Evaluación de nanopartículas de Sílice (S_iO₂) no modificadas, obtenidas de la cascarilla de arroz en la generación de espumas en medios acuosos

Evaluation of non-modified silica nanoparticles (S_iO_2) , obtained from rice husks in the generation of foams in aqueous media

Oca, José^{1,2*}; Castillo, Jimmy³; Muñoz, Aaron⁴; Pereira, Juan¹

 ¹Laboratorio PHD: FACYT, Universidad de Carabobo, Barbula, Carabobo, Venezuela.
²Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Departamento de Ingeniería de Petróleo, Universidad de Oriente, Monagas, Venezuela
³Laboratorio de Espectroscopia Láser, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
⁴Departamiento de Física: FACYT, Universidad de Carabobo, Barbula, Carabobo, Venezuela.
*josedaniel.oca@gmail.com

Resumen

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal evaluar el comportamiento de las nanopartículas de sílice no modificadas morfológicamente, obtenidas de la cascarilla de arroz (biomasa), para la generación de espumas en medios acuosos. Las nanopartículas de sílice se sintetizaron, sometiendo a la biomasa a una lixiviación con ácido fosfórico (H_3PO_4) a 15 % p/v, seguido de un lavado con agua desionizada y proceso de secado y pirólisis controlada, para finalmente someter al material obtenido un proceso de molienda para lograr tamaños de nanopartículas inferiores a los 50 nanómetros. En esta investigación a las nanopartículas sintetizadas se les realizó una caracterización morfológica aplicando la técnica de: difracción de rayos X (XRD). Asimismo, se realizó evaluación morfológica a la biomasa aplicando la técnica de: microscopia óptica, para analizar el efecto del ácido empleado en la remoción de compuestos y materia orgánica de la superficie de la misma y en la cristalización de la silica biorgánica en los ópalos de la planta de arroz. También, se realizaron pruebas de espumabilidad en medios acuosos (agua dulce, desionizada), empleando el método de Ross-Milles para evaluar la generación y vida útil de la espuma que pueda o no generarse con las nanopartículas y se compararon los resultados con los generados con Laurilsulfato de Sodio (SLS). Las nanopartículas de sílice obtenidas son de 30 nanómetros de tamaño, con un rendimiento en su obtención de 16.30% y una estructura morfologica típica de una nanopartícula mesoporosa de silica amorfa de 82,10%. Las nanopartículas no modificadas morfológicamente con agentes de acoplamiento de silanol o surfactantes catiónicos no presentan capacidad para generar espumas en contraste con los resultados obtenidos con el SLS. La mezcla SLS-nanopartículas no modificadas generó espumas de apariencia densa que son estables y acarrean líquidos en la prueba dinámica de acarreo de líquidos.

Palabras clave: cascarilla de arroz, nanopartículas, ácido fosfórico, espumas, laurilsulfato de sodio

Abstract

The main objective of this research work was to evaluate the behavior of non-morphologically modified silica nanoparticles, obtained from rice husks (biomass), for the generation of foams in aqueous media. The silica nanoparticles were synthesized, subjecting the biomass to leaching with phosphoric acid (H_3PO_4) at 15% w/v, followed by washing with deionized water and a drying process and controlled pyrolysis, to finally subject the material obtained to a process milling to achieve nanoparticle sizes below 50 nanometers. In this research, the synthesized nanoparticles underwent a morphological characterization using the X-ray diffraction (XRD) technique. Likewise, a morphological evaluation of the biomass was carried out applying the technique of: optical microscopy, to analyze the effect of the acid used in the removal of compounds and organic matter from its surface and in the crystallization of the bioorganic silica in the opals of the rice plant. Also, foam

ability tests were carried out in aqueous media (fresh water, deionized), using the Ross-Milles method to evaluate the generation and useful life of the foam that may or may not be generated with the nanoparticles and the results were compared with those generated with Sodium Lauryl Sulfate (SLS). The silica nanoparticles obtained are 30 nanometers in size, with a yield of 16.30% and a typical morphological structure of a mesoporous amorphous silica nanoparticle of 82.10%. Nonmorphologically modified nanoparticles with silanol coupling agents or cationic surfactants do not have the ability to generate foams in contrast to the results obtained with SLS. The unmodified SLS-nanoparticle mixture generated denseappearing foams that are stable and carry liquids in the dynamic liquid-carrying test.

