation of hybrids. These materials were characterized by spectrometric FT-IR, Raman, dynamic light scattering, scanning electron microscopy. The sorption test of the materials was conducted using the method described in the ASTM F726-06 norm "Standard test method for sorbent performance of adsorbents" because it is applicable to different forms of absorbent materials and to a wide range of hydrocarbons. This method is very convenient as is simple to use.

Experimental tests were performed in dynamic conditions, including conditions hydrophilic and oleophilic. After evaluating the samples prepared, following the ASTM F726-06 norm they were classified as type II materials.

According to these results, the tested materials are recommended to be used in water because the hydrophilic test materials did not adsorb large amounts of water and all materials fully floated throughout the test. Therefore, this indicates that the materials studied are hydrophobic and they do not sink. During the oleophilic test, there was a hydrocarbon adsorption, but at the end of the test, there were remains of oil left on the surface.

The results obtained by the method ASTM F726-06 evaluate the performance of a very impartial matter, once they are classified by physical form and to being exposed to different conditions that simulate the everyday and real conditions that can be used.

JUSTIFICACIÓN

El gran impacto ambiental que causan los derrames petroleros es un tema de gran interés, debido a que dependemos de él y como se ha observado en un estudio realizado sobre bioremediación en el 2003, el consumo mundial total del petróleo fue de 13.1 billones de litros por día, se espera que para el 2015 aumentará a 98.3 millones de barriles por día ($15.63 \times 10^6 \text{ m}^3$ por día) y 118 millones de barriles por día ($18.8 \times 10^6 \text{ m}^3$ por día) para el 2030¹ por lo que grandes cantidades son usadas, transportadas, procesadas, almacenadas y por lo tanto, derramadas intencional o accidentalmente afectando de manera irreparable el medio ambiente.

La contaminación por petróleo proviene principalmente de los accidentes de los buques que transportan millones de toneladas al año, a través de mares, océanos, y de las fugas en los equipos de perforación marina. Desgraciadamente, siempre ocurren accidentes en alta mar y pérdidas de petróleo en las operaciones de carga y descarga en los puertos.

Además, debido a malas prácticas habituales, los tanques utilizan como lastre agua de mar y la regresan contaminadas con petróleo.

Otros buques bombean el petróleo de desecho al mar en forma de desperdicio. Otra forma de contaminación por petróleo del mar proviene de la perforación de pozos de gas y petróleo en las aguas costeras y de las fugas de las tuberías subacuáticas.

¹ Bioremediation of Petroleum oil Contaminated Soil and Water, P.K. Jain et al. , Research Journal of Environmental Toxicology 5(1): 1-26, 2011.

Los métodos comúnmente utilizados para la limpieza de los derrames en el mar han sido la incineración, aislamiento, espumado y colección sin embargo, estos métodos no son del todo exitosos.

Con base en lo anterior, esta investigación propone una alternativa para contrarrestar la contaminación en el mar debido a los derrames de combustibles fósiles, con la preparación de dos materiales híbridos con características hidrofóbicas y oleofílicas, para lo cual primeramente se modificaron los polímeros PB y EVA por separado, para posteriormente mediante el proceso sol-gel sintetizar partículas de sílice funcionalizadas en su superficie y finalmente preparar los materiales híbridos.

El objetivo de modificar la superficie de las partículas es el mejorar sus propiedades de absorción de hidrocarburos, ya que los productos comerciales no han logrado remover con eficiencia el petróleo derramado al mar y/o han provocado una mayor contaminación al ecosistema.

ALCANCE

En este proyecto se pretende caracterizar espectroscópica y morfológicamente, así como evaluar la sorción de hidrocarburos en los materiales modificados PB, EVA, en las partículas de sílice funcionalizadas y de los híbridos de SiO_2 / PB-F y SiO_2 / EVA-F.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtención de materiales híbridos con propiedades hidrofóbicas / oleofílicas para su aplicación en derrames de hidrocarburos en el mar, mediante la modificación de dos polímeros (PB y EVA) y la síntesis de partículas funcionalizadas por el proceso sol-gel.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Funcionalizar el PB y EVA en solución con PCl_5 para obtenerlos con propiedades oleofílicas.
- 2) Sintetizar y funcionalizar las partículas de sílice por el método sol-gel con grupos amino para obtenerlos con propiedades hidrofóbicas.
- 3) Preparar los Híbridos SiO_2 / PB-F y SiO_2 / EVA-F a partir de los objetivos 1 y 2 para obtener materiales con propiedades anfífilas.
- 4) Caracterizar los materiales mediante las técnicas FT-IR, Raman dispersivo, dispersión de luz dinámica, y microscopía electrónica de barrido para saber si el material reúne las características para ser aplicado como sorbente de combustibles fósiles en derrames petroleros implementando la norma ASTM F726-06.

HIPÓTESIS

El material híbrido a sintetizar será de densidad baja para que permanezca en la superficie del agua y pueda flotar con los hidrocarburos encapsulados, esto con el fin de que el derrame sea controlado, no permitiendo su expansión y facilitar la remoción de los combustibles fósiles del agua marina.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Aquel que duda y no investiga, se torna no sólo infeliz, sino también injusto.

Blaise Pascal

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se vierte petróleo en el mar, la mancha de aceite se extiende en una superficie cada vez mayor hasta llegar a formar una capa muy extensa, de un espesor muy delgado. Se estima que en el transcurso de 1½ horas, 1 m³ de petróleo puede llegar a formar una mancha de 100 m de diámetro y 0,1 mm de espesor. Del petróleo derramado una gran parte (cerca del 60%) se evapora.

El petróleo evaporado es descompuesto por foto-oxidación en la atmósfera. Del crudo que queda en el agua, una parte sufre foto-oxidación, otra parte se disuelve en el agua (esto es lo más peligroso), y lo que queda forma una gelatina de agua y aceite que se convierte en bolas de alquitrán densas, semisólidas, con aspecto asfáltico².

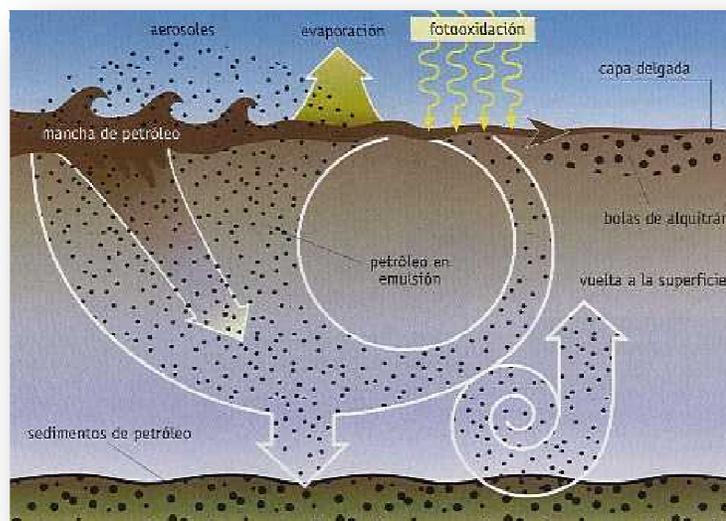


Figura 1: Evolución de mancha de petróleo en el mar

² <http://www.derechomaritimo.info/pagina/Prestige.htm>

El petróleo o cualquier tipo de combustible fósil, crudo o refinado, daña los ecosistemas marinos produciendo uno o varios de los efectos que se mencionan a continuación:

- ☉ Muerte de los organismos por asfixia.
- ☉ Muerte de los organismos por envenenamiento, sea por ingestión, o por contacto.
- ☉ Muerte por exposición a los componentes tóxicos del petróleo, solubles en agua.
- ☉ Destrucción de los organismos jóvenes o recién nacidos.
- ☉ Disminución de la resistencia o aumento de infecciones en las especies, especialmente avifauna, por absorción de ciertas cantidades sub-letales de petróleo.
- ☉ Efectos negativos sobre la reproducción y propagación a la fauna y flora marina.
- ☉ Destrucción de las fuentes alimenticias de las especies superiores.
- ☉ Incorporación de carcinógenos en la cadena alimentaria.

La contaminación de las playas por petróleo causa serios problemas económicos a los habitantes de las costas, porque pierden ingresos provenientes de la actividad pesquera y la turística. Las playas contaminadas con petróleo requieren de al menos un año para su recuperación, cuando tienen corrientes y olas fuertes, pero las playas que no tienen estas características tardan varios años en recuperarse. Los estuarios y marismas sufren el mayor daño y no pueden limpiarse eficazmente.

Algunas de las medidas para controlar los derrames de petróleo son las siguientes:

- ☉ Contención y recogida: es una técnica de las más usadas y consiste en rodear el petróleo vertido con barreras para luego recuperarlo mediante raseras o espumaderas que succionan y separan el petróleo del agua por alguno otro proceso.
- ☉ Dispersantes: son sustancias químicas similares a los detergentes, que rompen el petróleo en pequeñas gotitas (emulsión) con lo que se diluyen los efectos dañinos del vertido y se facilita la actuación de las bacterias que digieren los hidrocarburos.
- ☉ Biodegradación: en la naturaleza existen microorganismos (bacterias principalmente) que se alimentan de los hidrocarburos y los transforman en otras sustancias químicas no contaminantes. Este proceso natural se puede acelerar aportando nutrientes y oxígeno que facilitan la multiplicación de las bacterias (Biorremediación).
- ☉ Incineración: quemar el petróleo derramado suele ser una forma eficaz de hacerlo desaparecer. En circunstancias óptimas se puede eliminar el 95% del vertido. El principal problema de este método es que produce grandes cantidades de humo negro y gases de efecto invernadero, así como también los residuos de material que persisten en el medio una vez que ha cesado la incineración.

- ④ Limpieza de las costas: en ocasiones se usan chorros de agua caliente a presión para arrastrar el petróleo. Este método suele hacer más daño porque entierra el hidrocarburo más profundamente en la arena y mata todo ser vivo de la playa. Por ejemplo este método fue utilizado en el derrame de Exxon Valdez debido a que la opinión pública exigía la limpieza inmediata. Este método dejó la playa con un aspecto aparentemente normal, pero luego se comprobó que las zonas en las que no se utilizó este método, al cabo de unos meses estaban en mejores condiciones que las sometidas al tratamiento, demostrando que este método solo causaba un mayor daño al ecosistema.
- ④ Dejar que la naturaleza actúe por sí sola: en los vertidos en medio del océano, o en aquellos en que la limpieza es difícil y poco eficaz, lo mejor es dejar que la acción de las olas, la fotooxidación y otras acciones naturales, acaben solucionando el problema.

2. MATERIALES POROSOS PARA LA LIMPIEZA DE DERRAMES DE PETRÓLEO

Los materiales absorbentes son muy atractivos, debido a la posibilidad que tienen de ser aplicados para coleccionar y completar la remoción del petróleo del área del derrame. La adición de absorbentes en las áreas de derrames provoca un cambio de líquido a semisólido y así se facilita la remoción.

Las propiedades de un buen absorbente son la hidrofobicidad, la oleofobicidad, una gran capacidad y velocidad de retención, fácil recuperación del petróleo del material absorbente y biodegradabilidad.

Varios absorbentes que presentan al menos una de estas propiedades han sido desarrollados³ por ejemplo: arcillas modificadas, cal, sílice, hojas de grafito, algunos polímeros, como los basados en celulosa y algunos elastómeros. Estos materiales presentan porosidad y capacidad de absorber petróleo en presencia de agua.

3. SOLUCIONES PARA DERRAMES DE HIDROCARBUROS BASADAS EN NANOTECNOLOGÍA

Las técnicas convencionales no son adecuadas para resolver el problema de forma masiva de los derrames de petróleo. En años recientes, la nanotecnología ha emergido con un gran potencial de nuevas soluciones para muchos de estos problemas.

^{3 3} Porous Materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. M.O.Adebajo, R.L. Frost, J.T.Kloprogge and O. Carmody. School of Physical & Chemical Sciences, Queensland University of Technology

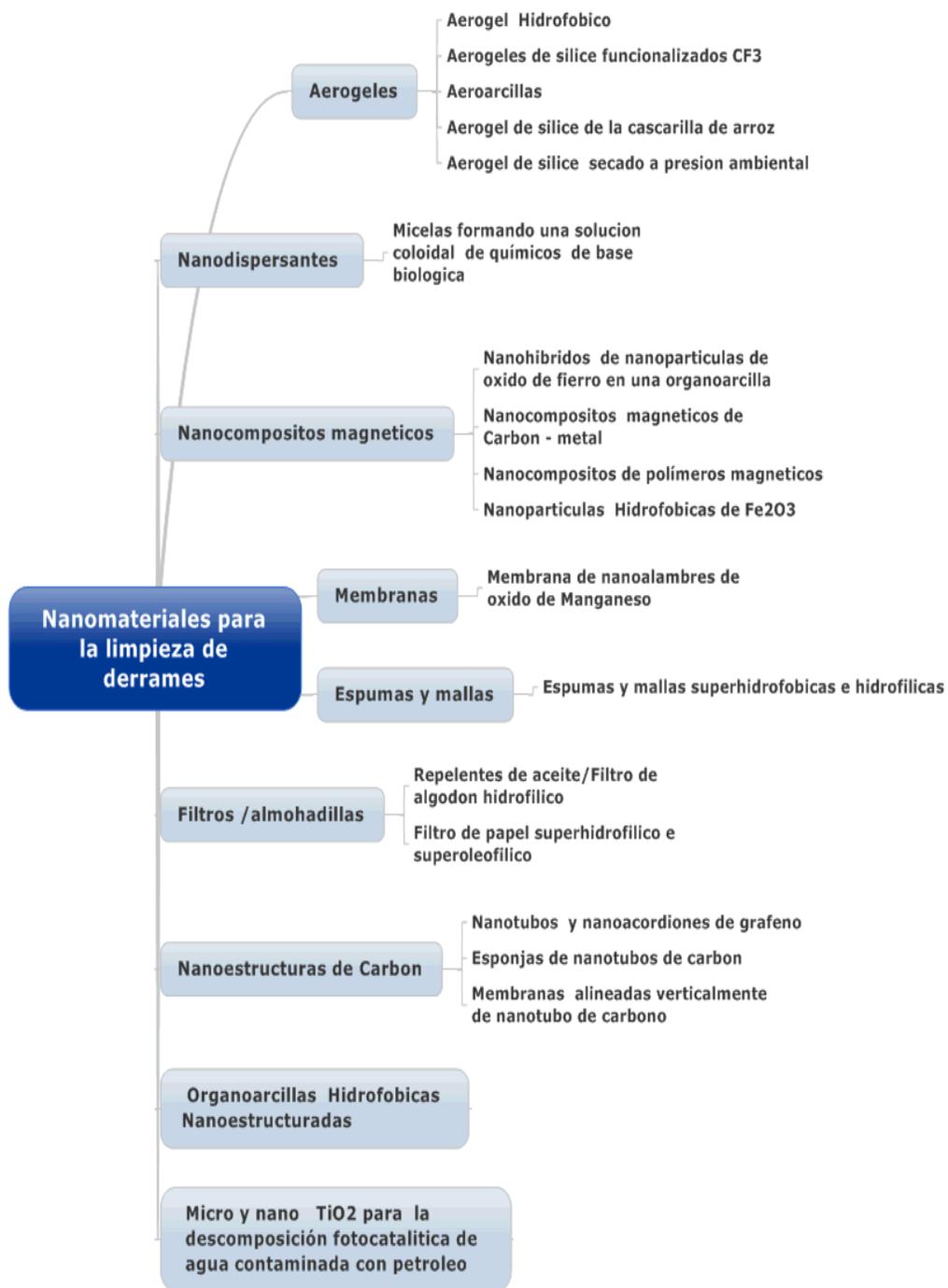


Figura 2 : Nanomateriales para la limpieza de agua contaminada con petróleo.

4. COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO

La composición del petróleo es extremadamente compleja y varía según el tipo de yacimiento del que proviene. Contiene principalmente hidrocarburos aromáticos y alifáticos, algo de nitrógeno, azufre, heterocíclicos y bajas concentraciones de componentes que contienen oxígeno y alquenos.

Los hidrocarburos (hc) de origen petrogénico son considerados de naturaleza tóxica bajo la perspectiva ambiental, ya que afectan las tramas tróficas y la biodiversidad marina. Dentro de esta clasificación se encuentran dos grupos importantes; los denominados alifáticos de cadena lineal (parafínicos) que contienen entre ocho y veintitrés carbonos. El segundo grupo importante corresponde a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), muchos de los cuales poseen un efecto cancerígeno y teratogénico.⁴

Existen diferentes formas de clasificarlos⁵:

📍 Por su composición química: **Parafínico, Nafténicos y mixtos.**

⁴ Determinación de Hidrocarburos en muestras de agua y sedimentos alrededor de la isla de Robinson Crusoe. Ciencia y Tecnología del Mar, año/vol 29, número 002 Comité Oceanográfico Nacional, Valparaíso, Chile, pp. 23-26.

