

Nuevos polímeros absorbentes de productos orgánicos

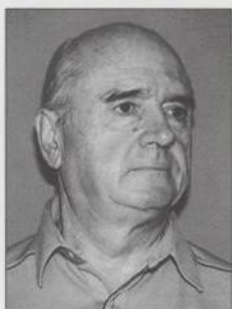
Por H. Bertorello, A. Sadek Megrab y D. Ruiz,
Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba

Diversos polímeros de estructura entrecruzada fueron obtenidos en nuestros laboratorios, a partir de productos químicos como polibutadieno, ácido acrílico y/o estireno por reacciones en masa.

Estos nuevos productos fueron caracterizados, al estado sólido o hinchados en solventes orgánicos, por diferentes métodos analíticos, entre ellos Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y/o Resonancia Magnética Nuclear de ^1H o de ^{13}C . Estas macromoléculas presentaron propiedades destacables por su capacidad de absorbancia de distintos petróleos, de solventes tipo bencénico, de compuestos clorados alifáticos y/o aromáticos, de compuestos fenólicos y otros.

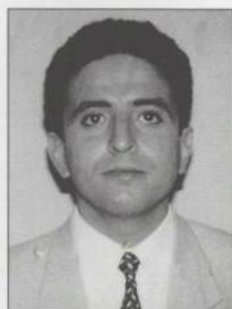
Dadas estas propiedades, resulta obvia su aplicación en diferentes problemas de descontaminación ambiental.

Dr. Héctor Eduardo Bertorello es Profesor Titular Plenario y Profesor visitante en Estados Unidos, Brasil y Alemania. Se dedica a temas de investigación relacionados con química orgánica de polímeros y de sanidad ambiental.



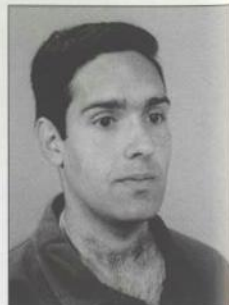
Héctor Eduardo Bertorello

Farm. A. Sadek Megrab es Magister en Ciencias Químicas y alumno en la carrera de doctorado en la Universidad Nacional de Córdoba.



A. Sadek Megrab

Daniel Ruiz es becario de la Secretaría de Extensión de la UNC y alumno en la carrera de doctorado en la misma universidad.



Daniel Ruiz

El diseño de macromoléculas (polímeros) y las propiedades que pueden presentar estos materiales, es dependiente primordialmente de su estructura química. La naturaleza desde sus comienzos hace uso de diferentes macromoléculas que hacen a la vida vegetal o animal, desde la celulosa, componente principal de plantas, a las proteínas, sostén de vegetales y animales. Otras macromoléculas le dan funcionalidades diversas, desde la toma de oxígeno, alimentos y otras. Ellas presentan propiedades mecánicas, químicas y físico-químicas que les son diferentes.

Los polímeros sintéticos introducidos por el hombre son hoy en día importantes materiales que hacen al confort de la vida actual. Muchos de los desarrollos tecnológicos actuales han sido posibles gracias a materiales plásticos, componentes de diferentes objetos fabricados, que van al transporte, comunicaciones, muebles, computación, etcétera.

La ingeniería hace uso de los plásticos de producción masiva y también del desarrollo de polímeros con diseño pre-estudiado, con la finalidad de lograr funcionalidades específicas.

Esta intensa actividad, haciendo

uso de petroquímicos principalmente, ha originado la problemática del manejo de residuos y de la dispersión de químicos al medio ambiente: aire, suelo y agua, no contando la naturaleza con sistemas para la biodegradación de toda esta masa de nuevos químicos que invaden el medio ambiente.

Esto está originando la necesidad de que el hombre destine parte de sus esfuerzos a proteger al medio ambiente de todos los desperdicios originados por esta intensa actividad industrial. Con este sentido se va incrementando una nueva actividad, la del cuidado de la naturaleza.

De esta forma se van generando distintas maneras de evitar y/o descontaminar el medio ambiente: aire, suelo o agua, habiéndose desarrollado a estos efectos diferentes tecnologías. Dentro de las formas alternativas de purificar el medio ambiente, el uso de filtros capaces de retener diferentes contaminantes se ha desarrollado poco. El carbón activado granulado tiene bastante éxito en el filtrado de aguas contaminadas y en este sentido existen diferentes equipos a la venta para su purificación.