Keywords: rice husks, nanoparticles, phosphoric acid, foams, sodium lauryl sulfate.

1 Introducción

La naturaleza, es una fuente principal de elementos inorgánicos (calcio, silicio, carbono y oxigeno) producidos por organismos y plantas, por lo que muchos estudios se enfocan en sustituir los elementos contaminantes de los procesos industriales, por fuentes renovables y ecológicas como la biomasa, siendo considerada esta la materia prima por excelencia de la síntesis verde (Chodimella, 2020).

La síntesis verde de nanomateriales como: nanopartículas de carbón, nanofibras, nanocompuestos y nanopartículas de base metálica, representa una mejor alternativa a la síntesis química y física de nanomateriales y además de ser amigables con el medio ambiente presentan buena reproducibilidad y escalabilidad (Karade, y col., 2018; Sachan, y col., 2021). En este contexto, las plantas y los desechos agrícolas (biomasa) se han convertido en foco de estudio de muchos investigadores para la síntesis de nanomateriales, debido a que estos están presentes en grandes cantidades como desechos en el medio ambiente (Liu, y col., 2020). La cascarilla de arroz, granos de maíz, bagazo de caña de azúcar y los residuos del bambú, son fuentes abundantes de nanomateriales específicamente de sílice y se pueden usar para la síntesis de los mismos (Rovani, y col., 2018; Rangaraj, y col., 2017).

Las plantas de arroz acumulan grandes cantidades sílice amorfa conocidas como ópalos de plantas en la superficie y en el interior de las hojas, tallos y cáscaras (Currie, y col., 2007; Neethirajan, y col., 2009). Los procesos de la formación de las biosílices se atribuyen por lo general a la policondensación del ácido ortosilícico en los organismos bajo condiciones de presión y temperatura ambiente (Nakamura, y col., 2021); esto indica que de acuerdo a la ubicación geográfica y parámetros locales (presión y temperatura), la composición de la biomasa puede cambiar (Chodimella, 2020). En las plantas de arroz el proceso de silificación se lleva a cabo a través de la transpiración y generalmente está controlado por la materia orgánica, incluida las proteínas que se encuentran en las paredes celulares de la planta (Guerriero, y col., 2016).

Las nanopartículas de sílice (SiO2) obtenidas de la cascarilla de arroz, tienen propiedades mecánicas y ópticas específicas, dependiendo de su estructura y morfología (Sa-to, y col., 2017). La celulosa, es el componente principal de

la cascarilla de arroz; esta contiene cadenas de glucosa unidas de por enlaces β -1,4 (Rosales-Calderon, y col., 2019). Las cadenas paralelas de celulosa forman regiones altamente ordenas y cristalinas, que están intercaladas por regiones desordenadas y amorfas (Béguin, y col., 1994; Ma, y col., 2021). Las regiones amorfas se hidrolizan preferencialmente con ácidos, mientras que las regiones cristalinas son resistentes al ácido (Brinchi, y col., 2013).

Dependiendo de la combustión y de la composición de cáscara de arroz, la ceniza de la misma puede tener diferentes colores, que podrían ser carbón con alto contenido de carbono, cenizas grises con bajo contenido de carbón, ceniza color rosa o blanco sin contenido de carbón. Esto ocurre por el uso de diferentes temperaturas tratamiento, procesos de pre y post purificación con diferentes agentes tales como: ácidos y bases, que permiten la obtención de diferentes estructuras con diferentes grados de pureza (Soltani, y col., 2015).