⁵ www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/

☉ Por su densidad:

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla 1: Clasificación de hidrocarburos de acuerdo a su densidad

☉ Por su contenido de azufre:

1) Agrio: Este contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Dada la mayor presencia de azufre, su costo de refinamiento es mayor, por lo que es usado mayormente en productos destilados como el diesel.

2) Dulce: Este tipo de petróleo contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es de alta calidad y ampliamente utilizado para ser procesado como gasolina.

En México tenemos la siguiente clasificación de acuerdo a su densidad:

- ☉ Maya (pesado)
- ☉ Itsmo (ligero)
- ☉ Olmeca (superligero)

5. METODOLOGIA

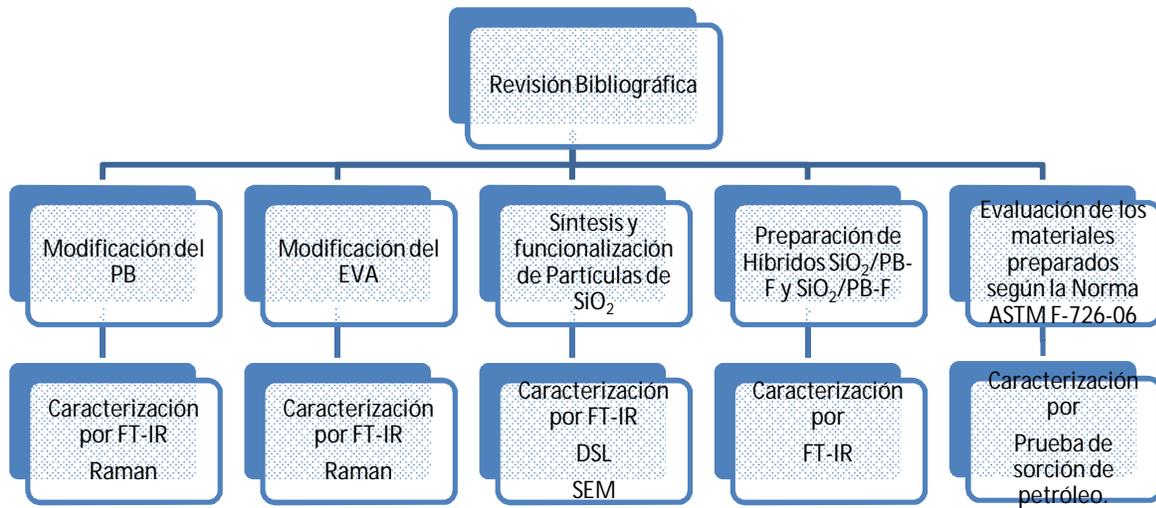


Figura 3: Metodología de la Investigación

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO

TEÓRICO

El que no posee el don de maravillarse ni de entusiasmarse más le valdría estar muerto, porque sus ojos están cerrados.

A. Einstein.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Materiales

2.1.1 PB

El polibutadieno es un elastómero o caucho sintético que se obtiene mediante la polimerización de 1,3-Butadieno. La molécula de butadieno puede polimerizar de tres maneras diferentes, por lo que origina tres isómeros llamados cis, trans y vinilo.

Las propiedades del PB son diferentes, según la proporción de cada uno de estos isómeros que contenga en sus moléculas⁶.

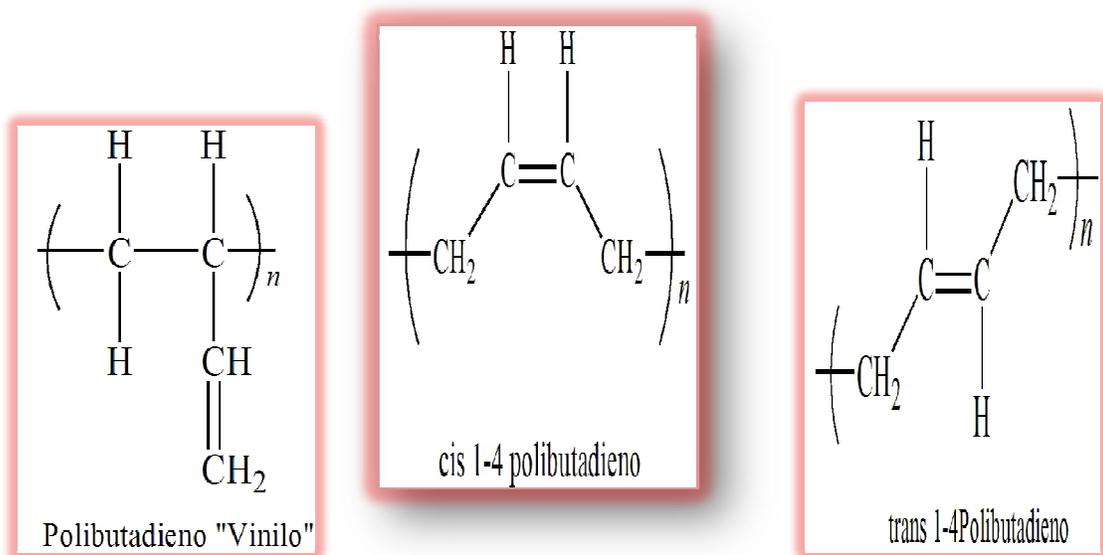


Figura 4: Isómeros del PB

En este caso se utiliza el PB comercial Buna CB-23 alto cis de la compañía Lanxess

⁶ <http://es.wikipedia.org/wiki/Polibutadieno>

2.1.2. Copolímero de EVA

El copolímero de EVA es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo⁷ y comenzó a sintetizarse industrialmente hace aproximadamente 40 años. Este copolímero se obtiene por reacción a alta presión entre los monómeros etileno y acetato de vinilo.

Las propiedades de los copolímeros de EVA dependen fuertemente de su contenido en acetato de vinilo (VA). Presenta un ordenamiento al azar de los monómeros de VA dentro de la cadena polimérica, de manera que las unidades monoméricas se disponen estadísticamente, sin seguir un orden determinado en la cadena, como se muestra a continuación:

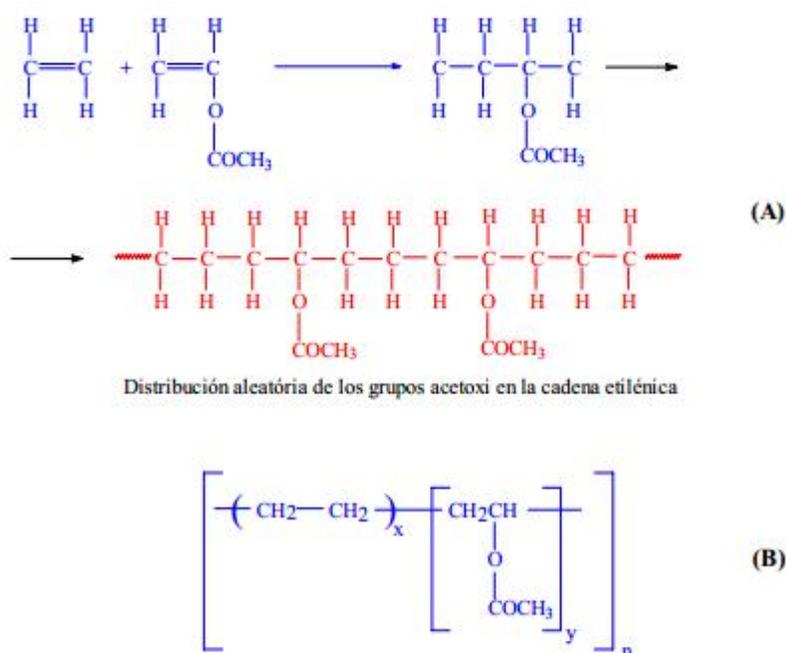


Figura 5: Proceso de copolimerización entre los monómeros de etileno y acetato de vinilo(A); Fórmula estructural de una unidad de copolímero (B)

⁷ Capítulo 1.3 División de los plásticos

http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10130/3/Sempere%20Alemany,%20Francisco%20Javier_2.pdf

El contenido de VA es un factor determinante de las características fisicoquímicas del EVA. El PE es un termoplástico semi-cristalino, y al introducir en su estructura un monómero flexible y polar, como es el VA, se rompe la regularidad estructural y aumenta la distancia entre las cadenas poliméricas provocando una disminución de la cristalinidad.

A medida que aumenta la proporción de VA aparecen fragmentos amorfos, normalmente más blandos, que contribuyen a aumentar la transparencia y la flexibilidad y otras propiedades que se resumen en la siguiente tabla.

Mayor % de Acetato de Vinilo	
Aumenta	Disminuye
- Transparencia	- Cristalinidad
- Flexibilidad	- Rigidez
- Compatibilidad con otros polímeros	- Punto de fusión
- Aceptación de cargas	- Punto de reblandecimiento
- Adhesión	- Aislamiento eléctrico
- Coeficiente de fricción	- Resistencia en rotura
- Permeabilidad	- Resistencia química
- Solubilidad	- Dureza
- Densidad	- Temperatura de transformación.
- Resistencia al cuarteamiento por tensiones	

Tabla 2: Propiedades de los copolímeros EVA en función del contenido de VA

Las características más resaltantes del EVA para ser modificado y probado como posible absorbente de hidrocarburos son:

- Baja absorción de agua.

- ☉ No es tóxico.
- ☉ No es dañino al medio ambiente, se puede reciclar o incinerar.

En este caso se utiliza el EVA comercial LEVAMEL 700 de la compañía Lanxess

2.2. Proceso Sol-gel

Las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan las diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a bajas temperaturas con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada.

Este control de la síntesis lleva a establecer, de entrada, la estructura del poro y espesor de la pared del poro, por lo que se puede predeterminar las aplicaciones a las que se someterá el producto final. Otra característica importante del proceso es que la homogeneidad final es directamente obtenida en solución sobre una escala molecular.



Figura 6: Sol-gel y sus aplicaciones

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una emulsión es una suspensión de un líquido en otro líquido.

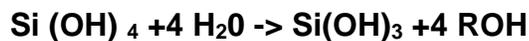
En el proceso sol- gel, el precursor para la preparación de un coloide, consiste de un metal o un metaloide rodeado de varios ligandos.

Un alcóxido es un ligando formado por la remoción de un protón de un hidroxilo o un alcohol. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los componentes metalorgánicos, los cuales tienen un ligando unido a un átomo metálico o metaloide. El más usado comúnmente tetraetoxisilano o tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Los alcóxidos metálicos reaccionan fácilmente con el agua. La reacción es llamada *hidrolisis*, porque el ión hidroxil comienza a unirse al átomo metálico, de acuerdo a la siguiente reacción:

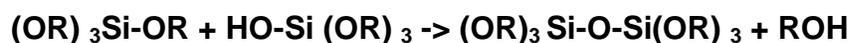
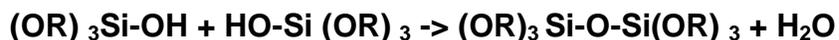


Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrolisis puede ser completa (cuando todos los grupos OR son reemplazados por OH),



O se detiene mientras el metal está parcialmente hidrolizado, $\text{Si}(\text{OH})_{4-n}(\text{OR})_n$

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación:



Por definición, en la condensación se liberan pequeñas molécula, como agua o alcohol.

Este tipo de reacción puede continuar y construir una larga cadena de silicios por el proceso de polimerización.

El envejecimiento es aplicado al proceso de cambio en la estructura en las propiedades después de la gelación, algunos geles presentan un encogimiento espontaneo llamado *sinéresis*, como la formación o atracción entre las partículas induce la contracción de la red y la expulsión del líquido de los poros.

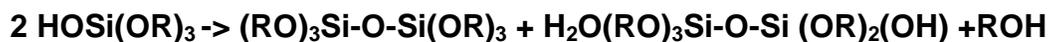
Stöber *et al* .en 1968 desarrollaron un método simple que permite la obtención de partículas de sílice monodispersas a través de la policondensación del TEOS en un medio alcohólico y catalizado por amoniaco.

Las reacciones responsables del proceso son las siguientes:

- 1) La **hidrólisis** del alcóxido de metal , reemplazando los grupos alcoxi por grupos hidroxil:



- 2) La **condensación** elimina agua y alcohol produciendo uniones Si-O-Si:



La reacción de condensación tiene una gran influencia sobre la gelificación ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar, por un lado a la precipitación y, por otro lado a la formación del gel.

2.3 Materiales Híbridos

Un material híbrido⁸ es un material que incluye dos fases mezcladas a escala molecular. Comúnmente uno de los componentes es de naturaleza inorgánica y la otra orgánica. Estos materiales ofrecen una amplia posibilidad de procesamiento gracias al estado coloidal de partida. Los nuevos materiales híbridos combinan las ventajas del método sol-gel, tales como el empleo de precursores metalorgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de procesamiento, con las características específicas de los polímeros orgánicos, como sus partes hidrofóbicas/hidrofílicas, control de la porosidad, reacciones electroquímicas, entrecruzamientos entre cadenas. El efecto de esta acción bilateral trabaja de forma que la parte inorgánica gobierna las propiedades de dureza, fragilidad y transparencia mientras que la densidad, porosidad y estabilidad térmica dependen del polímero orgánico.

A partir de los diferentes comportamientos pueden clasificarse según el Prof. Clément Sánchez⁹, basada en el control de la escala de longitudes a través de la química dulce (*chimie douce*):

- a) **Clase I.-** (modificadores de red), en los cuales el polímero orgánico simplemente se encuentra inmerso en la red inorgánica. No existiendo enlaces covalentes entre ambas fases, sólo interacciones débiles tales como fuerzas de Van der Waals ó enlaces de H. Como ejemplo de estos híbridos podemos considerar los colorantes orgánicos o biomoléculas incorporadas en un gel inorgánico poroso.

⁸ Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications, Capítulo 1 Introduction to Hybrid Materials

⁹ Clément Sánchez es profesor e investigador prestigioso en la química de materiales que pertenece a la Universidad Pierre y Marie Curie de París (Francia).

- b) Por medio del enlace de Hidrógeno se consigue una mayor transparencia y evita la separación de fases.

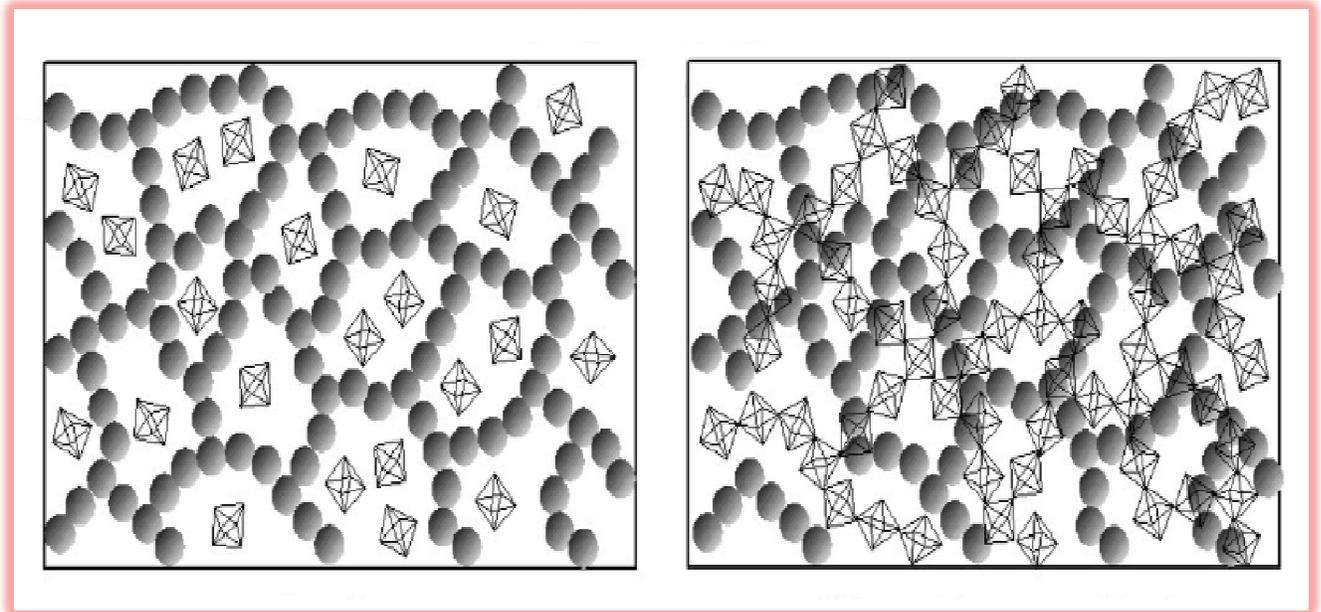


Figura 7: Híbridos clase I A) Mezclas y B) redes interconectadas

- b) **Clase II.-** (formadores de red), en los cuales las partes orgánica e inorgánica establecen enlaces covalentes o iónico-covalentes. Los materiales híbridos que incorporan alcoxisilanos funcionalizados son un ejemplo de esta clase de híbridos.

