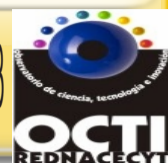


# CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN PARA EL DESARROLLO DE MÉXICO

Dr. Héctor Nolasco Soria, Director General y Editor

## Material híbrido súper-absorbente de tolueno y hexano en efluentes contaminados

La Paz, B.C.S., a 11 de Agosto de 2013



Omar Gutiérrez Arriaga<sup>1</sup>, Daniel Álvarez Barrera<sup>1</sup> y Edgar Barajas Ledesma<sup>2</sup>



<sup>1</sup>UMSNH, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química.

<sup>2</sup>UCM, Ingeniería en Nanotecnología.

omar\_ga\_79@hotmail.com

### Resumen

El presente artículo se enfoca en la preparación de un material híbrido de dióxido de silicio/poli(acrilato de etilo) con terminación hidroxilo ( $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ ) para absorber y desorber tolueno y hexano producidos durante la refinación del petróleo crudo, y que actúan como contaminantes de peces y plantas en efluentes de agua. De esta manera se preparó el PAEOH, mediante polimerización en solución por radicales libres, para incorporarlo a los grupos silanoles formados durante el proceso sol-gel. El material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ , seco, fue depositado en un tubo de vidrio para simular una columna extractora de tolueno y hexano, en estado puro, de manera individual. Por tanto, el material híbrido absorbió 2.8 veces más el tolueno y 1.7 veces más el hexano, con respecto a su peso inicial. Por microscopía óptica se observó como el compuesto orgánico es retenido por el polímero orgánico, en el material híbrido.

**Palabras clave:** material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ , súper-absorbente, efluentes contaminados.

### Abstract

This article focuses on preparing a hybrid material of silicon dioxide/hydroxyl-terminated poly(ethyl acrylate) ( $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ ) to absorb and desorb toluene and hexane produced during the refining of crude oil, and act as contaminants of fish and plant in water effluents. Thus PAEOH was prepared by free radical solution polymerization to incorporate silanol groups formed during the sol-gel process.  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  hybrid material, dry, was placed in a glass tube to simulate a column extractor of toluene and hexane, both in pure, individually. The hybrid material absorbed toluene and hexane at 2.8 and 1.7 times their initial weight, respectively. By optical microscopy, the retention of the organic compound, by the organic polymer, in the hybrid material was observed.

**Key words:**  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  hybrid material, super-absorbent, contaminants effluents.

**Área temática:** Área 7. Ingenierías.

### Problemática

A pesar de la exploración y uso de otras energías alternativas, la principal fuente de energía en la sociedad moderna proviene principalmente de la combustión del petróleo refinado (Figura 1). El tolueno y el hexano son subproductos generados durante la refinación del petróleo crudo (Fingas y Fieldhouse 2009), los cuales generalmente son liberados inconscientemente al mar, como contaminantes, acumulándose en suelos, plantas y peces (Figura 1). Los efectos nocivos del tolueno y hexano, en la salud humana, pueden ocasionar debilidad muscular, vértigo, e inclusive cáncer. Por tanto, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido una concentración de 200 y 300 partes de tolueno y hexano, respectivamente, por cada 1000 partes de aire en áreas de trabajo (Zamir et al 2012). Los sitios de refinación de petróleo crudo en México son principalmente: Minatitlán (Veracruz), Salina Cruz (Oaxaca), Tula (Hidalgo), Salamanca (Guanajuato), Ciudad Madero (Tamaulipas) y Cadereyta (Nuevo León). Las zonas o localidades contaminadas por subproductos de refinación del petróleo se encuentran principalmente en: Santa Alejandrina (Municipio de Minatitlán), playas de los municipios de Salina Cruz y Santo Domingo Tehuantepec (Oaxaca), y playas de Miramar y Bagdag (Tamaulipas). En contraste, las playas más limpias en México, certificadas por SEMARNAT son: San Isidro (Veracruz), Chileno (Baja California Sur), Palmares (Jalisco), entre otras. Sin embargo, para atacar esta problemática se propone emplear un material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ , dentro de una columna, para extraer, separar y eliminar estos compuestos orgánicos de efluentes de agua contaminada, de manera fácil y económica, reutilizando nuevamente el material híbrido.