El objetivo principal de este trabajo, se basó en el estudio del efecto de la lixiviación de la biomasa con ácido fosfórico (H_3PO_4) en la remoción de la materia orgánica y metales de la misma. Así como también su efecto en los procesos de mineralización de las nanopartículas en estudio y sobre sus propiedades morfológicas, las cuales serán caracterizadas a través de las técnicas de: dispersión de luz dinámica (DLS), microscopia óptica, difracción de rayos X (XRD). Asimismo, se evaluó la aplicación que pudieran tener las nanopartículas obtenidas no modificadas, en las propiedades de espumas en diferentes medios acuosos (agua dulce y agua desionizada).

2 Marco Teórico

2.1 Estructura de la Biomasa Vegetal

La biomasa lignocelulósica, por su capacidad de producir una variedad de combustibles y productos químicos se ha convertido en el foco de estudio de la comunidad científica en las últimas dos décadas (Chodimella, 2020). La estructura fundamental de esta biomasa contiene materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es un polímero de glucosa que se une entre sí a través de enlaces glucosídicos β -(1,4); la hemicelulosa, es una cadena de azúcares C5 y C6 denominadas: glucosa, manosa, xilosa, arabinosa, galactosa, ácido glucorónico y lignina (Béguin, y col., 1994). La lignina, presenta una estructura rígida que es capaz de sostener juntas a la celulosa y hemicelulosa, asimismo, dentro de la estructura de la biomasa podemos encontrar otros componentes como aceites terpénicos y materia orgánica (N, P, K, etc.,) y la presencia de todos estos componentes en la estructura de la biomasa dependerá del tipo de esta y de su ubicación de origen (ver Fig. 1) (Chodimella, 2020; Ma, y Otros, 2021).



Fig. 1. Estructura de la biomasa lignocelulósica (Chodimella 2020).

2.2 Nanopartículas

En la actualidad son muchos los desarrollos realizados en el área de la nanotecnología, no obstante, las nanopartículas se han convertido en los materiales más conocidos y estudiados en esta área. Las nanopartículas son definidas como una amplia rama de materiales que incluyen sustancias particuladas, que tienen una dimensión inferior a 100 nanómetros (nm) (Laurent, y col., 2010). Las nanopartículas no son moléculas simples en sí mismas, por lo tanto, están compuestas por tres capas: (a) una capa superficial, que puede funcionalizarse con una variedad de moléculas pequeñas, iones metálicos, surfactantes y polímeros. (b) La capa de la cubierta que es un material químicamente diferente del núcleo en todos los aspectos, y (c) el núcleo que es esencialmente la parte central de la nanopartícula y generalmente se refiere a la propia nanopartícula (Shin et al., 2016).

Dependiendo de su forma general (cristalinidad y número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico) estos materiales pueden clasificarse en 0D, 1D, 2D o 3D (Tiwari, y col., 2012).

2.3 Silica Mesoporosa

Los silicatos mesoporosos M41S fueron sintetizados por primera vez en 1992 por un grupo de científicos en USA y Japón, los primeros estudios realizados a las mismas arrojaron resultados que los perfilaron hasta hoy en día como materiales prometedores para la elaboración de plantillas de materiales en el régimen de tamaños manométricos, esto como resultado del tamaño de poro que estos poseen que puede variar entre 2 y 10 nanómetros (Kowalchuck, y col., 2004; Kresge, y col., 1992). La estructura de estos compuestos está fabricada de especies tetraédricas O⁴ (SiO₄) en una matriz unidimensional de nanotubos en forma de panal; dentro de los poros Q³ los grupos (O₃-SiOH) proporcionan al material propiedades ácidas débiles y actúan como sitios activos donde se realizan una mayor funcionalización de la pared del poro (Beck, y col., 1992; Luan, y col., 1995; Sutra, y col., 1999; Kowalchuck, y col., 2004). La familia M41S se ha clasificado en cuatro grupos principales: (i) MCM-41 con una matriz hexagonal de poros unidireccionales y no interconectados; (ii) MCM-48 con una estructura tridimensional de poros cúbicos; (iii) MCM-50 con una estructura laminar inestable y; (iv) barras desordenas (Bhattacharyya, y col., 2006).