No obstante, su uso no significa la solución de todos los problemas de contaminación. Otros absorbentes son menos conocidos y su aplicabilidad es de menor cuantía.

En el presente trabajo se describe una síntesis de nuevos polímeros capaces de retener productos químicos orgánicos, en diferentes condiciones ambientales. Se dan también valores de su capacidad de absorbancia para diferentes contaminantes químicos que van desde petróleos a solventes orgánicos aromáticos y/o alifáticos, a compuestos clorados y/o fenolados.

Parte experimental

Productos químicos usados

Polibutadieno, estireno y ácido acrílico. Todos estos productos fueron purificados antes de su uso. El poli-

butadieno líquido fue purificado previamente a su uso mediante precipitación fraccionada usando benceno (solvente) y metanol (no solvente). Estireno y ácido acrílico fueron destilados antes de su uso.

Síntesis de los productos BS (polibutadieno-estireno)⁽¹⁾

Por reacción en "batch" entre polibutadieno y estireno, en un reactor de acero inoxidable, fueron obtenidos diferentes polímeros entrecruzados, después de 12 horas de calentamiento en forma gradual desde temperatura ambiente hasta terminar en los 100°C, con lo que se logra un curado total del producto. El producto final (crudo de reacción) fue lavado en Soxhlet, en forma exhaustiva, extrayéndose los solubles, primero con benceno, luego con acetona y finalmente con metanol.

El polímero así lavado fue secado en estufa, calentado a temperaturas superiores a los 60 °C y luego finamente pulverizado, separándose acorde al tamaño de grano. A los productos así obtenidos se les efectuaron estudios de propiedades.

Síntesis de los productos BSA (polibutadieno-estireno-ácido acrílico)⁽¹⁾

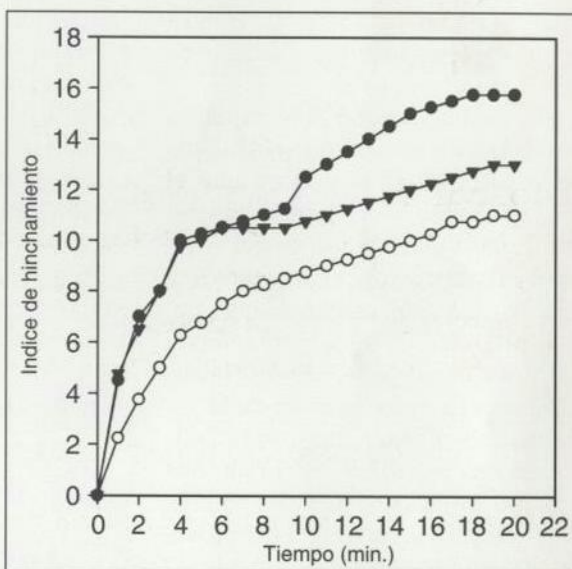
Por reacción en "batch" entre polibutadieno, estireno y ácido acrílico en un reactor de acero inoxidable, fueron obtenidos polímeros entrecruzados después de 12

horas de calentamiento en forma gradual desde temperatura ambiente hasta terminar en los 100 °C, con lo que se logra un curado total del producto.

El producto final (crudo de reacción) fue lavado en Soxhlet, en forma exhaustiva, extrayéndose los solubles, primero con benceno, luego con acetona y finalmente con metanol. El

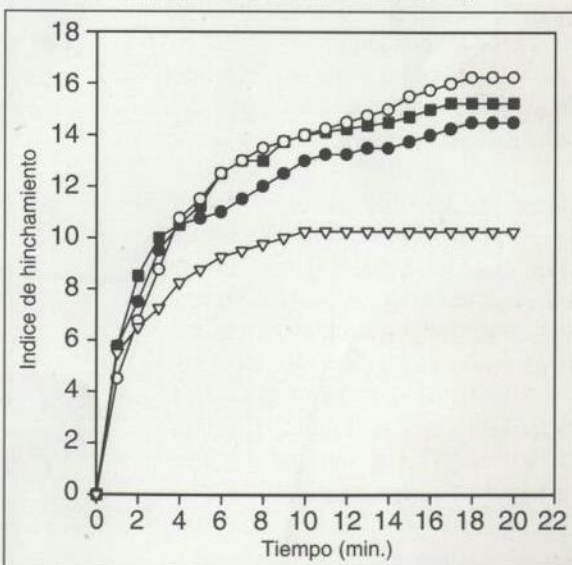
F.1 Polímero BS

Cinética de hinchamiento
(clorobenceno, tetracloruro de carbono, estireno)



F.2 Polímero BS

Cinética de hinchamiento
(Tolueno, benceno, cloroformo, tetrahidrofurano)



polímero fue luego secado en estufa, calentado a temperaturas de hasta 80 °C y luego finamente pulverizado, clasificándose por tamaño de grano. Con el producto así obtenido se efectuaron los estudios de propiedades.

