

La separación de mezclas de aceite-agua es de enorme relevancia en distintas áreas: tratamiento de aguas contaminadas, separación petróleo-agua, procesos de recuperación de solventes, sistemas de ruptura de emulsiones, etc.^{1,2}. En la industria del petróleo en particular las membranas superhidrofóbicas-oleofílicas tienen un gran interés debido a la enorme relevancia económica y ambiental. El objetivo del trabajo es encontrar un método de preparación de mallas superhidrofóbicas sililadas que pueda ser sistematizado para su escalado de manera sencilla y robusta. En este trabajo se emplearon distintas metodologías de elaboración. Finalmente, las membranas fueron caracterizadas empleando diversas técnicas, tanto estructurales como de su performance como membranas de separación.

FUNCIONALIZACIÓN

Se evaluaron distintas estrategias de preparación de membranas superhidrofóbicas sililadas a partir de la modificación superficial de mallas de latón.³ La funcionalización de las mismas consistió de tres etapas: **1.**Anodizado de la malla metálica (preacondicionamiento). **2.** Depósito de nanopartículas de SiO₂ **3.** Silanización de las nanopartículas con hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS). La etapa 1 se mantuvo igual para todas las vías de preparación, pero las etapas 2 y 3 se realizaron cada una por dos métodos alternativos: spray y casting. Se obtuvieron así 4 tipos de mallas: A (spray-casting), B (spray-spray), C (casting-spray) y D (casting-casting).

CARACTERIZACIÓN

WCA

Malla A	Malla B	Malla C	Malla D
159°	162°	158°	163°

Todas las membranas muestran ángulos de contacto (WCA) mayores a 150°, ángulos de deslizamientos menores a 10° y resultaron eficientes para separar mezclas 70/30 GasOil/agua repetidas veces

SEM

Se evaluó la distribución y la morfología del recubrimiento para los 4 tipos de membranas. Se observaron diferencias claras incluso para distintos sectores de una misma malla (A y B)