2.3 Espumas

Se definen según el diccionario de la Real Academia Española como un conjunto de burbujas gaseosas separadas por películas delgadas de líquidos que se forman sobre la superficie de un líquido. La película de líquido entre las burbujas tiene dos capas de surfactantes adyacentes con líquidos contenido entre ellas; es imprescindible para la generación de espumas que estas películas de líquido no se rompan al ser sometidas estas a esfuerzos de estiramiento. Los surfactantes también conocidos como tensoactivos son los agentes activos que se emplean para reducir la tensión superficial del líquido, permitiendo así una mayor dispersión gas – líquido.

De acuerdo con Rosen (2004) la vida de la espuma se divide en tres etapas:

Formación de espuma: consiste simplemente en la formación, elevación y la agregación de burbujas en un líquido en que la espuma pueda existir. Cuando las burbujas se elevan a la superficie de un líquido y persisten en ella durante cierto tiempo, sin coalescencia de una con la otra y sin ruptura en el espacio de vapor se produce espuma y los factores que contribuyen a su formación pueden ser por causas físicas y químicas que van desde la agitación hasta la producción de gases, después de una reacción química o bioquímica.

Maduración de la espuma: en esta etapa la espuma ya formada sufre una degradación más o menos lenta, en este transcurso ocurren distintos mecanismos: segregación de burbujas y el drenaje gravitacional, succión capilar y la difusión gaseosa intraburbuja. El primer mecanismo en ocurrir es la separación del gas de la fase líquida en un sistema disperso, lo que conlleva a la elevación de las burbujas a la superficie del líquido y en consecuencia el líquido contenido en la superficie de contacto entre burbujas se drene a la fase líquida, gracias al efecto de la fuerza gravitacional. Seguidamente, debido a los cambios de presión que se presentan en estos sistemas se originan cambios en el volumen de las burbujas, fenómeno conocido como succión capilar. Finalmente ocurre el proceso de la difusión gaseosa, que hace que las burbujas más pequeñas se desinflen en las grandes y desaparezcan.

Estabilidad de la espuma: para que ocurra la generación de espumas en un sistema disperso gas – líquido, debe haber una diferencia de tensión superficial entre el líquido y la capa superficial, cuya composición difiere al resto del líquido gracias a la adición de un tercer componente (surfactante), mientras mayor sea esta diferencia más consistencia y estabilidad tendrá la espuma. Es importante que las espumas no deben ser excesivamente estables, para que su ruptura sea rápida.

3 Procedimiento Experimental

3.1 Obtención de las nanopartículas de silice

Las nanopartículas amorfas de dióxido de silicio (SiO2) a partir de las cenizas de la cascarilla de arroz (Biomasa) se obtuvieron empleando la metodología utilizada por Castillo, y col., (2020); la cual es una modificación de las técnicas reportadas previamente por Bakar, y col., (2016) y Soltani, y col., (2015). En esta técnica primeramente se lavaron las cascarillas de arroz con abundante agua desionizada para eliminar cualquier contaminante soluble y después se lixiviaron por 24 horas con H₃PO₄ al 15% p/v y luego se calentaron a 120 °C durante tres horas para eliminar el agua. Seguidamente, se aumentó la temperatura a 350 °C durante tres horas, lo que generó una degradación de la celulosa, lignina otros componentes orgánicos, evitando la fusión de la sílice. Posteriormente, la temperatura se siguió aumentado a 550 °C durante dos horas para quemar el residuo carbonoso, para finalmente después de este tiempo calentar la muestra a 700 °C durante tres horas para producir las nanopartículas de sílice.

Las nanopartículas de sílice obtenidas se sometieron a un proceso de molienda con un molino de bolas durante al menos veinticuatro horas, para llevar estas a tamaño nanométrico; en este proceso de molienda se verifico el tamaño de las nanopartículas obtenidas por medio de la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).