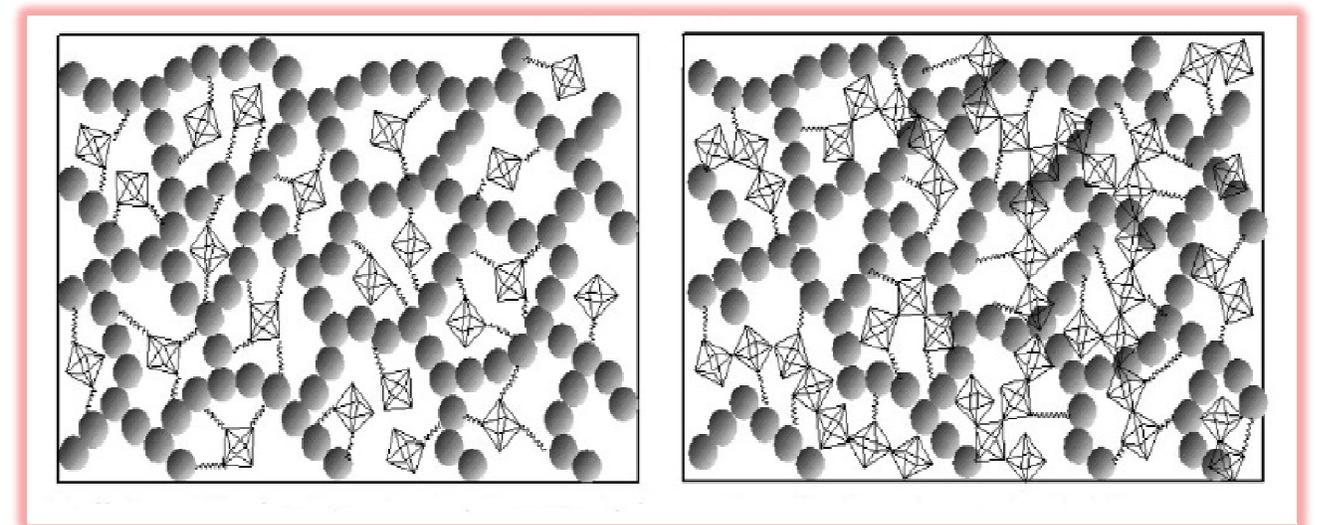


Figura 8: Híbridos clase II , A) Bloques conectados covalentemente y B) polímeros conectados covalentemente

Una clasificación más específica enfocada a los ORMOSILES y derivados de la sílice, se debe al Prof. John D. Mackenzie¹⁰:

- a) **Tipo A.**- moléculas orgánicas atrapadas: un colorante o pigmento se mezcla en la solución sol-gel, resultando un gel moldeado como masivo o lámina que presenta nuevas propiedades ópticas, mecánicas o químicas. Sin embargo, debido a la baja estabilidad térmica de las moléculas orgánicas comentadas (200-300°C), la red de sílice permanece todavía siendo porosa y contiene gran cantidad de grupos OH y disolventes, por lo que la red continúa su evolución estructural. El uso de estos materiales híbridos está limitado térmicamente.
- b) **Tipo B.**- moléculas orgánicas impregnadas: Es una forma de aprovechar la sintonizable porosidad de los geles de sílice, en lo referente a su interconectividad de poros, el control de su tamaño y su distribución para utilizarlos para albergar moléculas orgánicas. La interacción entre ambas fases se realiza por enlace de Hidrógeno, evitando así la separación de fases y dando materiales transparentes. Algunos de los polímeros utilizados por su enlace de Hidrógeno con la parte inorgánica son: alcohol de polivinilo (PVA), polimetilmetacrilato (PMMA), celulosa de hidroxipropil (HPC), glicol de polietileno (PEG), óxido de polietileno (PEO), polioxopropileno (PPO) entre otros.

¹⁰ John D. Mackenzie es uno de los pioneros en el método sol-gel en el mundo que pertenece a la Universidad de California en los Ángeles.

- c) **Tipo C.-** orgánico-inorgánico enlazados químicamente: en este caso las partes orgánica e inorgánica se encuentra enlazadas por medio de enlaces covalentes o iónico-covalentes similar a la Clase II de la clasificación del Prof. Sánchez. Dicho enlace actúa en la mejora de sus propiedades mecánicas. Uno de los sistemas más utilizados es el que usa polímeros con terminaciones en radicales silanol (PDMS-silicona) como parte orgánica y un alcóxido de silicio (TMOS o TEOS) como parte inorgánica. Los grupos $-OH$ y $-OR$ al final de la cadena del polímero enlazan directamente con la red de sílice, formando el híbrido vía *copolimerización*.

2.4. Técnicas de caracterización

El uso de los materiales en general ha sufrido un incremento enorme en las últimas décadas, y continúa su creciente expansión. Este continuo crecimiento en el uso de materiales ha ido acompañado de un desarrollo paralelo de los métodos de caracterización. Las propiedades de los materiales dependen de diversos factores como su estructura molecular, morfología, entre otros, para correlacionar dichas propiedades con estos factores, es importante conocer la composición química del material, el tamaño, su microestructura, su morfología por mencionar algunas características, obtener todas estas características de un material es lo que se conoce como caracterización de materiales.

2.4.1 Dispersión de Luz Dinámica

La difusión de la luz es un fenómeno muy general, que es observable cuando la luz atraviesa cualquier medio material. Consideremos un rayo de luz que incide sobre una muestra. Si la muestra no es opaca, el rayo la atraviesa y se ve luz a su través.

Pero la intensidad transmitida, I , es inferior a la intensidad incidente, I_0 . Parte de la luz es esparcida en todas direcciones, en forma de luz difusa, I' .

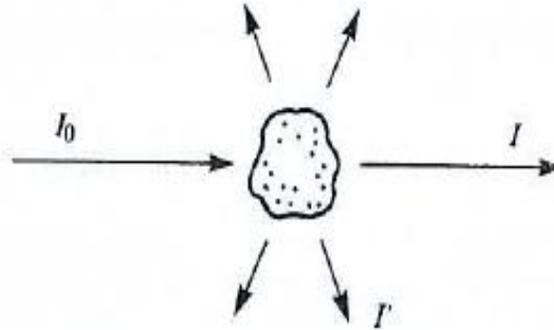


Figura 9: Luz transmitida(I), luz incidente (I_0)y luz difundida (I') por una muestra

Esta luz difundida es la que se observa en la técnica de difusión de luz. La luz la difunden determinados centros difusores presentes en la muestra. En el caso de una muestra homogénea (una disolución, por ejemplo), la difusión la causan sus moléculas. Las moléculas son centros difusores de luz. Las macromoléculas producen mayor difusión de luz que las sustancias no macromoleculares, y la técnica resulta muy adecuada para el estudio de materiales. La difusión de luz da lugar a distintas técnicas experimentales, según sea la frecuencia de la luz emitida respecto a la luz incidente. Si las frecuencias emitida e incidente son iguales, la difusión de luz se dice elástica, pero si la luz esparcida es emitida con desplazamiento de frecuencia respecto a la incidente se dice que es inelástica. Las propiedades ópticas de un medio están determinadas por su índice de refracción. Cuando el índice de refracción es uniforme en todo el medio, la luz atravesará sin ser desviada. Si hay variaciones discretas en el índice de refracción, causadas por la presencia de partículas o por fluctuaciones de densidad en pequeña escala, parte de la luz será dispersada en todas direcciones. Una propiedad óptica característica de los sistemas coloidales, denominado *efecto Tyndall*.

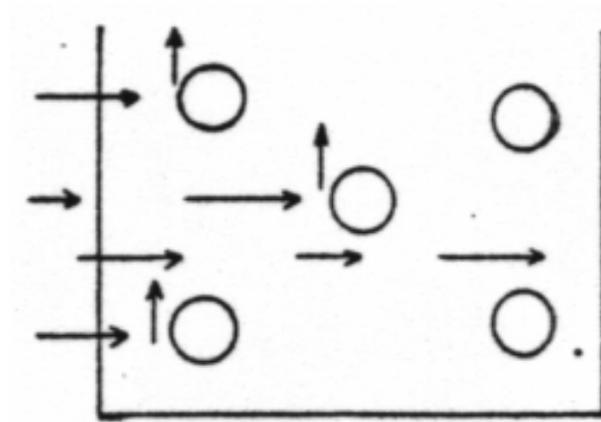


Figura 10: Efecto Tyndall

Cuando un haz estrecho de luz solar entra a través de un pequeño orificio en un cuarto oscuro la presencia de partículas minúsculas de polvo suspendidas en el aire se manifiestan por la aparición de puntos luminosos que emiten destellos.

Un haz de luz que toca una partícula polariza los átomos y las moléculas de ésta e induce la formación de dipolos que actúan como fuentes secundarias y reemiten luz débil de la misma longitud de onda de la luz incidente. Este fenómeno se conoce como dispersión de la luz.

2.4.2. Introducción a las técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas están basadas en fenómenos de absorción y emisión de energía electromagnética por la materia¹¹.

Algunas de las técnicas de absorción para polímeros más utilizadas son: el Ultravioleta – Visible (UV-V), fluorescencia y fosforescencia, Infrarrojo (IR), Raman, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

¹¹ Técnicas de Caracterización de Polímeros , Dr. Miguel Ángel Llorente Uceta , Facultad de Ciencias.

El modo en el que la radiación electromagnética interacciona con la materia no es el mismo en todas ellas. En UV-V y en IR el fenómeno es similar, aunque ambas técnicas se diferencian en la longitud de onda de la radiación que interviene. En ambas se utiliza radiación que atraviesa la muestra y cómo dicha radiación es absorbida por ella.

En Raman, fluorescencia y fosforescencia, por el contrario, se analiza la radiación que la muestra emite en todas direcciones. Y, finalmente, en RMN y RPE, se analiza la radiación que la muestra absorbe, pero en presencia de un campo magnético, que orienta los espines atómicos.

En todas las técnicas, la radiación que absorbe o emite la muestra se define por dos magnitudes: su longitud de onda y su intensidad. Estas magnitudes se relacionan con la estructura molecular de las especies que absorben o emiten y con la concentración de éstas en la muestra. Es por esta relación con la estructura molecular y la concentración, que las técnicas espectroscópicas resultan tan útiles. Por lo tanto las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Raman son técnicas analíticas muy poderosas para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Sin embargo, no pueden ser utilizadas de manera aislada, siempre debe complementarse con otros métodos analíticos, para complementar y/o confirmar la información sobre el material analizado.

Ya sea Infrarrojo o Raman la técnica elegida, hay que tener en cuenta que las dos técnicas a menudo se complementan entre sí. Sin embargo, el uso de ambas técnicas puede proporcionar la confirmación de la presencia de grupos particulares o proporcionar información adicional¹².

¹² Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts . George Socrates, third edition.

2.4.2.1 Espectroscopia de IR

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica imprescindible para la identificación de materiales. En este sentido se utiliza como técnica de análisis, tanto cualitativo como cuantitativo.

La espectroscopia de Infrarrojo es el estudio de la interacción de la radiación IR con a material¹³. La luz está compuesta de ondas eléctricas y magnéticas. Estas dos ondas están en planos perpendiculares una con respecto a la otra, y la luz viaja en el espacio en un plano perpendicular a los planos que contiene las ondas eléctrica y magnética.

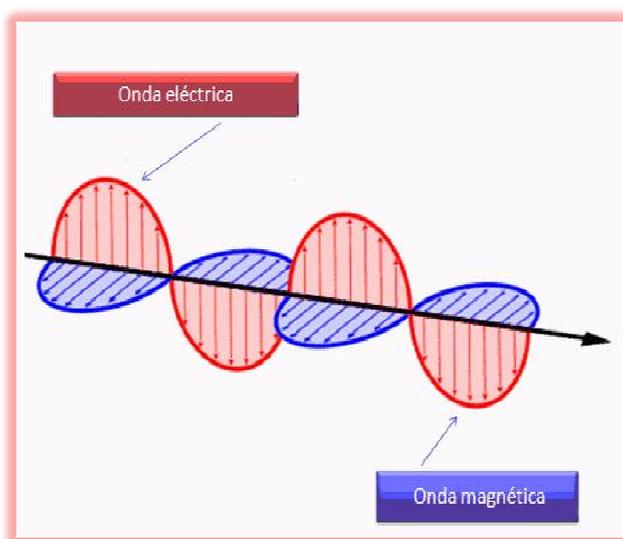


Figura 11: Composición de la luz de ondas eléctricas y magnéticas¹⁴

Todos los objetos a temperaturas por encima del cero absoluto proporcionan radiación IR, cuando la radiación IR interactúa con la materia y puede ser absorbida causando que los enlaces en el material vibren.

¹³ Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. Brian C. Smith. Capítulo 1.

¹⁴ <http://proteccionradiologica.wordpress.com/category/3-introduccion-al-atomo-y-a-la-radiacion/>

La presencia de enlaces químicos en el material es una condición necesaria para que ocurra absorción de IR. Existe una correlación entre el número de onda al cual una molécula absorbe radiación IR y su estructura. Esta correlación permite que sea identificada la estructura de una molécula y, por lo tanto, esto hace que la espectroscopia de IR sea una herramienta de análisis químico de gran utilidad.

2.4.2.2. Espectroscopia Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático.

Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente y experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no destructiva.

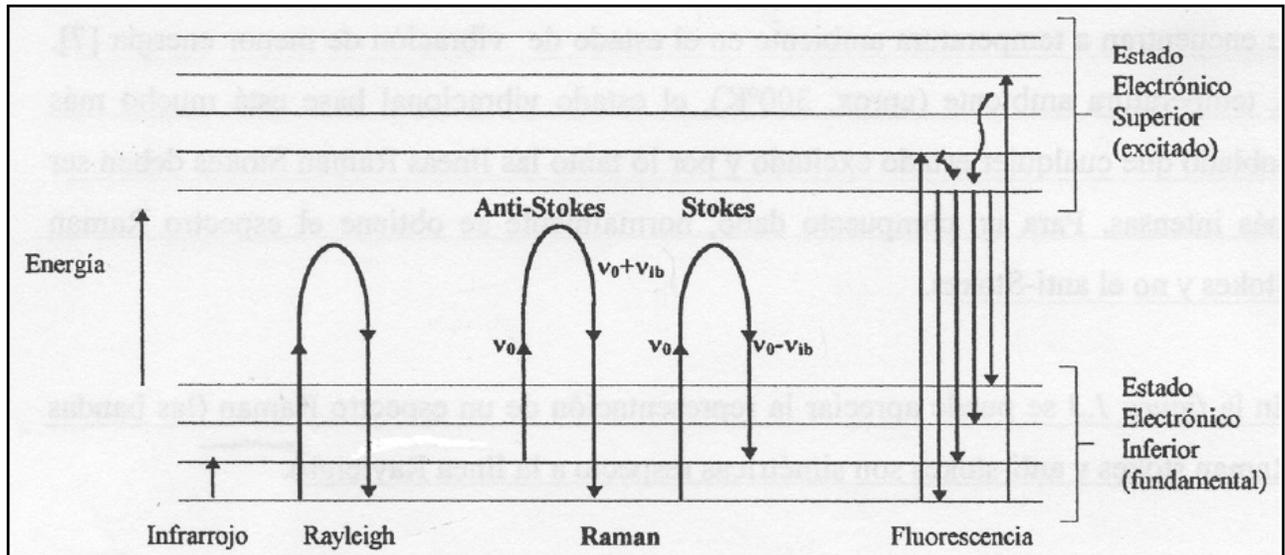


Figura 12. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Pueden observarse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón molécula es un dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;

- Si el resultado de la interacción fotón- molécula es un fotón dispersado a frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman-Stokes;
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental, sino en uno de mayor energía y después del choque para a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-stokes.

2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido y de transmisión es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos¹⁵. Estas técnicas nos permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Otra característica importante de microscopía electrónica de barrido (SEM) es que podemos observar muestras en tres dimensiones, en contraste con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones, lo cual representa

¹⁵ Microscopía Electrónica de Barrido/ Laboratorio de Microscopía Electrónica UAM -I

una pérdida en información relacionada con el espesor. Además de que para ésta última técnica la preparación de la muestra debe ser lo suficientemente delgada como para ser transparente al haz de electrones.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido respecto a transmisión se deriva en gran medida de la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. Las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, por mencionar algunos. En el TEM como en el SEM las interacciones pueden ser divididas en dos clases:

1.- Fenómenos de dispersión elástica que afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen, sin alterar la energía cinética de los electrones.

La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión electrónica que es la responsable de la formación de algunas técnicas de observación en SEM.

2.- Eventos de dispersión inelástica, dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos y bremsstrahlung (el continuo o fondo), pares electrón agujero en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en el visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones).

Los dos tipos de microscopía deben trabajar en un sistema de vacío tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. El sistema de vacío en general es similar. Dependiendo de las necesidades del equipo y las técnicas a utilizar será el nivel de vacío requerido.