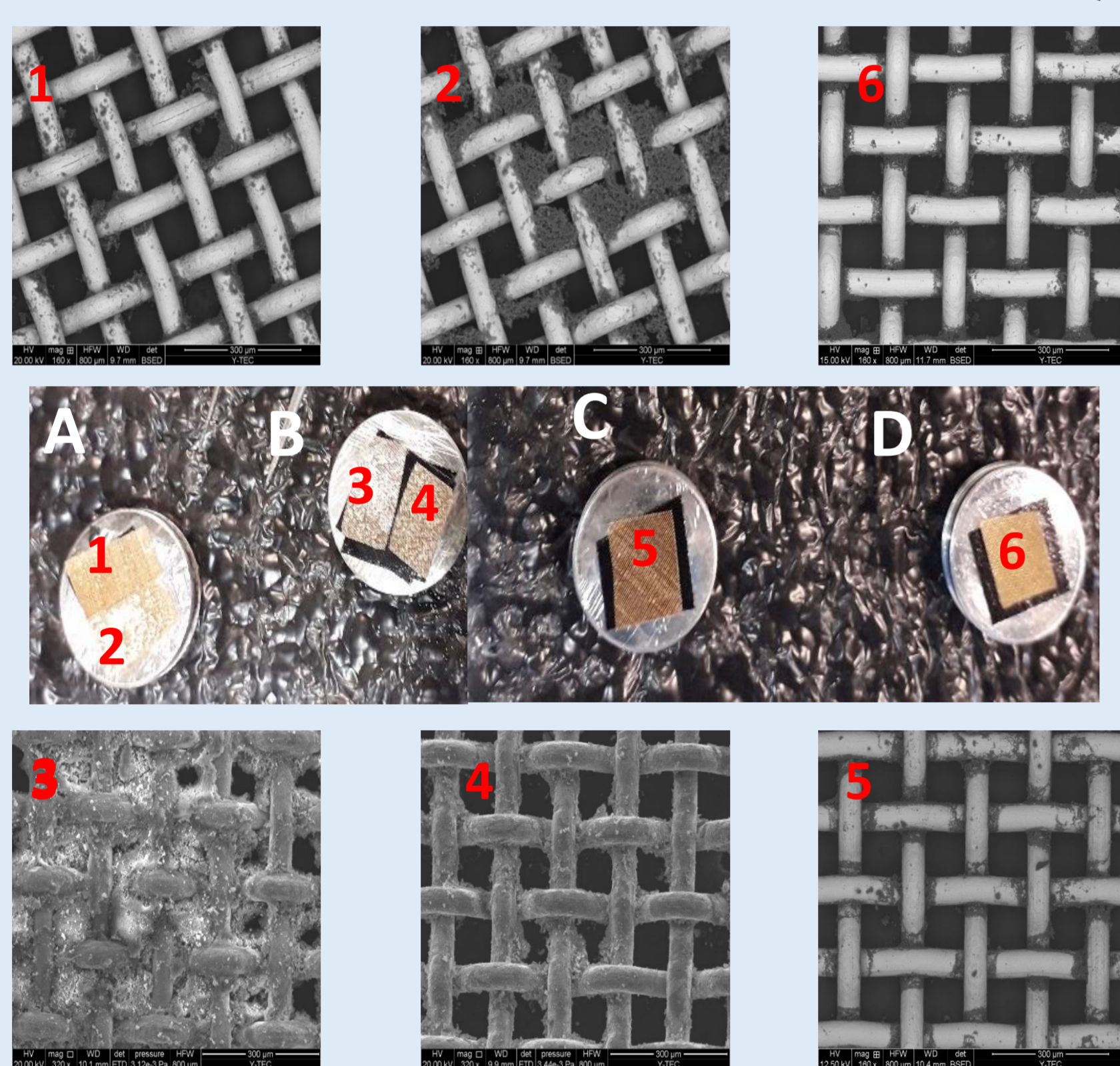


Figura 1. foto de las muestras analizadas por SEM e imágenes registradas para los 4 tipos de mallas.

Estudio estadístico de la composición elemental porcentual de las mallas por EDS

Se muestrearon 4 zonas distintas de la malla de 10x10cm². Se tomaron varios espectros (no menos de 3) de cada zona. El estudio se realizó por duplicado