Propiedades

Polímeros BS

Estos polímeros presentaron propiedades de absorbancia muy pronunciadas para diferentes productos orgánicos, en especial productos líquidos. En la Tabla N° 1 se resumen algunos valores relativos a su capacidad de absorbancia:

Los polímeros que denominamos en forma genérica y abreviada como BS resultan menos densos que el agua, y debido a su carácter enteramente hidrofóbico, no se mojan y flotan en superficies acuosas, tanto en agua dulce como en agua de mar. Para superficies de agua conteniendo petróleo o cualquiera de los orgánicos mencionados en la Tabla 1, estos polímeros absorben a estos orgánicos flotando en superficie en forma total y en las cantidades indicadas pudiendo retirárselos de la misma por procesos mecánicos. Otros productos orgánicos semisólidos, muy poco solubles en agua, que van desde agroquímicos a fenoles también lo absorben desde el agua. El fenol es retirado: 12 ml por gramo de polímero.

Las velocidades de absorbancia por parte del polímero BS están graficadas en las figuras I y II.

Al polímero BS, se le efectuaron análisis por absorbancia espectroscópica al Infrarrojo, usándose un equipo FTIR Nicolet 5-SXC dando los siguientes valores de Absorbancia, atribuibles a uniones químicas, con probable presencia en la macromolécula BS:

3030-3080 cm^{-1} (arom. -CH-); 2840-3000 cm^{-1} (-CH y =CH); 1946-1850-1722-972 cm^{-1} (al anillo bencénico), 1643 cm^{-1} (a -HC=CH-), 916 cm^{-1} (cis -HC=CH-), 750 cm^{-1}

Tabla 1 Capacidad de absorbancia por gramo del polímero BS

Líquidos Orgánicos	ml/g
Benceno	28
Cloroformo	32
Clorobenceno	30
Tolueno	24
Estireno	26
Tetracloruro de Carbono	24
Dioxano	20
Tetrahidrofurano	24
Petróleo Crudo (muestra YPF)	14

(trans -HC=CH-).

Por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear protónica "RMN ¹H" también se obtuvo información estructural usándose un Brucker Ac200. Los análisis se efectuaron usando una muestra del Polímero BS hinchado en DCl_3C . Los siguientes resultados pudieron acomodarse en la Tabla 2.

Los resultados, por Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C, dieron valores consignados en la Tabla 3.

Tabla 2 Análisis por RMN¹ H del Polímero BS

Valores	Asignación de Picos	Integración (cm)	Relación de Picos
1-3ppm	alifáticos	13,5	Alif./Vin.= 15
4,5-5ppm	vinílicos	1,18	Vin./Vin.= 1
6-8ppm	aromáticos	17,15	Arom./Vin.=11

Tabla 3 Análisis por RMN¹³C del polímero BS

Valores	Parte de estructura asignada
127,987	aromáticos
125,610	vinílicos
40,457	alifáticos
32,732	alif./vin.
22,085	alifáticos

Tabla 4 Índice de hinchamientos para productos BSA en distintos solventes

	DMF	benceno	cloroformo	etanol	metanol
BSA0.4	4	4,5	6	3	5
BSA2	3	3	4	3	4

Tabla 5 Hinchamiento en agua destilada a diferentes pH

pH	7	8	9	10	11	12	13
BSAS 0.4	9	10	12	10	9	8	6
BSAS 2	2,5	3,5	4,2	3,8	3,2	3,2	3,2

Polímeros BSA

Estos polímeros con propiedades preferentemente hidrofóbicas, presentan también en menor medida propiedades hidrofílicas y se mojan con el agua, mezclándose con ella, no flotando más en superficie.

En la Tabla 4 se indican las capacidades de absorbancia para distintos productos orgánicos.