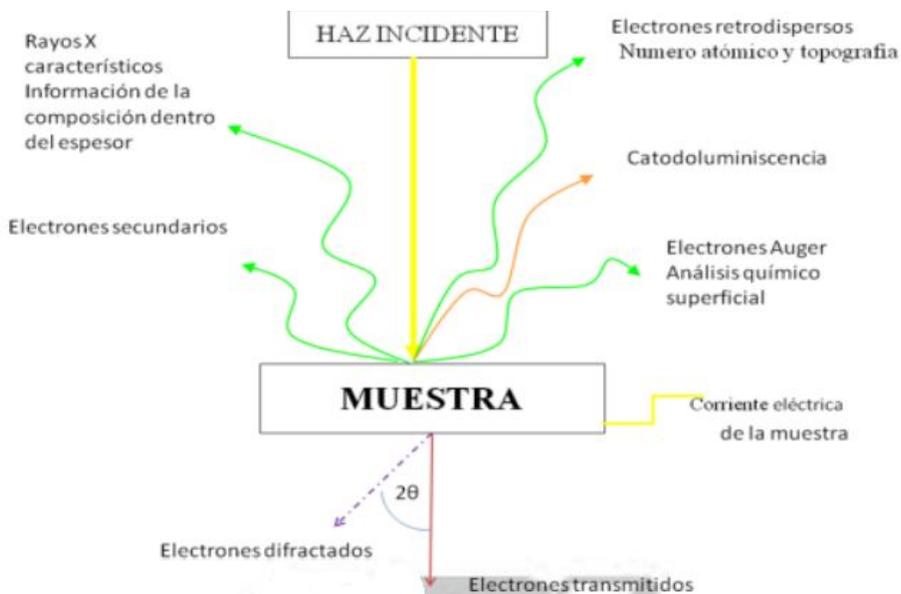


Figura 13: Interacciones que sufre el haz de electrones en la muestra

2.4.4. Prueba de sorción normalizada

De acuerdo al método ASTM F726-06¹⁶ los materiales sorbentes se pueden clasificar con base en su forma física de la siguiente manera:

2. **Material Tipo I**- Se presentan en rollos, películas, hojas, mantas, tejidos o placas — un material con la longitud y anchura mayor que el espesor y que tiene tanto la forma lineal y resistencia suficiente para manipularse, ya sea saturado o no saturado.
3. **Material Tipo II** (suelos o a granel)- Un material no consolidado, en partículas sin forma ni resistencia, puede ser manipulado con palas y/o equipos dispersantes.

¹⁶Estándar Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents, ASTM F726-06

4. **Material Tipo III** (contenidos) Material adsorbente contenido por un tejido o red exterior que tiene permeabilidad al hidrocarburo, pero con aberturas lo suficientemente pequeñas para retener sustancialmente el material adsorbente dentro del textil o red.
5. **Material Tipo IV** (Unidades aglomeradas)- Es un ensamble de hilos, redes abiertas u otras formas físicas, dadas a una estructura abierta que mínimamente impide la intrusión en si misma de aceites de alta viscosidad. Son utilizados normalmente para aceites o productos que presentan viscosidades del orden de 10 000 cP.

Para realizar esta prueba es necesario seguir la metodología experimental de la norma ASTM F726-06.

2.4.4.1. Materiales utilizados

Se utilizaron celdas lo suficientemente grandes para sumergir el material en el petróleo, con la finalidad de que el material sorbente flote libremente. Se recomienda usar celdas de vidrio de 19 cm de diámetro por 10 cm de profundidad. Se utilizaron canastillas o coladores con una malla lo suficientemente cerrada para retener el material y dejar escurrir el petróleo. Se utilizó un agitador magnético 150 ciclos/min.

2.4.4.2 Procedimiento experimental de adsorción

Se llevó a cabo la metodología indicada del método ASTM F726-06, específicamente: la prueba en condiciones dinámicas. La prueba en condiciones dinámicas comprende el desempeño de un material adsorbente cuando se encuentra en una fase acuosa en movimiento (condiciones hidrofílicas) que puede contener aceite (condiciones oleofílicas). La capacidad de adsorción es el parámetro que se utiliza para medir el desempeño del material.

Para las pruebas en condiciones dinámicas, específicamente condiciones hidrofílicas, se calcula la adsorción de agua del material por medio de la ecuación

Capacidad de adsorción de agua:

$$(\text{g agua adsorbida/g adsorbente}) = S_w/S_0$$

Donde:

S_0 es el peso inicial del sorbente seco (g adsorbente)

S_w es la cantidad neta de agua adsorbida(g agua adsorbida) que se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$S_w = S_{WT}-S_0$$

Donde:

S_{WT} es el peso del adsorbente al final de la prueba dinámica con agua.

Capacidad de adsorción de petróleo:

$$(\text{g petroleo adsorbido/g adsorbente}) = S_s/S_0$$

Donde:

S_0 es el peso inicial del sorbente seco (g adsorbente)

S_s es la cantidad neta de agua adsorbida(g agua adsorbida) que se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$S_s = S_{sT}-S_0$$

Donde:

S_{sT} es el peso del adsorbente al final de la prueba dinámica con hidrocarburo.

2.4.3. Hidrocarburos utilizados

Un material adsorbente puede presentar diferente capacidad de adsorción, dependiendo de las características de cada combustible fósil, el producto utilizado ha sido proporcionado por la empresa AMBYER.

2.4.4. Selección de los materiales preparados

Con base en la clasificación propuesta de materiales adsorbentes mencionada anteriormente, se eligió evaluar los materiales preparados (PB-F, EVA-F, Híbridos SiO₂/PB-F y SiO₂/EVA-F para poder realizar comparaciones de desempeño entre ellos. Estos materiales son del tipo II debido a que en México, cuando existen derrames en diferentes condiciones, el material a granel es el preferido por el personal operativo.

2.5. Desempeño de los materiales en pruebas dinámicas

2.5.1. Prueba hidrofílica

La prueba consiste en colocar alrededor de 4 g del material en un frasco con 2 L de agua durante 15 min con agitación, en donde el material debe flotar. Después de los 15 minutos el material es extraído y pesado, después de 30 segundos y se registran todas las observaciones.

2.5.2. Prueba Oleofílica

El material utilizado en la prueba hidrofílica es el mismo que se somete a la prueba oleofílica. Y la prueba consiste en agregar el petróleo en el agua de mar, posteriormente agregar el material, con agitación magnética durante 15 minutos, en donde el material debe flotar, posteriormente el material es extraído mediante alguna rejilla y es pesado después de 30 segundos. El material se pesa y se registra todas las observaciones.

Al final de la prueba se puede determinar la cantidad de agua y de petróleo adsorbido durante la prueba.

CAPITULO 3

PARTE

EXPERIMENTAL Y

RESULTADOS

Cada día sabemos más y entendemos menos.

A. Einstein.

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. 1.Fosfonación de PB

La funcionalización de los materiales poliméricos se ha realizado con PCl_5 debido a que este compuesto formará grupos altamente hidrofóbicos y con gran capacidad de sorción de hidrocarburos.

Se disuelve 1 g PB (cis 1-4 polibutadieno producido con catalizador de Neodimio) en 50 ml de tolueno con agitación constante, ya disuelto se le agregan 10 g de PCl_5 se deja reaccionar durante 12 horas y reposar 12 horas más, aproximadamente. Se hidroliza con 200 ml de agua desionizada, se observa la formación en un sólido blanco y con aspecto cremoso. El producto se lava tres veces con cloroformo¹⁷ como se observa en la figura 17.



Figura 14: Fosfonación del PB

¹⁷J.L.Rodríguez, A.E.Ciolino, O.I. Pieroni, B.M.Vuano and P.C.Schulz. 2007 "A possible use of a polymer amphiphile as petroleum pollution collector", Journal Sci.Technol, Vol 23, No. 3-4, pp. 111-130

Para comprobar la funcionalización del polibutadieno, se analizó mediante un espectrómetro de mediano y cercano infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Bruker Vector 33, mediante las técnicas de Reflectancia Difusa (RD) y Reflectancia Total Atenuada (ATR). Las muestras fueron analizadas, antes y después de realizar el proceso de fosfonación obteniéndose que para el polibutadieno sin funcionalizar como se observa en la figura 15 las bandas de absorción características del cis-1,4-polibutadieno en el intervalo $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los grupos C-H, mientras que los dobles enlaces del C=C están presentes en la banda de absorción de 1660 cm^{-1} , la banda en 690 cm^{-1} es asignada al grupo C-H y en 1455 cm^{-1} al grupo C-CH₂.

Como se observa en el espectro del polibutadieno funcionalizado de la figura 15 la modificación se encuentra en las bandas 1100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} que corresponden al enlace químico P=O y P-O-C respectivamente, así como también puede observarse una disminución en la intensidad de la banda alrededor de los 1660 cm^{-1} , lo cual indica que la fosfonación se ha llevado a cabo en cierto grado, debido al rompimiento de los dobles enlaces en la molécula C=C.

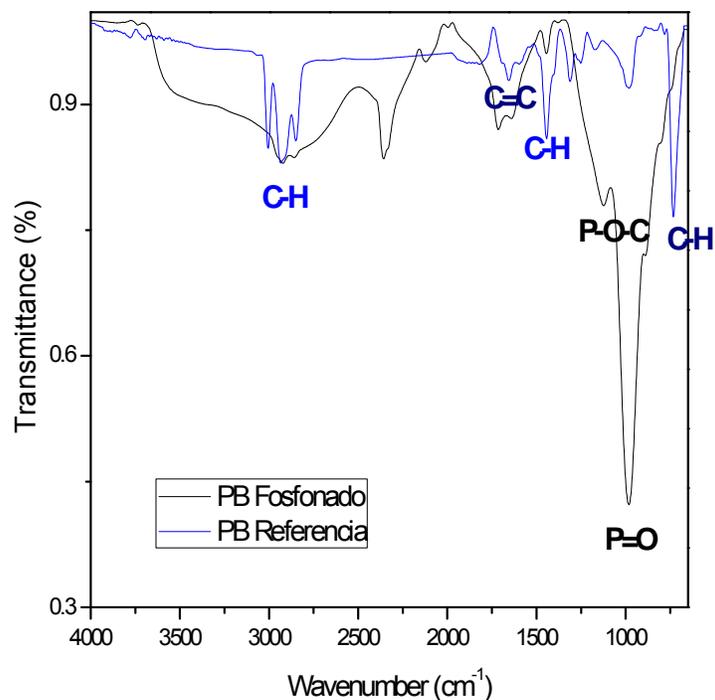


Figura 15: Espectro de FT-IR del PB y PB-F

También se realizó el análisis de IR del EVA y se comparó con el IR del PB donde se observa en la figura 16 que las bandas características del EVA entre $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los grupos C-H, mientras que los dobles enlaces del C=O están presentes en la banda de absorción de 1720 cm^{-1} , la banda en 1300 cm^{-1} es asignada al grupo C-CH₃, entre 1100 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} se encuentran las bandas características C-C-O, en 1000 cm^{-1} la banda del enlace O-C-C y en 750 cm^{-1} al grupo C-H.

De acuerdo al espectro anterior se observa que el EVA es un material candidato a ser fosfonado, debido a que el agente modificador posiblemente rompa el doble enlace y realice la fosfonación de manera exitosa, al igual que en el PB.

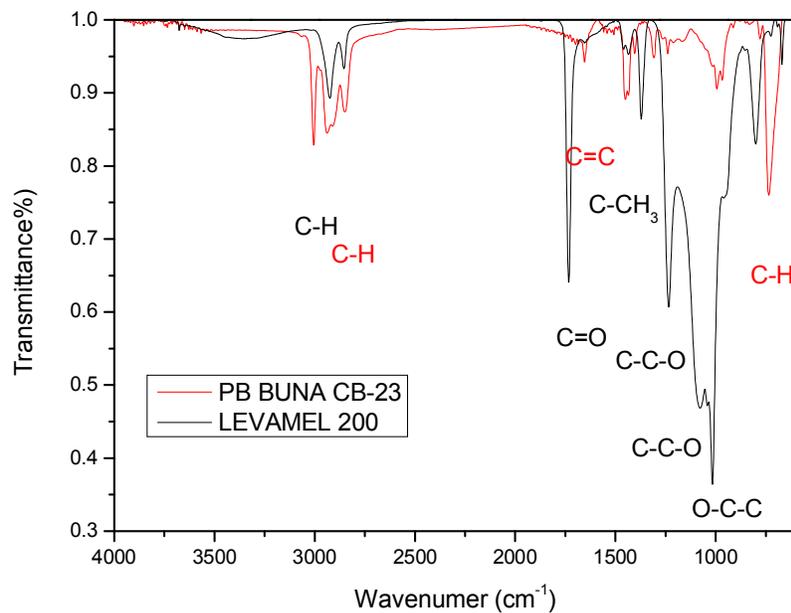


Figura 16: Espectro del FT-IR del PB y EVA

Debido a que durante la fosfonación de un gramo de polibutadieno con 10 gramos de PCl_5 se observa que una solución amarilla de posiblemente PCl_5 sin reaccionar, se realiza una nuevamente la fosfonación pero ahora un gramo de PB y EVA respectivamente con un gramo de PCl_5 y se observó la misma formación de una espuma blanca un poco menos sólida que la obtenida anteriormente.

3.1.1.2. Modificación del proceso de fosfonación del PB

Se disuelve 1 g PB en 50 ml de tolueno con agitación constante, ya disuelto se le agrega 1 g de PCl_5 se deja reaccionar durante 12 horas y reposar 12 horas más, aproximadamente. Se hidroliza con 200 ml de agua desionizada, se observa la formación en un sólido blanco y con aspecto cremoso. El producto se lava tres veces con coloroformo¹⁸ como se observa en la figura 17.



Figura 17: Fosfonación del PB

La caracterización por Raman del PB-REF se observa en la figura 18 las bandas características de los grupos CH_2 que se encuentran entre $1298\text{-}1461\text{ cm}^{-1}$, los grupos C-C se encuentran alrededor de $1063\text{-}1126\text{ cm}^{-1}$ y finalmente los grupos C=C a 1650 cm^{-1} .

¹⁸A possible use of a polymer amphiphile as petroleum pollution collector
J.L.Rodríguez, A.E.Ciolino, O.I. Pieroni, B.M.Vuano and P.C.Schulz.
Journal Sci.Technol, Vol 23, No. 3-4, pp. 111-130 2007.

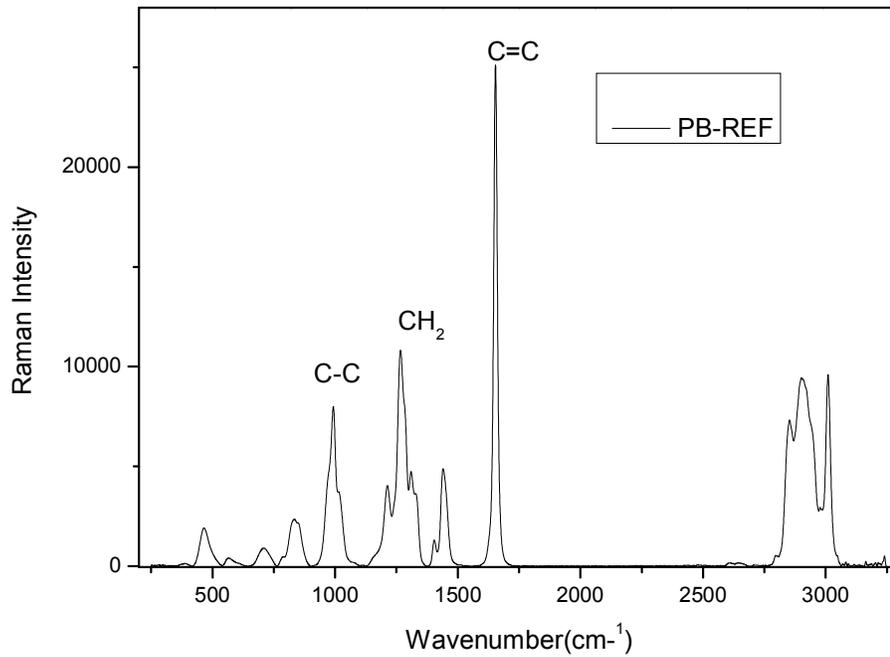


Figura 18: Espectro de RAMAN del PB

En la figura 19 se observa la caracterización por Raman para el PB-F notamos las vibraciones P-O-C entre 1050 -970 cm^{-1} , P=O en 1335- 1080 cm^{-1} , P-O en 935-910 cm^{-1} , también se tiene una disminución en la intensidad del pico correspondiente al enlace C=C a 1650 cm^{-1} , con lo cual se comprueba la fosfonación del PB.