Figura 1. Refinería de petróleo crudo en Minatitlán, Veracruz (imagen izquierda) y efluentes de agua contaminada en Santa Alejandrina (Municipio de Minatitlán) (imagen derecha).

### Usuarios

La empresa de Petróleos Mexicanos (PEMEX), Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Secretaría de Salud (SS) y población en general interesados en fabricar o emplear el material híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  para extraer tolueno y hexano de efluentes contaminados y, asimismo, beneficiar el ambiente protegiendo al mar, su flora y fauna.

### Proyecto

El PAEOH suele tener afinidad con el tolueno y hexano, debido a la buena atracción química y solubilidad de estos compuestos cuando se permean o filtran en el polímero orgánico (Más et al 2007). El  $\text{SiO}_2$  es un polímero inorgánico muy estable químicamente y anti-corrosivo que cuando es incorporado al polímero orgánico evita el movimiento térmico de las cadenas de este último para interaccionar con compuestos orgánicos (García et al 2004). El proceso sol-gel es un método eficiente para preparar materiales híbridos muy puros con baja temperatura. El objetivo del presente trabajo fue lograr la preparación de un material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  para analizar su capacidad en absorber compuestos contaminantes que se producen durante la refinación del petróleo crudo.

El 2-2' azobisisobutironitrilo, 2-mercaptano etanol al 98%, tolueno puro, hexano puro, acrilato de etilo al 99%, benceno puro, tetraetil ortosilicato al 99%, agua destilada, etanol puro, ácido fluorhídrico concentrado al 98% y tetrahidrofurano fueron adquiridos por la Compañía SIGMA-ALDRICH. El PAEOH se preparó en forma de cadenas (hilos microscópicos) adicionando 2-2' azobisisobutironitrilo, 2-mercaptano etanol, tolueno y acrilato de etilo dentro de un reactor de vidrio con medio de calentamiento y agitación. La cantidad de 2-2' azobisisobutironitrilo/2-mercaptano etanol/tolueno/acrilato de etilo fue una relación en peso de 0.03/0.39/20.82/10.41 respectivamente (Vásquez et al 2004). La preparación de las cadenas de PAEOH se realizó mediante polimerización en solución por radicales libres a 70°C, 300 rpm, durante 5 horas. Al PAEOH en solución obtenido se le separó, en benceno puro, restos de acrilato de etilo y 2-mercaptano etanol que no reaccionaron para hacerlo más puro en forma sólida y rígida (Gutiérrez et al 2012).



Figura 2. Material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  seco (imagen izquierda) y material híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  absorbiendo tolueno (imagen derecha).