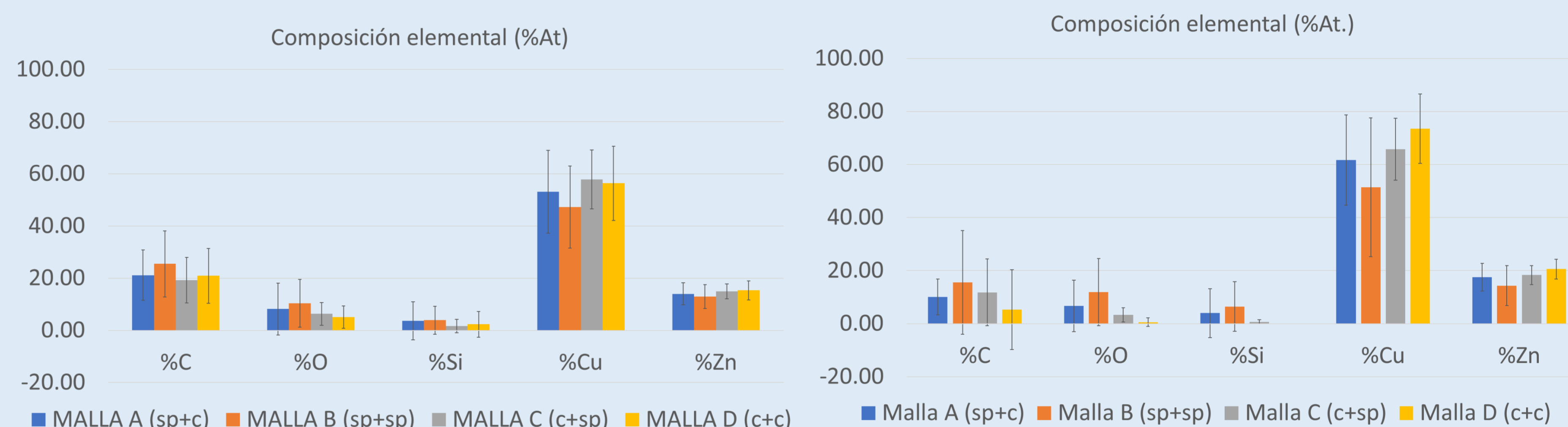


Figura 2. Gráfico de composición elemental (%At) estimado por EDS para cada una de las mallas (izquierda) y su duplicado (derecha).

- Mallas A y B menor % Cu y Zn (latón) respecto a las mallas C y D.
- En los duplicados, en las mallas C y D solo se cuantificaron Cu y Zn: el recubrimiento es demasiado delgado en esos puntos
- Las imágenes SEM evidenciaron la funcionalización por la topología de la superficie.
- Todas las mallas se realizaron pruebas de separación de mezclas hidrocarburo(HC)/ H₂O 70/30 y en todos los casos permeó únicamente la fase hidrocarburo (GasOil).

Estudio frente a cationes divalentes

La aplicación tecnológica que se busca desarrollar a partir de estas membranas requiere que resistan altas concentraciones de cationes divalentes. Se sometieron a dichas condiciones las cuatro membranas obtenidas y posteriormente se analizaron las superficies funcionalizadas con el objetivo de determinar su resistencia a reservorios que presentan tales condiciones.