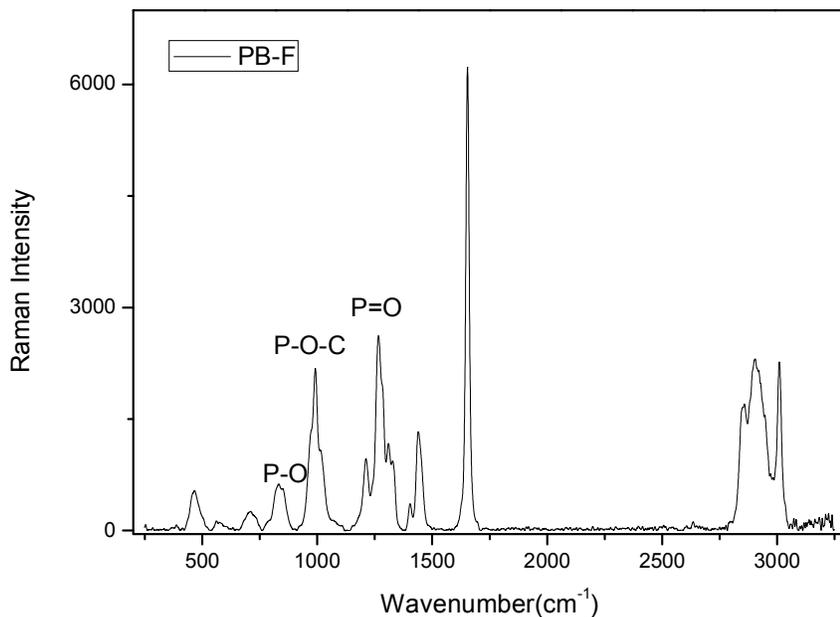


Figura 19: Espectro RAMAN del PB-F

3.1.2 Fosfonación del EVA

Disolver 1 gramo de EVA en 50 ml de tolueno, una vez disueltos se le agrega 1 gramo de PCl_5 y se dejan reaccionar durante aproximadamente 12 horas con agitación. Después de las 12 horas de reacción se dejan reposar aproximadamente 12 horas más y, posteriormente, se hidroliza con 200 ml de agua desionizada para finalmente se lava 3 veces con cloroformo, también se observa la formación de un sólido blanco con un aspecto muy espumoso como se observa en la figura 20.



Figura 20:Fosfonación del EVA

Para comprobar la funcionalización del EVA, se analizó mediante FT-IR antes y después de realizar el proceso de fosfonación y se obtuvo el espectro de la figura 21 en donde se observan las bandas de absorción características del EVA entre $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los grupos C-H, mientras que los dobles enlaces del C=O están presentes en la banda de absorción a 1720 cm^{-1} , la banda en 1300 cm^{-1} es asignada al grupo C-CH₃, entre 1100 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} se encuentran las bandas características C-C-O, en 1000 cm^{-1} la banda de absorción del enlace O-C-C y en 750 cm^{-1} al grupo C-H.

En cambio para el EVA- F como se observa en la figura 20, notamos una disminución importante en la banda de 1720cm^{-1} que corresponde al grupo $\text{C}=\text{O}$, lo cual indica que la fosfonación se ha llevado a cabo en cierto grado debido a que se rompieron los dobles enlaces de la molecula $\text{C}=\text{O}$, la banda presente a 1300 cm^{-1} corresponde al grupo $\text{C}-\text{CH}_3$ así como también puede observarse la modificación en las bandas 1100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} que corresponden al enlace químico $\text{P}=\text{O}$ y $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ respectivamente.

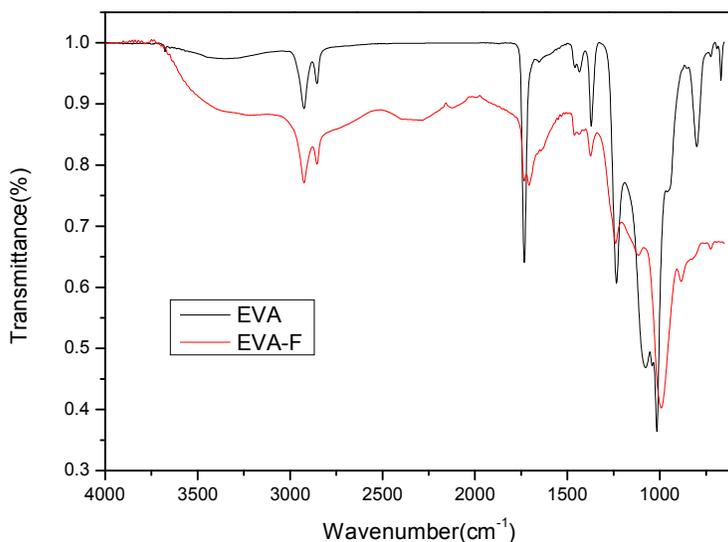


Figura 21:Espectro de FT-IR del EVA y del EVA-F

La caracterización por Raman para el EVA se observa en la figura 22, las bandas de absorción características de los grupos $\text{C}=\text{O}$ se encuentran alrededor de 1740 cm^{-1} , entre $1298-1461\text{ cm}^{-1}$ los grupos CH_2 , alrededor de $1063-1126\text{ cm}^{-1}$ los grupos $\text{C}-\text{C}$ y finalmente a 629 cm^{-1} los grupos $\text{O}-\text{C}=\text{O}$.

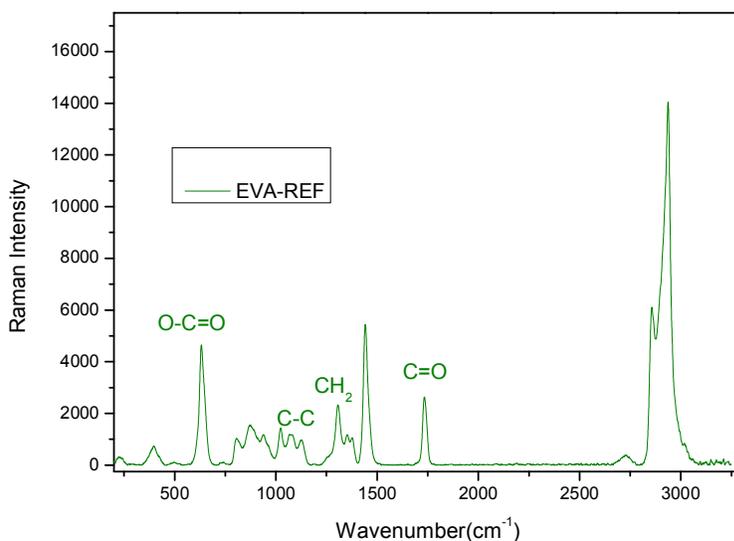


Figura 22: Espectro RAMAN del EVA REF

Mientras que como se puede observar en la figura 23 para el EVA-F se observan los grupos P-O-C entre 1050 -970 cm⁻¹, los grupos P=O entre 1335-1080 cm⁻¹ y los grupos P-O entre 935 – 910 cm⁻¹ pero sobretodo se observa una importante disminución en la intensidad del pico característico del C=O en 1740 cm⁻¹, esto es debido a que durante la reacción de fosfonación se rompe justamente ese doble enlace.

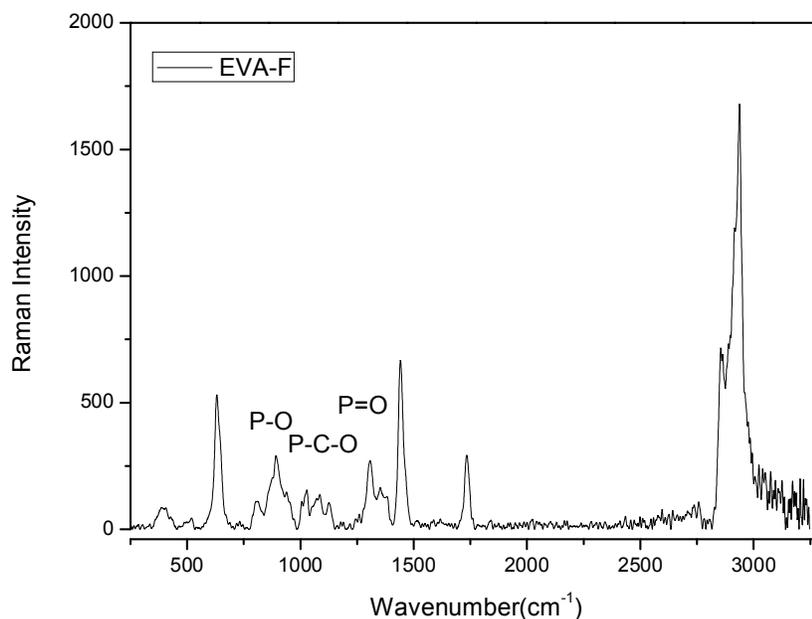


Figura 23: Espectro Raman para el EVA-F

3.2. Pruebas preliminares de sorción de petróleo.

Una vez preparados los materiales, se realizó la prueba con el petróleo de manera estática y se obtuvieron los resultados mostrados en la siguiente tabla:

Resultados de las pruebas preliminares con el petróleo en agua de mar.

Material /condiciones de prueba.	Condiciones de Síntesis	Observaciones
Petróleo (Inicial P-4) Proporcionado por la empresa AMBYER	Antes de realizar las pruebas de sorción del petróleo.	<p>a) Hidrocarburo</p> <p>b) Hidrocarburo en agua de mar</p>

<p>PB-F 1:10</p> <p>10 ml de agua</p> <p>1ml de petróleo</p> <p>(Inicial P-4)</p> <p>5 g de PB-F</p> <p>Material en espuma</p>	<p>1 g PB comercial Buna 50 ml de tolueno con agitación constante</p> <p>10 g de PCl_5 12 horas. Se hidroliza con 200 ml. El producto se lava 3 veces con cloroformo.</p>	 <p>Se observa: Absorción de petróleo.</p>
<p>PB- F 1:10</p> <p>5 ml de agua de mar</p> <p>1 ml de petróleo (Inicial P-4)</p> <p>0.5 g de PB-F</p> <p>Material seco</p>	<p>1 g PB comercial Buna 50 ml de tolueno con agitación constante</p> <p>10 g de PCl_5 12 horas. Se hidroliza con 200 ml. El producto se lava 3 veces con cloroformo.</p>	 <p>Se observa: Ligera Adsorción de petróleo.</p>
<p>PB-F 1:10</p> <p>5 ml de agua de mar</p> <p>1ml de petróleo (Inicial P-4)</p> <p>1 ml de PB-F</p> <p>Material en espuma</p>	<p>1 g PB comercial Buna 50 ml de tolueno con agitación constante</p> <p>10 g de PCl_5 12 horas. Se hidroliza con 200 ml. El producto se lava 3 veces con cloroformo.</p>	 <p>Se observa: Absorción de petróleo.</p>

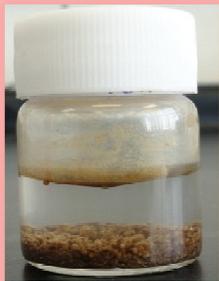
<p><i>PB-F 1:1</i></p> <p>5 ml de agua de mar</p> <p>1 ml de petróleo (Inicial P-4)</p> <p>1 ml de PB-F</p> <p>ABSORSIÓN</p>	<p>1 g PB comercial Buna 50 ml de tolueno con agitación constante</p> <p>1 g de PCl_5 12 horas. Se hidroliza con 200 ml. El producto se lava 3 veces con cloroformo.</p>	 <div data-bbox="922 442 1334 576" style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Se observa: Absorción de petróleo. Pero se observa hundimiento.</p> </div>
<p><i>EVA 1:1 (22/03/11)</i></p> <p>5 ml de agua de mar</p> <p>1 ml de petróleo (Inicial P-4)</p> <p>1 ml de EVA-F</p> <p>ABSORSIÓN</p>	<p>1gr de EVA</p> <p>50 ml de tolueno</p> <p>1 g de PCl_5 durante aproximadamente 12 horas.</p> <p>Se hidroliza con 200 ml de agua desionizada y se lava con cloroformo</p>	 <div data-bbox="948 1238 1382 1330" style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Se observa: Absorción de petróleo.</p> </div>

Tabla 3: Resultados de las pruebas preliminares con petróleo.

Existen estudios [13,14,15,16,17 y 18] que demuestran que partículas de SiO₂ como es el caso de xerogeles y aerogeles modificados presentan buenas características de sorción de hidrocarburos debido a su alta área superficial .

Por lo tanto en esta investigación se sintetizaron partículas de SiO₂ funcionalizadas con grupos amino para preparar materiales híbridos SiO₂ /PB-F y SiO₂/EVA-F para la sorción de petróleo.

3.3. Preparación de Híbridos SiO₂ / EVA-F y SiO₂ / PB-F

Para la preparación del **Híbrido SiO₂ / EVA-F** se dispersaron 0.03 g de **partículas de SiO₂** en 5 ml de etanol y se le agregan 3 g de **EVA-F** en 5 ml de etanol con agitación magnética y reflujo a 75°C durante 30 minutos.

Para la preparación del **Híbrido SiO₂ / PB-F** se dispersaron 0.03 g de **partículas de SiO₂** en 5 ml de etanol y se le agregan 3 g de PB en 5 ml de etanol con agitación magnética y reflujo a 75° C durante 30 minutos.

El tamaño de las partículas de sílice se midió por DSL, con un equipo marca Brookhaven modelo BI200SM, la fuente de luz del equipo de dispersión es un láser de He-Ne de 35 mW modelo 9167EB-1 marca Melles-Griot. Las muestras fueron dispersadas en etanol y sonicadas antes de realizar en análisis de DSL, en dicho análisis se obtuvo un tamaño promedio de cúmulos de partículas de alrededor de 5 micras como se muestra en la figura 24 y mediante SEM se observó que el tamaño de cada partícula es de 500 nm como se muestra en la figura 25.

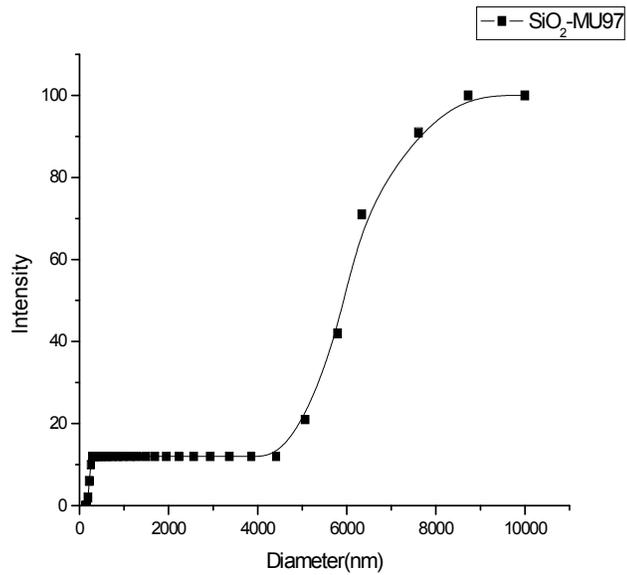


Figura 24: Distribución de tamaño de partícula

La caracterización por SEM de las partículas de SiO₂ con las cuales se prepararon los híbridos anteriores fue realizada con un **Microscopio Electrónico de Barrido** marca JEOL modelo JSM- 6060LV, con una amplificación de 40,000x y un voltaje de aceleración de 30kV. Las muestras fueron recubiertas por una película delgada de oro.

En la figura 25 se observa la estructura porosa y de tamaño uniforme de las partículas de sílice, también se observa una uniformidad en el tamaño y forma de las partículas de alrededor de 500 nm.

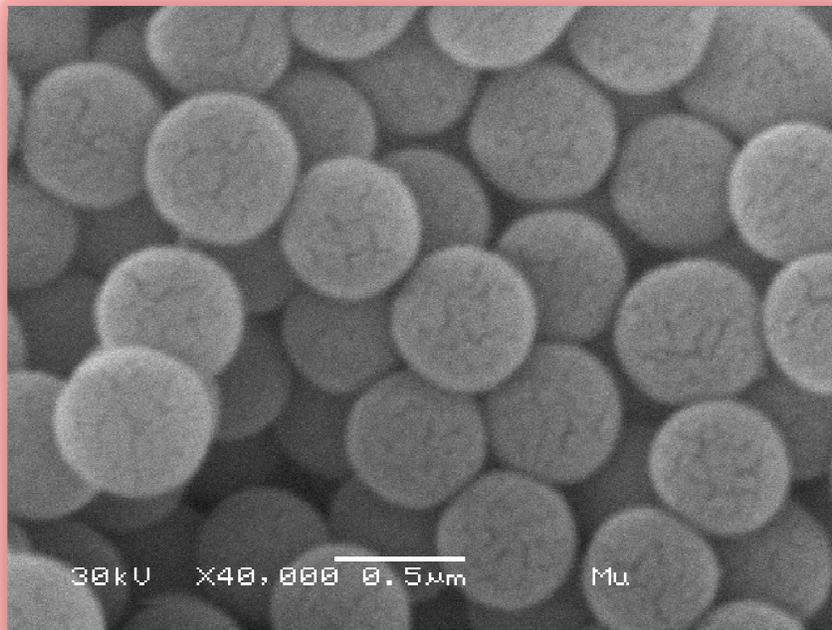


Figura 25: Micrografía electrónica (SEM) de partículas de SiO₂ sin funcionalizar

Una vez preparado cada híbrido, se realizó la prueba de sorción con el hidrocarburo y, como se observa en la figura 26, el agua se pone turbia esto es porque las partículas de sílice son hidrofílicas, por lo que ahora se sintetizarán las partículas de sílice funcionalizadas en su superficie para que sean hidrofóbicas.