3.2 Determinación de las propiedades morfológicas de las nanopartículas de sílice y de la biomasa pre y post lixiviación con H₃PO₄

La morfología de las nanopartículas de sílice obtenidas de las cenizas de la cascarilla de arroz se determinó empleando la metodología previamente usada por Choi, y col., (2020), en la que establece el uso de la técnica de difracción de rayos X (XRD) de ángulo pequeño de las nanopartículas, se realizaran en un difractómetro D2 PHASER usando una fuente de 30 kV, 10 mA; se utilizó difracción de ángulo bajo 2 θ en un rango de 7° a 100° para estudiar el orden de largo alcance de las nanopartículas en estudio; esto con el propósito de conocer la estructura cristalina de la misma. Las muestras de la biomasa (cascarilla de arroz) previa y post lixiviación con H_3PO_4 se realizaron caracterizaciones de sus propiedades morfológicas a través de la técnica de microscopia óptica.

3.3 Evaluación del desempeño de las Nanopartículas de Sílice no modificadas en la generación de espumas en medios acuosos

Para evaluar sistemáticamente el rendimiento de la espuma creada por las nanopartículas obtenidas, se empleó el método de Ross-Miles, el cual es el estándar más recomendado en la industria actualmente; Este método en cuanto a presiones no requiere de carga de presión y se puede realizar a temperaturas que no excedan los 90 °C (Xiong, y col., (2019); Ren, y col., (2018); Wylde, y col., (2017); Wang, y col., (2020). Este ensayo se llevó a cabo con muestras de agua fresca y desionizada, con la adición a la muestra de las nanopartículas de sílice no modificadas a diferentes concentraciones en porcentaje peso/peso, asimismo, se compararon estos resultados con los generados adicionando Laurilsulfato de Sodio (SLS) en las mismas proporciones de las nanopartículas en los medios acuosos en estudio. La espuma se generará por la acción del caudal de aire invectado controlado a 5 MPa de presión en el fondo del cilindro graduado (columna de vidrio) que contiene los 100 mL de los tres tipos de muestras evaluados: mezcla agua-nanopartículas de SiO₂, mezcla agua - SLS y mezcla agua-SLS-nanoparticulas de SiO₂ al 1% p/p a 25°C. La propiedad de formación de espuma, estabilización de la espuma y la capacidad de transporte de líquido se caracterizaron respectivamente por el volumen inicial de formación de espuma, el período de vida media y la tasa de transporte de líquido.

4 Discusión y Resultados

Esta investigación se centro inicialmente en el estudio del efecto de la lixiviación con ácido fosfórico en la superficie de la cascarilla de arroz. En la Figura 2A se muestra una microscopia óptica de la biomasa sin tratamiento químico con ácido; en esta se puede distinguir una superficie externa de la cascarilla desigual y rugosa, mientras que la Figura 2C se muestra una imagen de la superficie con una textura más lisa que la onserva en la Figura 2A, esto corrobora lo expuesto por Feng, y col., (2004) de que la lixiviación con ácido en la cascarilla de arroz puede alisar la superficie de esta biomasa. Este cambio en la superficie se debe al proceso de hidrólisis inducido por el H₃PO₄ ocurrido sobre esta que eliminó la materia orgánica y otros compuestos orgánicos que trae originalmente consigo la cascarilla de arroz. Asimismo, en la Figura 2A, también se observa en lado izquierdo de la imagen el área de la superficie interna de la cascarilla de arroz que denota una zona compacta de color blanco, mientras que en la Figura 2B esta área sufre una remoción del marterial orgánico que los investigadores antes mencionados también atribuyen al proceso de

hidrólisis próvido por el efecto del pretramiento con el ácido fosfórico.



Fig. 2. Miscroscopia óptica de la superficie interna y externa de la cascarilla de arroz: (A) sin lixiviar, (B) y (C) lixviadas con H₃PO₄

Una vez aplicada la lixiviación con el H₃PO₄ y analizado mediante la microscopia óptica el efecto de la hidrolisis en la superficie, se llevo a cabo el tramiento térmico mediante la aplicación de un proceso de pirólisis controlada hasta 700°C, donde finalmente se obtuvieron las nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) en un rango de tamaños de comprendido entre 10 y 65 nm una vez que estas fueron sometidas a un proceso de molienda con un molino de bolas por 24 horas. Esto se corrobora en la figura 3, que muestra la curva de distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas y analizadas mediante la técnica de DLS, donde se denota que el tamaño promedio de las partículas obtenidas es de 30 nm. El tamaño de particula promedio obtenido en este estudio es menor que el reportado por Castillo, y col., (2020) que aplicaron la misma metodología de síntesis, partiendo de la misma biomasa, pero lixiviando con ácido clorhídrico a la misma concentración. Esto indica que la lixiviación con H₃PO₄ favorece a la obtención de nanopartículas de tamaños menores en la biomasa en estudio.