El  $\text{SiO}_2$  se preparó, inicialmente, mezclando tetraetil ortosilicato, agua y etanol a 35°C y 300 rpm, durante 15 minutos, para abrir paso a la reacción de hidrólisis durante el proceso sol-gel. La reacción de hidrólisis permite la formación de los grupos silanoles ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) en el sistema. La cantidad de tetraetil ortosilicato/agua/etanol fue una relación en volumen de 1/12/4, respectivamente. Posteriormente, se mezcló agua y ácido fluorhídrico concentrado, a condiciones ambientales, para adicionarlos a la mezcla anterior al término de los 15 minutos y abrir paso al proceso rápido en la reacción de hidrólisis en esta solución inorgánica. Esta solución se dejó agitando durante 10 minutos a 35°C. La cantidad de agua/ácido fluorhídrico fue una relación en volumen de 1/0.1 respectivamente. El ácido fluorhídrico tiene la función de agilitar la ruptura de enlaces de las moléculas de agua para permitir su reacción instantánea con la molécula del tetraetil ortosilicato (Klein 1985). Además de la reacción de hidrólisis se lleva a cabo simultáneamente la reacción de condensación, donde los grupos  $\text{Si}(\text{OH})_2$  reaccionan entre sí para formar una red de  $\text{O-Si-O}$  o polímero inorgánico ( $\text{SiO}_2$ ). Finalmente se mezcló el PAEOH con tetrahidrofurano, a condiciones ambientales, para adicionarlos a la solución inorgánica al término de los 10 minutos y abrir paso a la incorporación de las cadenas del polímero orgánico, mediante el hidroxilo al final de sus cadenas, con la red de  $\text{SiO}_2$  por condensación en esta solución híbrida (Espiard y Guyot 1995). La cantidad de PAEOH/tetrahidrofurano fue una relación en peso de 1/3 respectivamente. La solución híbrida se dejó agitando durante 40 minutos a 35°C y al término de este tiempo se secó a 65°C durante 24 horas (Figura 2) y se pulverizó finamente para generar el material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$ . El porcentaje en peso del polímero inorgánico ( $\%\text{SiO}_2$ ) en el material híbrido fue de 38%. Este material se depositó en un tubo de vidrio, de 10 cm de longitud y 1.2 cm de diámetro, y se cubrió con papel filtro en sus extremos para sumergirlo verticalmente en el tolueno y hexano individualmente, y permitir la filtración de estos por la parte inferior del tubo, a condiciones ambientales (Figura 2). El volumen de tolueno y hexano fueron 500 mililitros cada uno. El peso inicial del material híbrido seco fue 3 gramos y 11.4 gramos con tolueno a los 18 minutos de permanecer en contacto con este; por lo que el material lo absorbió en 380% de su peso inicial ó 2.8 veces más su peso. El peso del material híbrido con hexano fue 8.1, durante el mismo tiempo de contacto con este; por lo que el material lo absorbió en 270% de su peso inicial ó 1.7 veces más su peso. La mayor absorción de tolueno, por el PAEOH, se debe principalmente a la interacción química del átomo de oxígeno, del polímero orgánico, con el anillo aromático, del tolueno (Wohlfarth 2009), además de la inmovilidad de las cadenas del PAEOH que retienen las moléculas de tolueno; mientras que la menor absorción de hexano por este polímero orgánico se debe solamente a la retención de las moléculas de hexano por sus cadenas inmóviles. Sin embargo, el material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  desorbió el tolueno y hexano en 280 y 200% de su peso inicial, respectivamente, a 18 minutos de permanecer bajo condiciones ambientales, debido a la cantidad mayor de las cadenas orgánicas del PAEOH que retardan la desorción de ambos compuestos orgánicos. Asimismo, el material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  puede ser reutilizable después de la desorción del compuesto orgánico, en comparación con los procesos de destilación azeotrópica y extractiva que emplean equipamiento costoso, utilizan altas temperaturas y extraen estos compuestos orgánicos en mayor tiempo (Rodríguez et al 2003). Por tanto, el material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  posee alta estabilidad y durabilidad, resistencia a ambientes corrosivos y alta filtración. Por microscopía óptica se observó el material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  seco donde su estructura es estable, y el material híbrido con el tolueno absorbido (Figura 3), donde su estructura es blanca y porosa debido a la retención del compuesto orgánico por las cadenas o hilos orgánicos provenientes del PAEOH. Asimismo, la estructura negra permanece intacta debido a la buena estabilidad química correspondiente al  $\text{SiO}_2$  o polímero inorgánico, en el material híbrido.



Figura 3. Micrografía del material híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  seco (imagen izquierda) y con tolueno absorbido (imagen derecha); con un acercamiento de 10 veces.

### Impacto socioeconómico

El empleo del material híbrido de  $\text{SiO}_2/\text{PAEOH}$  como extractor de los subproductos tolueno y hexano originados durante la refinación del petróleo crudo o encontrados en efluentes de agua contaminada, es una alternativa económicamente viable que puede representar una disminución significativa del 75% del consumo de costos respecto a los procesos de destilación azeotrópica y extractiva empleados con el mismo propósito por la empresa de PEMEX.

Contacto: <http://pcti.mx>, [hnolasco2008@hotmail.com](mailto:hnolasco2008@hotmail.com)