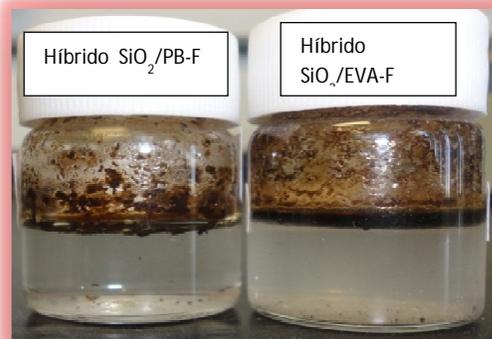


Figura 26: Prueba de sorción con petróleo para materiales híbridos

3.4. Síntesis de partículas de sílice funcionalizadas con APTES: proceso I

Se realiza la síntesis de partículas de sílice funcionalizadas con grupos amino mezclando TEOS - etanol, posteriormente se agrega una solución de etanol - H₂O gota a gota, con agitación mecánica y una temperatura de 74° C a reflujo, cuando el tamaño de partícula es estable, se le agrega el APTES para funcionalizar las partículas de sílice y se deja reaccionar durante aproximadamente media hora.

En el espectro de la figura 27 se encuentran las bandas de absorción características del SiO₂ sin funcionalizar entre 3200 – 3700 cm⁻¹ que corresponde a los grupos Silanol Si-O-H, entre 1200 – 1000 cm⁻¹ se encuentran las bandas del grupo Si-O-Si en modo asimétrico, alrededor de la banda a 940 cm⁻¹ los grupos silanol Si-O- en modo de estiramiento, a 805 cm⁻¹ el grupo Si-O-Si en modo simétrico y a 450 cm⁻¹ el grupo Si-O-Si.

Por el contrario, en la sílice modificada se observa una notable disminución en la banda a 940 cm⁻¹, característica al grupo silanol, y la aparición de bandas características a los grupos amino tales como las que se presentan alrededor de 3440 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹ que corresponden a los grupos N-H en modo extensión y flexión, respectivamente.

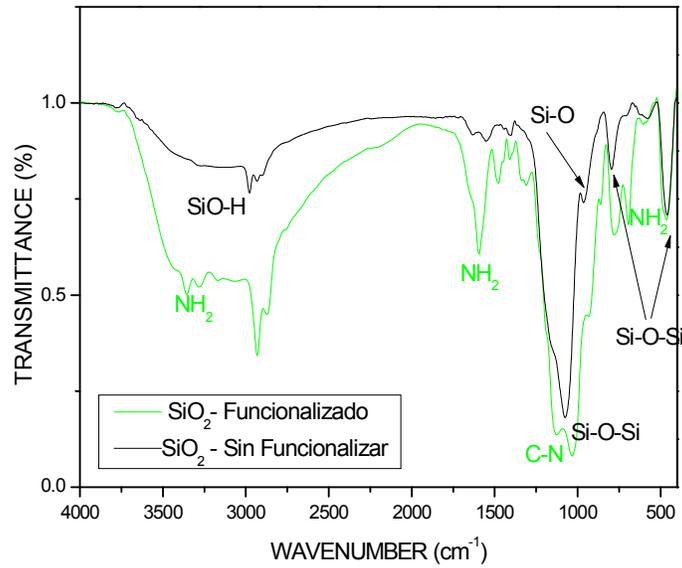


Figura 27: Espectro de FT-IR de sílice antes y después de ser modificada.

La caracterización por dispersión de luz de la figura 28 muestra la medición de cúmulos de partículas de SiO₂ con un tamaño promedio de hasta 10 micras.

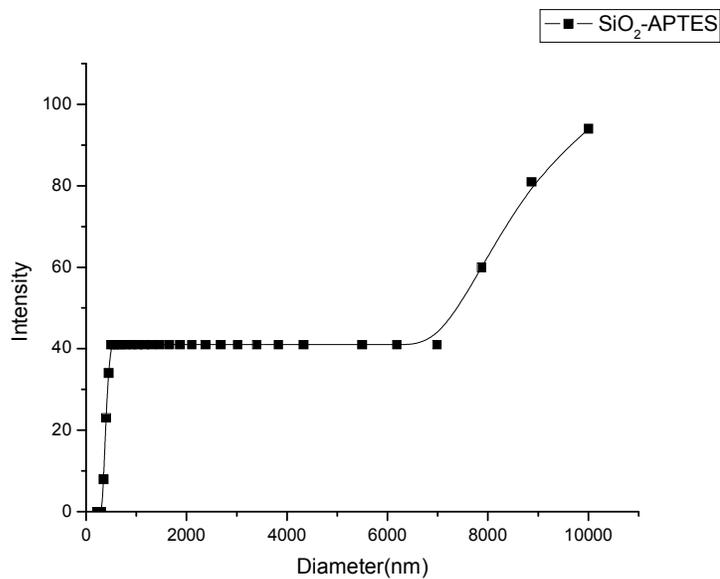


Figura 28: Análisis de dispersión de luz de partículas de sílice

En la micrografía de la figura 29 se muestran las partículas de sílice bajo el microscopio electrónico de barrido. Se observa la estructura porosa de los cúmulos de las partículas de sílice a diferentes aumentos.

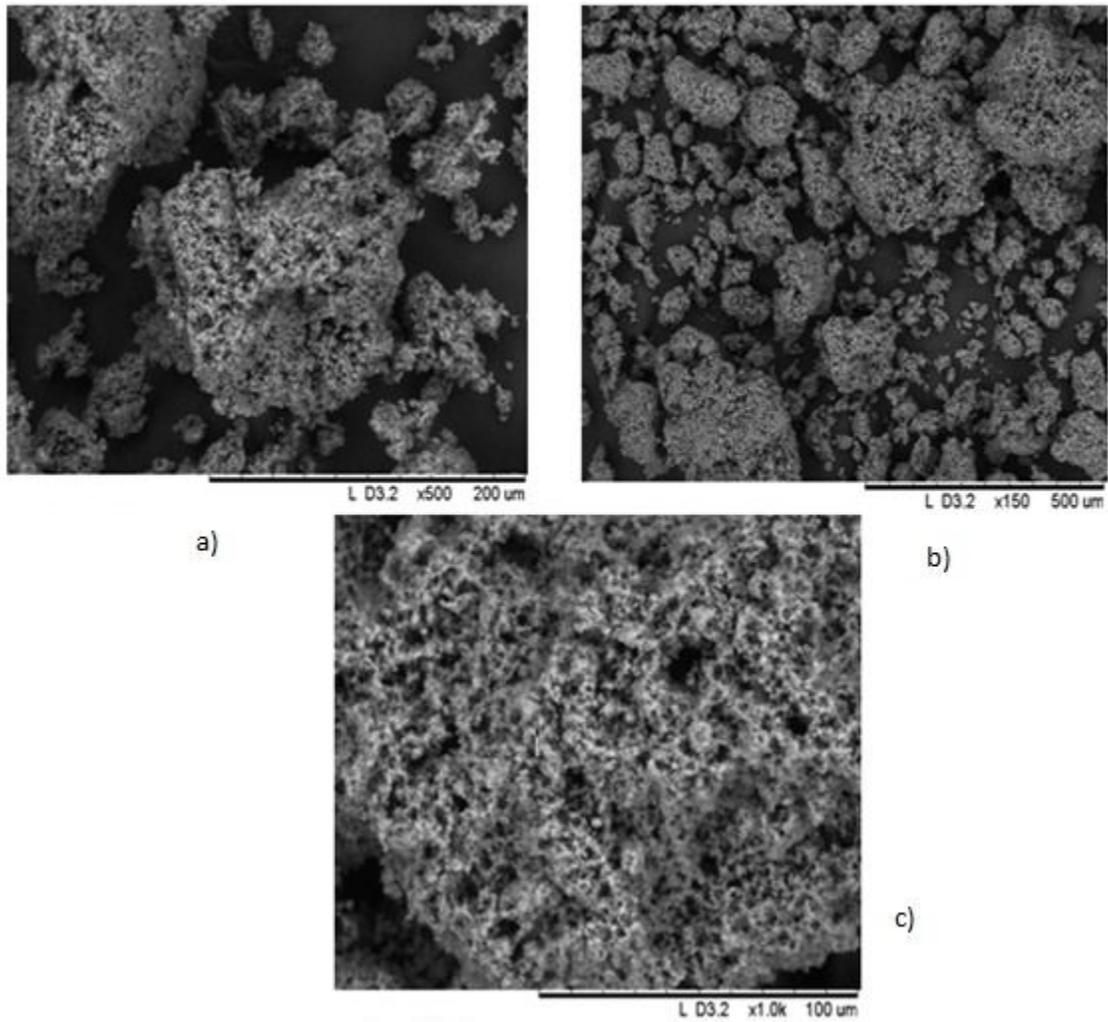


Figura 29: Micrografías de sílice funcionalizada con APTES, a) y b) cúmulos de partículas de SiO_2 -APTES, c) estructura altamente porosa de las partículas SiO_2 -APTES.

3.5. Síntesis de partículas de sílice funcionalizadas con APTES: proceso II

Se realiza una nueva síntesis de partículas de sílice¹⁹, debido a que la síntesis de las partículas funcionalizadas anteriormente se precipitaban, y el tamaño de las partículas era demasiado grande, se procedió a preparar las partículas de la siguiente manera: 3 ml de TEOS en 100 ml de etanol y 7,5 ml de NH_4OH con agitación magnética y reflujo a 60 °C durante 12 horas de reacción y se le agrega 3 ml de APTES a 80° C durante una hora más.

La caracterización por DSL de las partículas sintetizadas se muestra en la figura 30, en el cual se observa un tamaño de cúmulos de partículas de alrededor de 198.4 nanómetros y, posteriormente, se realizó también la caracterización por SEM para comprobar el tamaño.

¹⁹Elodie Bourgeat-Lami, Etienne Duguet, Serge Ravaine, Stéphane Reculosa, Christophe Mingotaud 2004, "Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites", Nano Letters, Vol. 4, No. 9, 1677-1682.

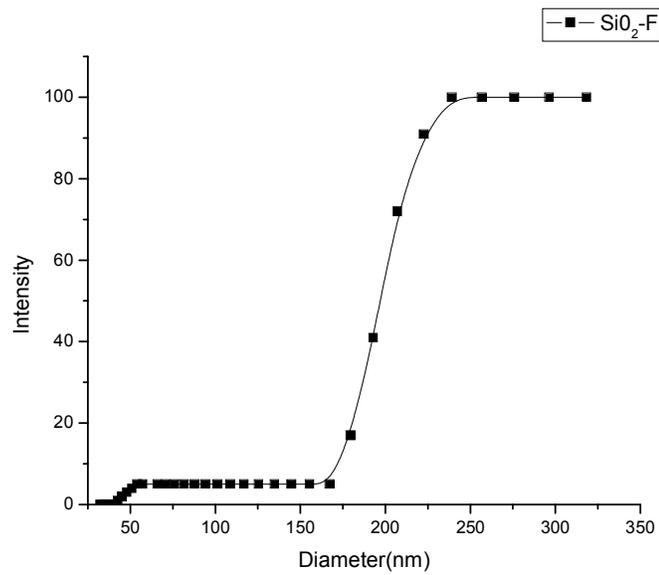


Figura 30: Análisis de dispersión de luz de partículas de sílice

En la micrografía de la figura 31 se observa que el tamaño de partícula es de alrededor de 200 nm lo cual coincide con lo observado por DSL.

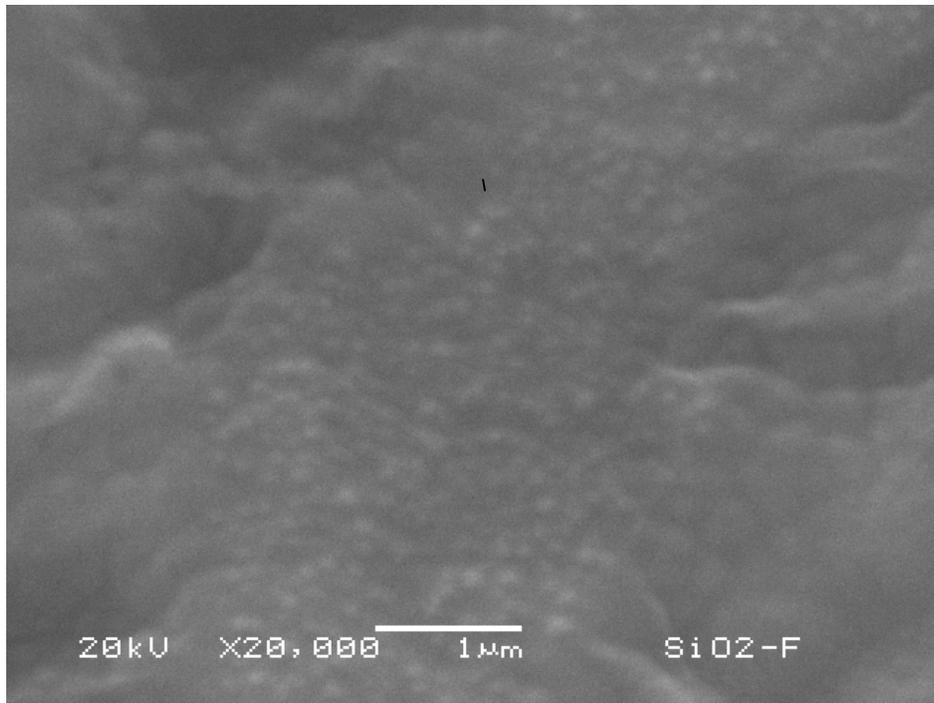


Figura 31: Caracterización por SEM de las partículas de Sílice

El resultado de la síntesis de los materiales fosfonados es un líquido blanco y esponjoso, y la prueba de sorción se realizó con este líquido blanco (**húmedo**), pero también se tomó un poco de material húmedo y se pusieron a evaporar, hasta obtener un sólido blanco esponjoso (**seco**), con los cuales también se procedió a realizar la prueba de sorción.

3.6. Prueba de sorción para el PB-F húmedo

Se realiza la prueba de acuerdo a la norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

- ☉ En 125 ml de agua de mar se agrega el material con un peso inicial de **$S_0=1.4695$ g** y se coloca en agitación durante 15 minutos. Transcurrido ese tiempo se observa que el material sigue flotando
- ☉ Se retira el material del contenedor y después de 30 s de mantenerlo suspendido se pesa. **$S_w=1.5632$ g**
- ☉ Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.
- ☉ Al final de la prueba oleofílica se extrae el material y se pesa después de 30 s de mantenerlo suspendido. **$S_s=1.8456$ g**

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$(\text{g agua adsorbida/g adsorbente}) = S_w/S_0 = 0.0937 \text{ g} / 1.5632 \text{ g} = \mathbf{0.06376}$$

$$S_w = S_{WT} - S_0 = 1.5632 \text{ g} - 1.4695 \text{ g} = 0.0937 \text{ g}$$

La cantidad de petróleo que absorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$\begin{aligned} (\text{g petróleo adsorbido/g adsorbente}) &= S_s/S_0 \\ &= 0.3758\text{g}/1.4695\text{g} = 0.255733 \end{aligned}$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 1.8453 - 1.4695\text{g} = 0.3758 \text{ g}$$

3.7. Prueba de sorción para el PB-F seco

Se realiza la prueba de acuerdo a la norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

- ☞ En 125 ml de agua de mar se agrega el material con un peso inicial de **$S_0=1.7459 \text{ g}$** y se coloca en agitación durante 15 minutos. Después de los 15 minutos de agitación, el material sigue flotando.
- ☞ Se saca el material y es pesado después de 30 s de mantenerlo suspendido **$S_w=2.0062 \text{ g}$**
- ☞ Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.
- ☞ Al final de la prueba oleofílica se extrae el material y se pesa después de mantenerlo suspendido durante 30 s. **$S_s=2.6459$**

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$(\text{g agua adsorbida/g adsorbente}) = S_w/S_0 = 0.2603 \text{ g} / 1.7459\text{g} = \mathbf{0.149093}$$

$$S_w = S_{WT} - S_0 = 2.0062 - 1.7459 = \mathbf{0.2603 \text{ g}}$$

La cantidad de petróleo que absorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$\text{(g petróleo adsorbido/g adsorbente)} = S_s/S_0$$

$$= 0.6397 \text{ g}/1.7459\text{g} = 0.372128$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 2.6459\text{g} - 2.0062\text{g} = 0.6397 \text{ g}$$

En la figura 32 se observa el procedimiento que se siguió en la prueba de sorción para el PB-F, al inicio se tiene la espuma del PB-F, posteriormente se observa que al final de la prueba el PB-F ha absorbido el petróleo, dejando únicamente en el contenedor con agua de mar algunas trazas de aceite.