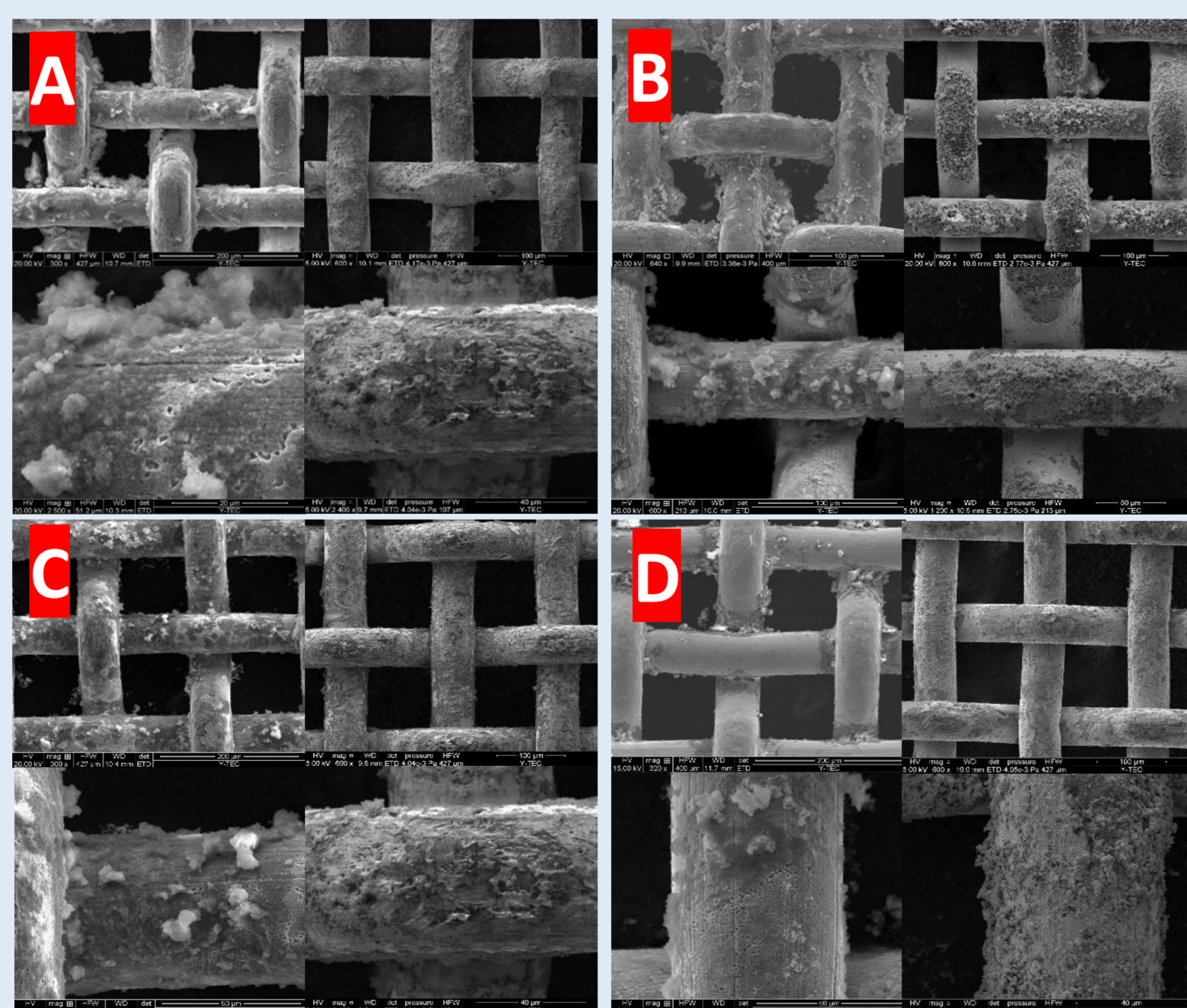