A los polímeros BSA0.4 y BSA2 se les efectuaron también diferentes determinaciones según el pH del medio (Tabla 5).

A los productos BSA se les efectuaron análisis por espectroscopía Infrarroja, usándose un equipo FTIR Nicolet 5-SXC dando los siguientes valores atribuibles a uniones presentes en polímero BSA:

3080-3030 cm^{-1} (-CH aromáticos), 1625-1475 cm^{-1} (C-C aromáticos), 1716 cm^{-1} (ácido carboxílico), 990-960 cm^{-1} (-HC=CH- cis), 725-675 cm^{-1} (HC=CH- trans) y 1440 cm^{-1} (alqueno terminal).

La eficiencia energética

Por los Ingenieros Leopoldo Benegas, Jorge P. Bruniard
y Héctor M. Caballero

A partir de los artículos publicados en Petrotecnia 2/98 sobre "Eficiencia energética y fuentes alternativas", los autores de la presente nota analizan particularmente el tema de la eficiencia energética sobre la base de los acuerdos logrados en el Protocolo de Kioto y teniendo en cuenta que en noviembre próximo dicha conferencia continuará sesionando en Buenos Aires.

Nos interesó mucho el Protocolo de la Reunión de Kioto sobre cambios climáticos y nos preocupa la reunión prevista para Buenos Aires en el próximo mes de noviembre. Veamos un poco el porqué.

En primer lugar, recordemos los Principios Guía de las Naciones Unidas relativos al Medio Ambiente, en especial los números 4, 5 y 6.

El Principio N° 4 le da al hombre una responsabilidad especial de conservar la naturaleza; el N° 5, de utilizar los recursos no renovables protegiéndolos de su agotamiento y el N° 6, de apoyar la lucha de los pueblos contra la contaminación.

En este sentido, no son fortuitas las Normas ISO 14000, que establecen las formas para implementar los llamados EMS (*Environmental Management Systems*), cuyos objetivos incluyen los principios mencionados.

También hemos tomado en cuenta los recientes, y aún en desarrollo, planes de la *Environmental Protection Agency* (EPA) de Estados Unidos pa-

ra promover el uso de las ISO 14000, con el fin de lograr planes de autogestión ambiental, con ese ingrediente tan importante que es el llamado "Mejoramiento Continuo".

Además, analizaremos la necesidad de pensar técnicamente, en los términos que se proponen en el presente artículo, nacidos de lo que nos dice el número de *Petrotecnia* de abril próximo pasado.

Vemos que los diversos artículos publicados nos llevan a dos temas principales. Uno es el de la eficiencia energética. Otro, el de las fuentes alternativas de energía, entre las que faltaría la mareomotriz, potencialmente importante en el litoral marítimo argentino. En este artículo nos dedicaremos a la eficiencia energética.

Hay dos conceptos principales a discutir.

El primero es el que nos da Deann Craig, Presidente de la Society of Petroleum Engineers, Estados Unidos, quien nos dice que es inútil discutir la procedencia de lo que la comunidad



quiere cambiar, es decir, parecería que no importara si el CO₂ es causante principal del efecto invernadero o no: deberemos actuar como si así fuera, independientemente del sustento científico de la citada causalidad.

El Protocolo de Kioto logró que los países desarrollados se obligaran a implementar un plan de reducción de emisiones de CO₂. Quedaron en el tintero los países en vías de desarrollo, entre ellos el nuestro. La Argentina ha hecho un importante esfuerzo al hacer máximo, en todo el país, el uso del gas natural (metano) en reemplazo de otros combustibles, y planea seguir haciéndolo.

El segundo concepto es que es inevitable —como nos dice Roberto Pascual, de la Comisión Nacional de Energía Atómica— seguir acotados, como hemos estado siempre, por el Ciclo de Carnot y aquí empezamos con el tema del presente artículo, que es la Eficiencia Energética. Además de la gasificación mencionada, ¿hemos hecho alguna otra cosa que hubiéramos debido hacer o que podemos hacer? Sí, sin duda y sólo a eso nos debemos obligar en noviembre, sin compromisos que pudieran afectar nuestro futuro crecimiento.

Por lo dicho, creemos procedente empezar a hablar en términos de Uso Racional de la Energía (URE), que pareciera ser lo mismo que eficiencia energética, pero más direccionado conceptualmente al propósito mismo de la cosa, que es minimizar la emi-