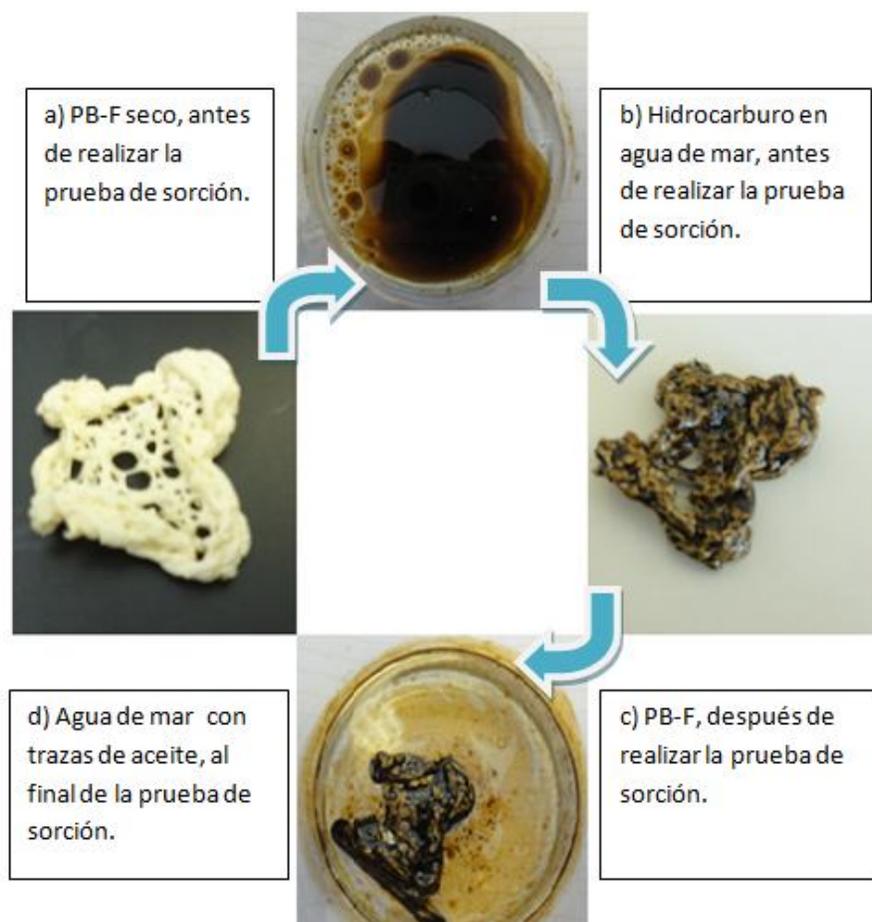


Figura 32: Prueba de sorción para el PB-F

En los resultados obtenidos de la prueba de sorción de hidrocarburo con el PB-F se obtiene que el PB-F que se encuentra aún húmedo adsorbe un 6 % de agua y un 25% de petróleo y para el PB-F que se encuentra seco adsorbe un 14% de agua y un 37% de petróleo.

3.8. Prueba de sorción para el EVA-F húmedo

Se realiza la prueba de acuerdo a la norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

- ☉ En 125 ml de agua de mar, se agrega el material **$S_0 = 1.2593$ g** y se agita durante 15 minutos, se observa que el material se mantiene sobre la superficie durante la prueba hidrofóbica.
- ☉ Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.
- ☉ Se saca el material y se pesa después de 30 s de que se mantiene suspendido. **$S_w = 1.3689$ g**
- ☉ Se saca el material y, se pesa después de 30 s de que se mantiene suspendido. **$S_s = 1.5765$ g**

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$\begin{aligned} (\text{g agua adsorbida/g adsorbente}) &= S_w/S_0 \\ &= 0.1096 \text{ g} / 1.2593\text{g} = \mathbf{0.8703} \text{ agua adsorbida} \end{aligned}$$

$$S_w = S_{wT} - S_0 = 1.3689\text{g} - 1.2593\text{g} = 0.1096 \text{ g}$$

La cantidad de petróleo que adsorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$\begin{aligned} (\text{g petróleo adsorbido/g adsorbente}) &= S_s/S_0 \\ &= 0.3172\text{g} / 1.2593 \text{ g} = 0.25188 \text{ de petróleo} \end{aligned}$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 1.5765\text{g} - 1.2593\text{g} = 0.3172 \text{ g}$$

3.9 Prueba para el EVA-F seco

Se realiza la prueba de acuerdo a la norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

- ☉ En 125 ml de agua de mar, se agrega el material con un peso inicial de $S_0 = 1.1260 \text{ g}$ y se agita durante 15 minutos, se observa que el material, se mantiene sobre la superficie durante toda la prueba.
- ☉ Se saca el material y se mantiene suspendido después de 30 s se pesa.

$$S_w = 1.3638 \text{ g}$$

- Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.
- Se saca el material y, se pesa después de 30 s de **Ss=1.6989 g**

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$\begin{aligned} \text{(g agua adsorbida/g adsorbente)} &= S_w/S_0 \\ &= 0.2378 \text{ g} / 1.3638\text{g} = \mathbf{0.211190} \text{ agua adsorbida} \end{aligned}$$

$$S_w = S_{wT} - S_0 = 1.3638\text{g} - 1.1.1260\text{g} = 0.2378 \text{ g}$$

La cantidad de petróleo que adsorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$\begin{aligned} \text{(g petróleo adsorbido/g adsorbente)} &= S_s/S_0 \\ &= 0.5729\text{g} / 1.1260 \text{ g} = \mathbf{0.508792} \text{ de petróleo.} \end{aligned}$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 1.6989 \text{ g} - 1.1260\text{g} = 0.5729 \text{ g}$$

En la figura 33 se observa el procedimiento que se siguió en la prueba de sorción para el EVA-F, al inicio tenemos la espuma del EVA-F, posteriormente se observa que al final de la prueba el EVA-F ha absorbido el hidrocarburo, dejando únicamente en el contenedor con agua de mar algunas trazas de petróleo.

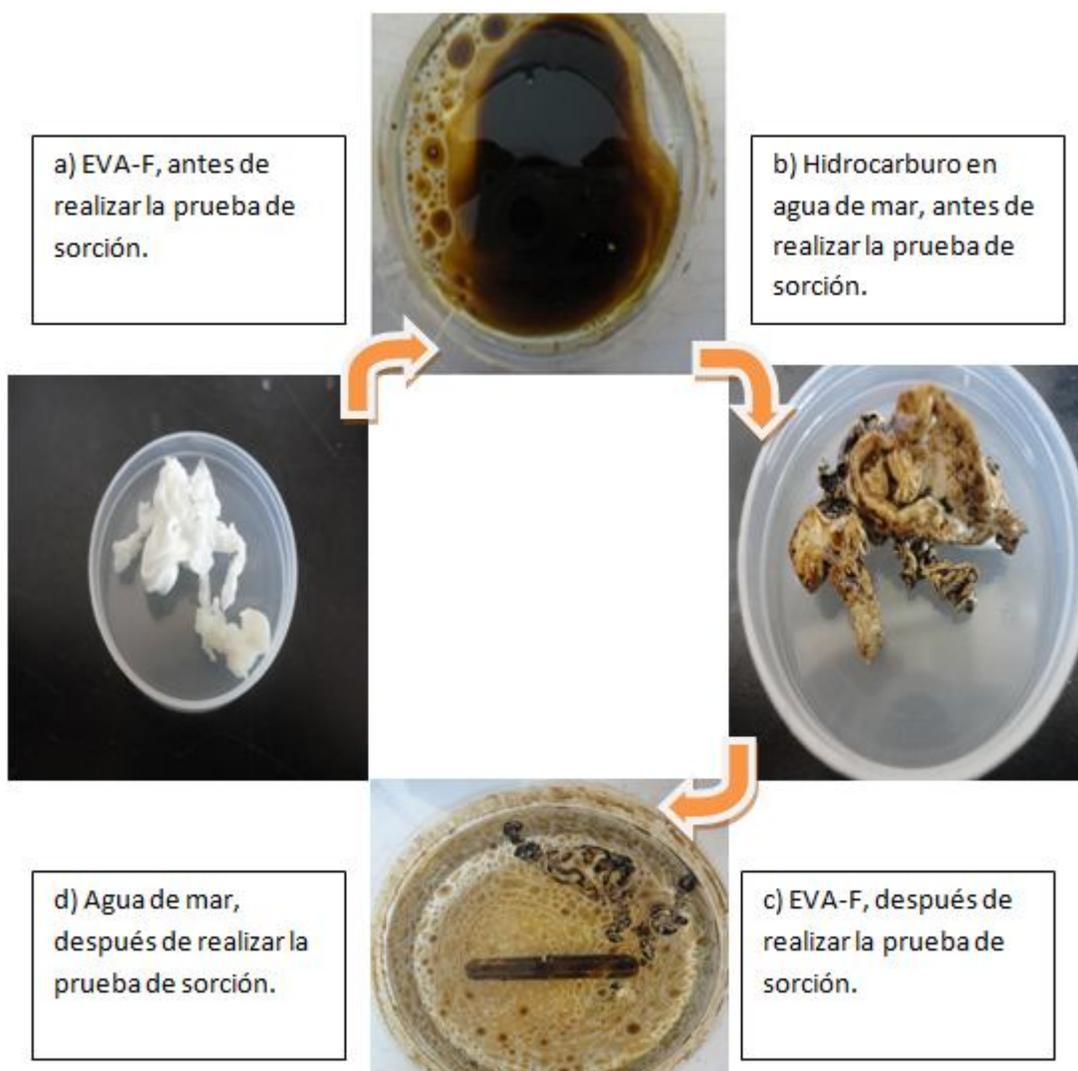


Figura 33: Prueba de sorción normalizada EVA-F

En los resultados obtenidos de la prueba de sorción de hidrocarburo con el EVA-F se obtiene que el EVA-F que se encuentra aún húmedo adsorbe un 8 % de agua y un 25% de petróleo y para el PB-F que se encuentra seco adsorbe un 21% de agua y un 50 % de petróleo.

3.10. Prueba de sorción para el híbrido SiO₂ / EVA-F

Se realiza la prueba de acuerdo a la norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

☉ En 125 ml de agua de mar, se agrega el material con un peso inicial de **S₀= 10.3894 g**, se coloca en agitación durante 15 minutos, se observa que, el material se mantiene sobre la superficie.

☉ Se saca el material y se pesa después de 30 s de ser suspendido. **Sw=0.4123 g**

☉ Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.

☉ Se saca el material y se pesa después de 30 s **Ss=0.0.4369g**

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$\begin{aligned} & \text{(g agua adsorbida/g adsorbente)} = S_w/S_0 \\ & = 0.0229 \text{ g} / 0.3894 \text{ g} = \mathbf{0.05880} \text{ agua adsorbida} \end{aligned}$$

$$S_w = S_{WT} - S_0 = 0.4123 \text{ g} - 0.3894 \text{ g} = 0.0229 \text{ g}$$

La cantidad de petróleo que adsorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$(\text{g petróleo adsorbido/g adsorbente}) = S_s/S_0$$

$$= 0.0475 \text{ g} / 0.3894 \text{ g} = 0.12198 \text{ de petróleo}$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 0.4369\text{g} - 0.3894\text{g} = 0.0475 \text{ g}$$

En la figura 34 se observa el procedimiento que se siguió en la prueba de sorción para el híbrido SiO₂/EVA-F, al inicio se tiene el material híbrido SiO₂/EVA-F, posteriormente se observa que al final de la prueba ha absorbido el petróleo, dejando únicamente en el contenedor agua de mar y algunas trazas de petróleo.

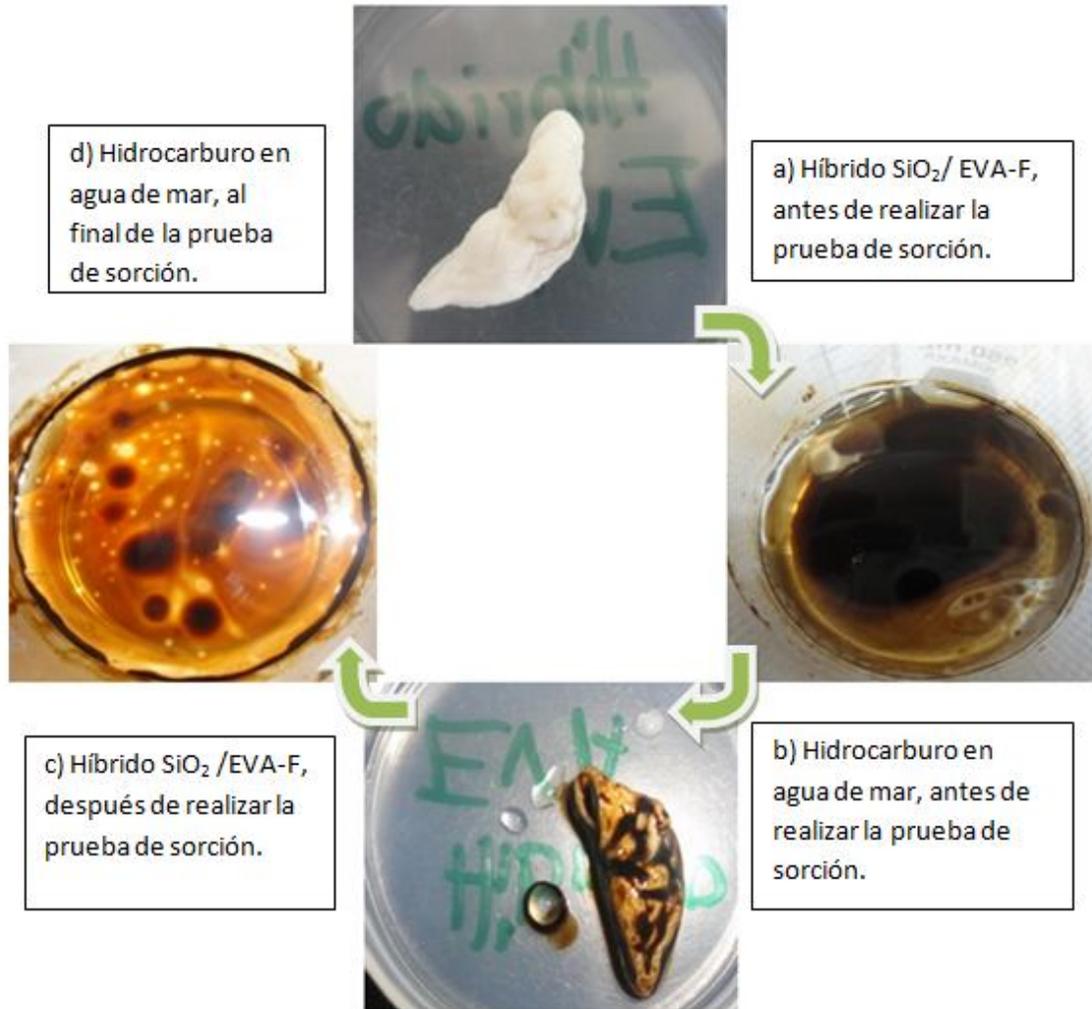


Figura 34: Prueba de sorción normalizada del híbrido del EVA-F/SiO₂

3.11 Prueba de sorción para el híbrido SiO₂ / PB-F

Se realiza la prueba de acuerdo a la Norma ASTM F726-06 de la siguiente manera:

- 📍 En 125 ml de agua de mar, se agrega el material con un peso inicial de **S₀= 0.2015 g** y se agita durante 15 minutos, se observa que el material se mantiene sobre la superficie pero se observa cierta cantidad de material en el agitador.

- ☉ Se saca el material y se pesa después de 30 s **Sw= 0.2052 g**
- ☉ Una vez que los materiales pasan la prueba de hidrofobicidad, se agrega 0.2 ml de petróleo al agua de mar y, se agrega el material que fue pesado, se agita durante 15 minutos. Al final de la prueba oleofílica, se observa que el material continúa sobre la superficie y, que absorbe petróleo.
- ☉ Se saca el material es pesado después de 30 s **Ss= 0.2769g**

Se observa que el material modificado líquido es más difícil de manejar, se pierde material durante la prueba.