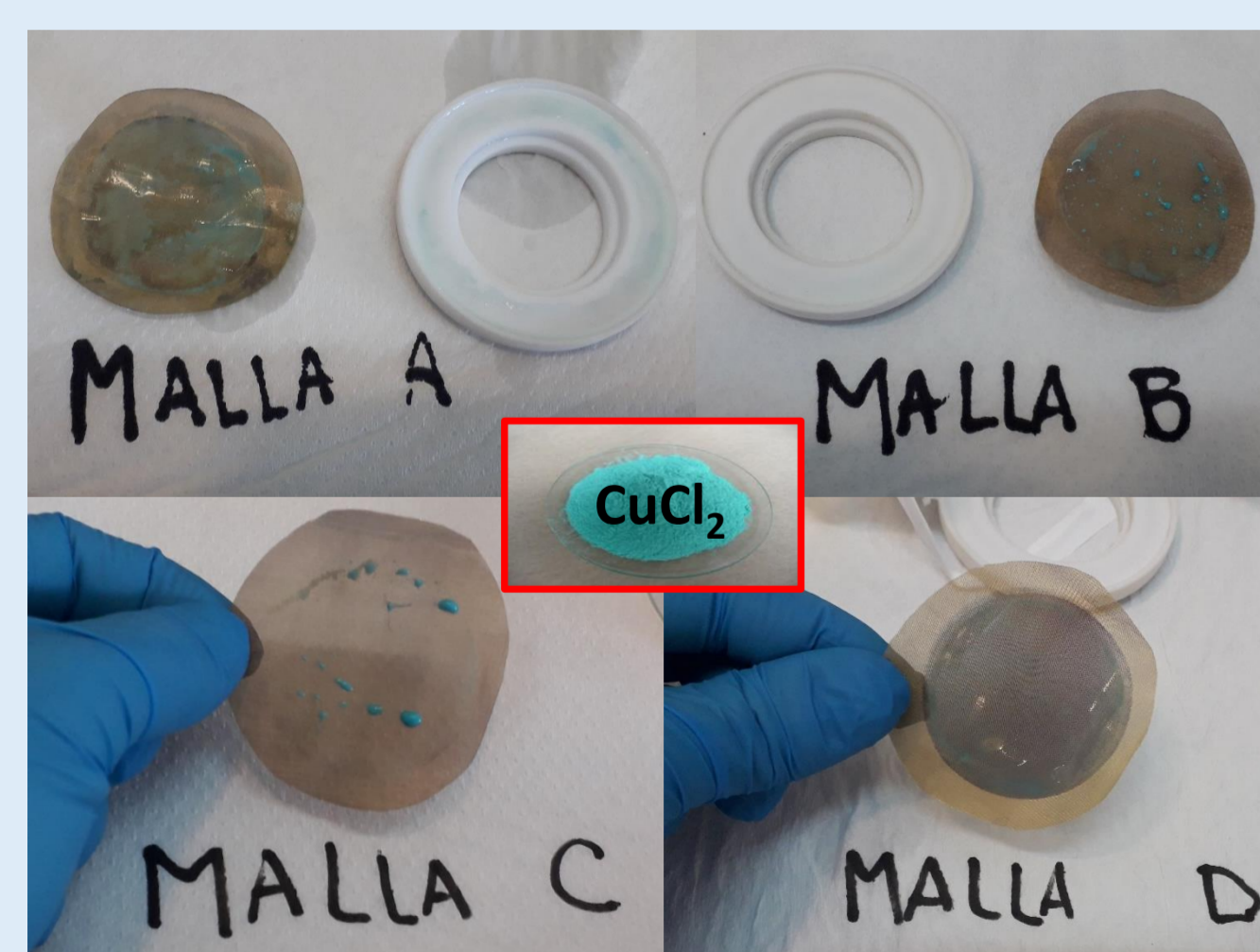