Con los datos anteriores se calcula la cantidad de agua que se adsorbe durante la primera parte de la prueba:

$$\begin{aligned} \text{(g agua adsorbida/g adsorbente)} &= S_w/S_0 \\ &= 0.0037 \text{ g} / 0.2015 \text{ g} = \mathbf{0.0183622} \text{ agua adsorbida} \end{aligned}$$

$$S_w = S_{wT} - S_0 = 0.2052 \text{ g} - 0.2015 \text{ g} = 0.0037$$

La cantidad de petróleo que adsorbe durante la segunda parte de la prueba:

$$\begin{aligned} \text{(g petróleo adsorbido/g adsorbente)} &= S_s/S_0 \\ &= 0.0754 \text{ g} / 0.2015 \text{ g} = \mathbf{0.37419} \text{ de petróleo} \end{aligned}$$

$$S_s = S_{sT} - S_0 = 0.2769 \text{ g} - 0.2015 \text{ g} = 0.0754 \text{ g}$$

En la figura 35 se observa el procedimiento que se siguió en la prueba de sorción para el híbrido $\text{SiO}_2/\text{PB-F}$, al inicio se tiene el material híbrido $\text{SiO}_2/\text{PB-F}$, posteriormente se observa que al final de la prueba ha absorbido el petróleo, dejando únicamente en el contenedor agua de mar y algunas trazas de petróleo.

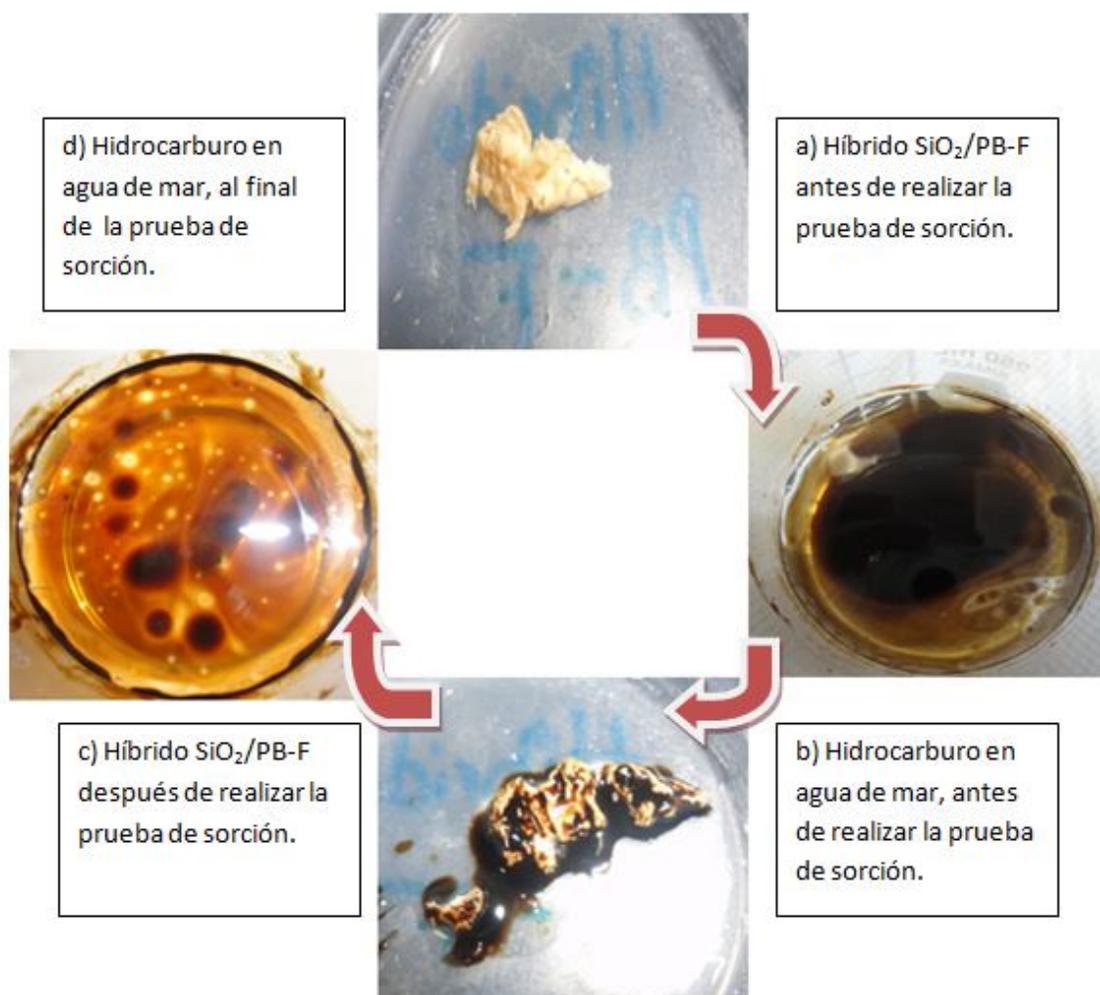


Figura 35: Prueba se sorción normalizada híbrido del PB-F/SiO2

Los resultados obtenidos de la prueba de sorción con los híbridos muestran que, el material híbrido de PB-F adsorbe un 5 % de agua y un 12 % de petróleo y el híbrido del EVA-F adsorbe un 1 % de agua y un 37% de petróleo.

Finalmente se muestra un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de sorción, en el cual se puede observar que para el caso del PB-F el porcentaje máximo de sorción de petróleo se encuentra alrededor de un 37% y un 14% de agua de mar, para el caso del EVA-F el porcentaje de sorción de petróleo es del 50% y un 21 % de agua de mar, para el caso de los híbridos el SiO₂/EVA-F tiene un porcentaje de sorción de petróleo del 12% y un 5% de agua y finalmente para el SiO₂/PB-F se observa un porcentaje de sorción de petróleo del 37% y un 1% de agua de mar.

Analizando el comportamiento de los materiales sintetizados se observa que para el caso de los materiales híbridos el porcentaje de sorción de petróleo no mejora, aunque si se observa un comportamiento más hidrofóbico al disminuir el porcentaje de sorción de agua.

Material	% de sorción de Agua	% de sorción de Petróleo
PB-F húmedo	6%	25%
PB-F Seco	14 %	37%
EVA-F húmedo	8%	25%
EVA-F seco	21%	50%
Híbrido de SiO ₂ /EVA-F	5%	12 %
Híbrido de SiO ₂ /PB -F	1%	37%

Tabla 4: Resumen de resultados de la prueba de sorción

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El hombre encuentra a Dios detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.

A. Einstein

CONCLUSIONES

Los materiales modificados PB-F y EVA-F muestran mejores propiedades para ser aplicados en los derrames de petróleo, y es recomendable su aplicación debido a su bajo coste y eficiencia en comparación con los materiales híbridos.

- ☉ Durante la presente investigación se lograron mejoras en la modificación de los polímeros PB-F y EVA-F.
- ☉ Las primeras modificaciones se realizaban 1 gramo de polímero con 10 gramos de agente modificador y al final se realizaron con la relación 1:1.
- ☉ Las primeras hidrólisis se realizaron con agua deionizada y al final fueron realizadas con agua del grifo lo cual genera un menor costo
- ☉ Otro de los resultados de este trabajo muestra que el PB y EVA ha sido funcionalizado con grupos que le dan una consistencia espumosa. En los resultados de la caracterización por FT-IR se observa la funcionalización de ambos.
- ☉ Las pruebas en condiciones hidrofóbicas, muestran que todos los materiales flotaron durante los 15 min y, el material adsorbió una mínima cantidad de agua.
- ☉ La prueba oleofílica muestra que todos los materiales se mantuvieron sobre la superficie durante los 15 minutos de la prueba con una buena cantidad de petróleo adsorbido.

Uno de los logros más importantes es que las modificaciones anteriores fueron pensadas en hacer el proceso más barato y atractivo para su aplicación.

Finalmente se concluye que el EVA-F es el mejor candidato para ser aplicado debido a que adsorbe alrededor del 50% de petróleo y este material se recomienda para tratamiento agua de mar contaminada con petróleo.

Por los resultados anteriores se comprueba que el método ASTM F726-06 es una herramienta para conocer la calidad que tiene un material sorbente mediante la comparación del desempeño de adsorción tanto de agua como de petróleo.

RECOMENDACIONES

Se enlistan algunas recomendaciones que pudieran ser útiles para futuros estudios:

- ☉ Modificar la preparación y las pruebas de adsorción a mayor escala, en condiciones más reales y, con otros materiales comerciales.
- ☉ Realizar síntesis de materiales para absorción de petróleo, pero ahora con polímeros naturales tales como quitosano, queratina, por mencionar algunos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.K. Jain *et al.*, "Bioremediation of Petroleum oil Contaminated Soil and Water", Research Journal of Environmental.
- [2] M.O.Adebajo, R.L. Frost, J.T.Kloprogge and O. Carmody. "Porous Materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties". School of Physical & Chemical Sciences, Queensland University of Techology.
- [3] Determinación de Hidrocarburos en muestras de agua y sedimentos alrededor de la isla de Robinson Crusoe. Ciencia y Tecnología del Mar, año/vol 29, número 002 Comité Oceanográfico Nacional , Valparaíso , Chile, pp. 23-26.
- [4] David E. Nicomem, *et al.*, 1997. "Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills", Biogeochemistry 39: 121-138,
- [5] Liang, C., Sha, G., Guo, S.; J. Non-Cryst. Solids 2000, 271, 167
- [6] Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., Suzuki, T.; Carbon 199, 37, 2049
- [7] Yamamoto, Y., Sugimoto, T., Suzuki, T., Mukai, S.R., Tamon, H., Carbon 2002, 40, 1345
- [8] Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications, Capítulo 1, Introduction to Hybrid Materials , *Guido Kickelbick*.
- [9] J.L. Rodríguez, A.E. Ciolino , O.I. Pieroni , B.M. Vuano and P.C. Schulz. 2007, "A possible use of a polymer amphiphile as petroleum pollution collector", Journal Sci. Technol, Vol 23, No. 3-4, pp. 111-130.
- [10] Stéphane Reculusa, Christophe Mingotaud, Elodie Bourgeat-Lami, Etienne Duguet , Serge Ravaine, Nano Letters, 2004, "Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites", Vol. 4, No. 9, 1677-1682.
- [11] Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents, ASTM F726-06
- [12] A. Venkaswara Rao, Nagaraja D. Hedge and Hiroshi Hirashima, 2007 "Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels", Journal of Colloid Interface Science, 305, 124-132.
- [13] Dr. Miguel Ángel Llorente Uceta , Técnicas de Caracterización de Polímeros, Facultad de Ciencias.
- [14] Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts . George Socrates, third edition.
- [15] Tina Arbatan , Xiya Fang and Wei Shen, 2010, "Superhydrophobic and Oleophilic Calcium Carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups", Chemical Engineering Journal.
- [16] Shi-Ing Huang, Yi Ju Shen and Hui Shen, 2009, "Study on the Hydrophobic surfaces prepared by two sol-gel process" , Applied Surface Science 255, 7040-7046.
- [17] John G. Reynolds *et al*, 2001, "Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up- synthesis and characterization", Journal Non-Crystalline Solids 292, 127-131.

- [18] Microscopía Electrónica de Barrido/ Laboratorio de Microscopía Electrónica UAM -I
- [19] John G. Reynolds *et al*, 2001, “Hydrofobic aerogels for oil- spill clean up Intrinsic Absorbing Properties” , Energy source 23 , 831-843.
- [20] Anna Roig *et al*, 2004, “Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel satage” , Chem Comm , 2316-2317.
- [21] James G. Speight, 1999, “The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations”, Journal of petroleum Science and Engineering 22 , 3-15.
- [22] C. Sanchez *et al*, 2010, “Chimie Douce”: a land of opportunities for the desinged construction of functional inorganic and hybrid organic –inorganic nanomaterials, C.R. Chimie 13 , 3-39.
- [23] Helen Chamand *et al*, 2007, “The use of chemical dispersants to combat oil spill at sea: A review of practice and research needs in Europe” , Marine Pollution Bulletin 54, 827-838.
- [24] D. Cornejo – Monroy *et al*, 2009, “Nanoesferas monodispersas de SiO₂: síntesis controlada y caracterización” , Superficies y vacio 22(3), 44-48.
- [25] Aldona Beganskiene *et al*, 2004, “FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles” , Materials Science 10(4).
- [26] Fernando Gomez de Souza Jr. *et al* , 2010, “A Magnetic Composite for Cleaning of Oil Spills on water” , Macromolecular Materials and Engineering 295, 942-948.

Otras consultas

www.derechomaritimo.info/pagina/Prestige.htm

www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/

www.tiehh.ttu.edu/documents/Nano.pdf

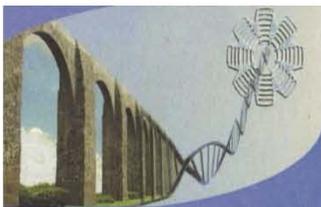
ANEXOS

ANEXO 1

PRIMER CONGRESO INTERNO DEL CFATA



XIV CONGRESO NACIONAL DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA



Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería

Otorga la presente

Constancia

a

MIRIAM ALEJANDRA GARZA ROJAS, GENOVEVA
HERNANDEZ PADRON,

Por la presentación del **Cartel** "DISEÑO DE UN NANOHÍBRIDO PARA
ENCAPSULACIÓN DE HIDROCARBUROS"

En el
XIV Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería

Juriquilla, Querétaro, 19 al 24 de Junio, 2011

Dr. Alfredo Martínez Jiménez
Presidente de la SMBB

Dr. J. Gerardo Saucedo Castañeda
Presidente del Comité Organizador

Dr. Octavio Loera Corral
Presidente del Comité Científico

ANEXO 3

XX INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2011

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Miriam Alejandra Garza Rojas, Genoveva Hernández Padrón* presented the contribution:

DEVELOPMENT NANOHYBRIDS FOR OIL SPILL ENCAPSULATION, in the Renewable Energy and Sustainable Development Symposium at the XX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2011.

Sincerely,

Sergio Mejía Rosales
President

Berlín 18, Piso 5, Col. Juárez, México D.F. 06600 Teléfono +52 (55) 5566-4466

ANEXO 4

IX ENCUENTRO PARTICIPACIÓN DE LA MUJER EN LA CIENCIA



IX encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia

15-18 MAYO 2012 León, Guanajuato

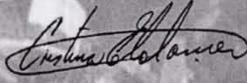
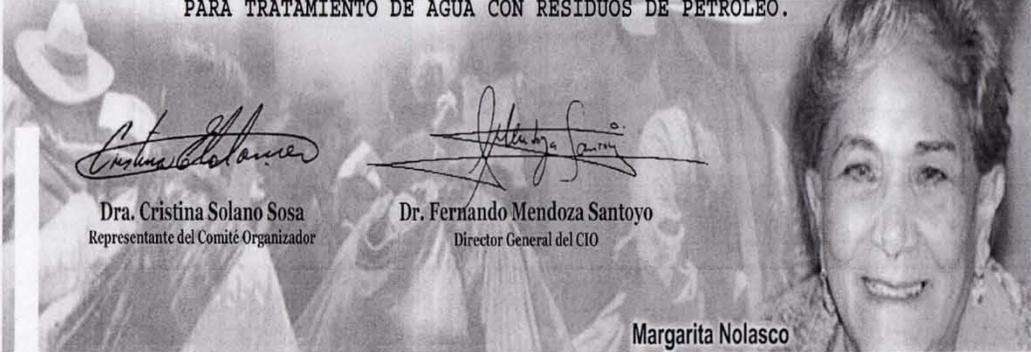


CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

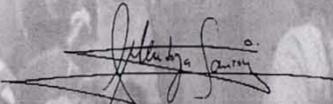
Otorga el presente
Reconocimiento
por su valiosa participación a :

**GARZA ROJAS MIRIAM A., GALINDO VALENCIA OSVALDO
, HERNÁNDEZ-PADRÓN GENOVEVA**

Por el trabajo:
SÍNTESIS - CARACTERIZACIÓN DE PB FUNCIONALIZADO
PARA TRATAMIENTO DE AGUA CON RESIDUOS DE PETRÓLEO.



Dra. Cristina Solano Sosa
Representante del Comité Organizador



Dr. Fernando Mendoza Santoyo
Director General del CIO



Margarita Nolasco

ANEXO 5

THE THIRTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHYSICS OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS (XIII PNCS)

Certificate of Attendance

The Congress Administration hereby certifies that

Name of Participant/Presenter: Dr. Genoveva Hernández-Padrón

from

Name of University: Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y
Tecnología Avanzada, UNAM-Campus Juriquilla

Presented the following presentations (NET039, NET041)

Title of presentation: Sol-gel, one technology by produced nanohybrid with
anticorrosive properties (NET039)

Synthesis-characterization hybrid EVA-SiO₂ for water treatment with waste oil (NET041)

held during the

Name of the Congress: The Thirteenth International Conference on the Physics of
Non-Crystalline Solids (XIII PNCS)

Date from Sept. 16, 2012 until Sept. 20, 2012

Yichang Three Gorges, China, Sept. 20, 2012

Location, Date

Xiujian Zhao

Name in printed letters

opluse@whut.edu.cn

e-mail address

Xiujian Zhao

Chairman, the Thirteen International Conference
on the Physics of Non-Crystalline Solids
Director, State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures
(Wuhan University of Technology)
122 Luoshi Road, Hongshan, Wuhan 430070, China
E-mail: opluse@whut.edu.cn
Tel: +86-027-87652553
Sept. 20, 2012