Figura 3. Sección de malla circular luego de estar una semana en solución 2000ppm (0.2%) Ca²⁺ (CaCl₂) y Mg²⁺ (MgCl₂) (izq). Imágenes SEM de las 4 mallas antes y después del tratamiento (derecha).

- Visualmente se evidencia un cambio en la solución en contacto con las mallas (coloración típica de compuestos de Cu²⁺ en solución) y presencia de turbidez.
- Se evaluó visualmente la interacción de las membranas con gotas de agua: si bien no mojan la malla, hay mayor adherencia a la superficie.
- Imágenes SEM evidencian el cambio en la morfología del recubrimiento y la remoción al menos parcial de los agregados de NPs (compatible con la aparición de la turbidez blanquecina en la solución).

La Figura 4 muestra los resultados de altura de columna de agua medida para las membranas en contacto con la solución de cationes divalentes. En todos los casos se ve una caída en la altura de la columna de agua máxima tolerada con el aumento del tiempo de exposición.

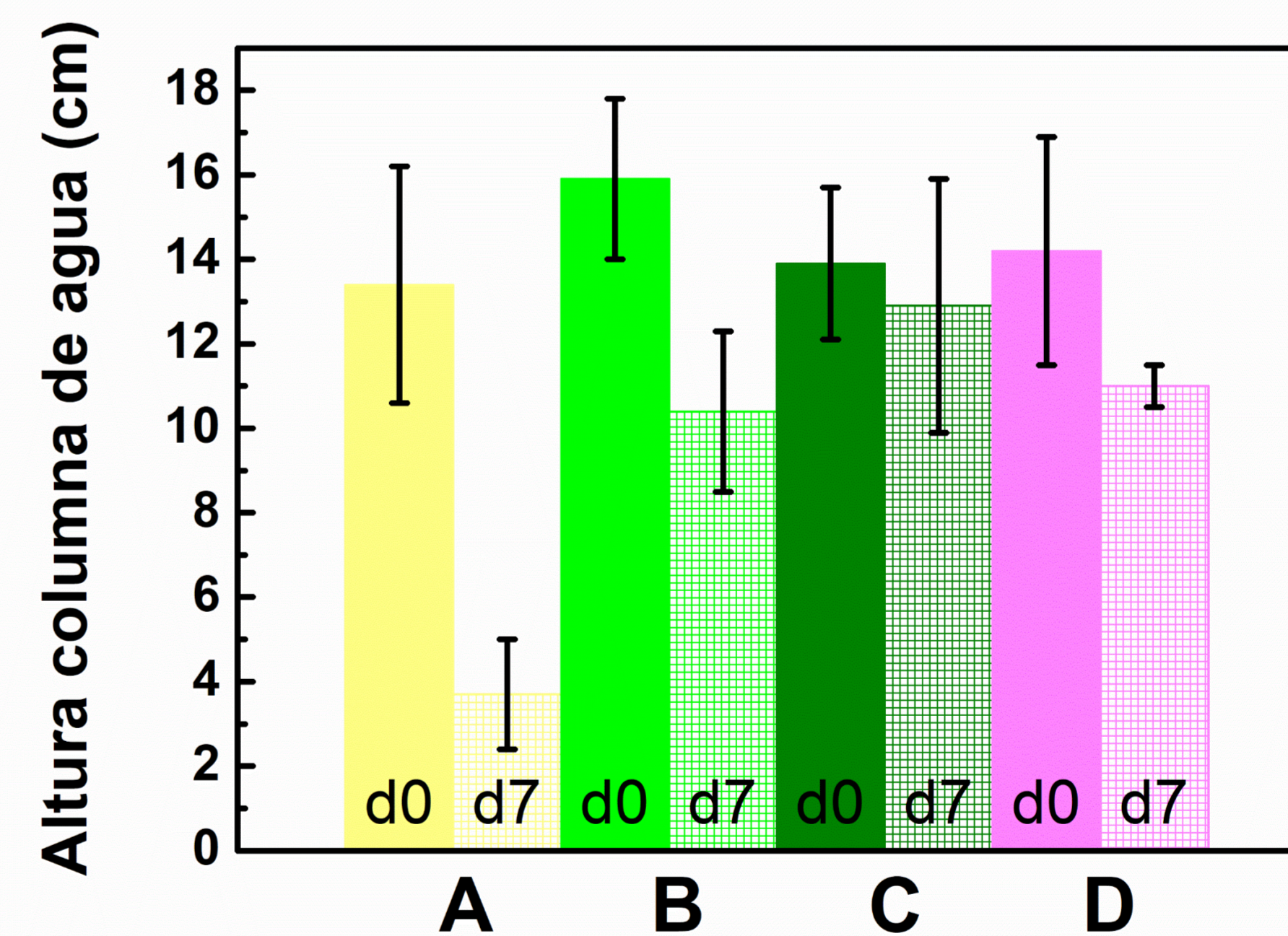


Figura 4. Altura de columna de agua (cm) para las distintas membranas antes (d0) y después de 1 semana (d7) de exposición a cationes divalentes.

CONCLUSIONES

Se evaluaron las propiedades de membranas superhidrofóbicas sililadas preparadas por distintas vías. Los resultados muestran diferencias en las características morfológicas y químicas de la funcionalización. Pese a ello, todas las mallas resultan eficientes para separar las mezclas 70:30 HC/H₂O. Respecto a la exposición frente a cationes divalentes, el recubrimiento se modifica en el período de tiempo analizado. Este comportamiento estaría relacionado con la naturaleza de la unión entre las NPs de SiO₂ y la malla anodizada (interacción electrostática) donde no hay un anclaje covalente de las NPs al sustrato.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Padaki, R.S. Murali, M.S. Abdullah, N. Misdan, A. Mosehlyani, M.A. Kassim, A. F. Ismail. "Membrane technology enhancement in oil-water separation". A review: Desalination, 357 (2015), pp. 197-207.
2. X.J. Yue, Z.D. Li, T. Zhang, D.Y. Yang, F.X. Qiu. "Design and fabrication of superwetting fiber-based membranes for oil/water separation applications". Chem. Eng. J., 364 (2019), 292-309
3. Sosa et al. USPTO 62629366, 2018.