Fig. 3. Distribución de tamaños de nanopartículas de SiO₂ lixiviadas con H_3PO_4

A las nanopartículas de dióxido de silicio sintetizadas se les carcterizó morfológicamente con la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 4, se observa que para los ángulos de 12-35° se tiene un pico ancho y poco nítido en 20; esto demuestra que la silca obtenida hasta una temperatura de 700 °C tiene carácter amorfo con un porcentaje en composicional de la muestra de un 82.1%; esto concuerda con lo reportado por Yalcin, y col., (2001); Mor, y col., (2017). La ausencia de picos estrechos en los ángulos 17°, 35°, 45° y 54°, afirman la eficiencia que tuvo la lixiviación ácida en la eliminación de materiales y compuestos orgánicos en la superficie de la biomasa en estudio (Muljani, y col., (2014); Hincapié, y col., (2018).



Fig. 4. Difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de SiO $_2$ lixiviadas con $\rm H_3PO_4$

Las pruebas de espumabilidad en medios acuosos (agua fresca y agua desionizada) se realizaron aplicando el método Ross-Miles, el cual se empleo también para conocer la concentración micelar crítica (CMC) del Lauril sulfato de sodio (SLS) en los medios a analizar arrojando un valor de concentración de 0,23% peso/peso (%p/p); este resultado es igual al reportado por Wang, y col., (2020) en su investigación empleando el mismo compuesto químico. Las concentraciones empleadas de SLS en esta investigación fueron 250; 500; 750 y 1000 ppm respectivamente, las cuales son superiores a la CMC.

En la Figura 5, se muestran los resultados obtenidos para la estabilidad de las espumas generadas con el SLS a las concentraciones antes mencionadas tanto para agua desionizada (Fig. 5A) como para agua fresca (Fig.5B), asimismo, se muestran el volumen de agua recolectado en esta prueba dinámica de acarreo de espuma para cada tipo de muestra en las Figuras 5C y 5D respectivamente. En el caso de la muestra de agua desionizada a las diferentes dosis de evaluación de SLS mostraron un incremento en la generación y estabilidad de las espumas a medida que se aumento la concentración del compuesto químico, así como también un incremento en la recuperación de líquidos (ver Fig. 5 A y B). En el caso de la dosis de 1000 ppm se tuvo un valor inicial de altura de la columna de espuma a diferencia de las demás concentraciones evaluadas como consencuencia de un 25% de volumen de la muestra líquida recuperado. La apariencia visual de la espuma generada en la muestra de agua desionizada con el SLS es menos densa que la generada en las muestras de agua fresca (ver Fig. 6A) a las mismas condiciones de medición y por ende presenta mayor capacidad de acarreo de líquidos; esto corrobora lo expresado por

Ren, y col., (2018) en sus investigaciones sobre el desempeño de agentes espumantes liquidos en la recuperación de líquidos de pozos de gas natural.

La muestra de agua fresca generó una espuma de apariencia visual más densa que la de agua desionizada (ver Fig. 6B), lo cual genero alturas iniciales altas, pero espumas más inestables como se oberva en la Fig. 5C, este comportamiento se debe al drenaje de la película de líquido por efecto de la gravedad que acelera el efecto de rompimiento de la espuma. La recuperación de líquido es inferior a la de la muestra de agua desionizada, debido a que la espuma se hacia más densa a medida que aumenta la concentración de SLS en este tipo de muestra.



Fig. 5. Estabilidad de la espuma y recuperación de líquidos empleando SLS a diferentes concentraciones: 5(A) y (B) muestra de agua desionizada, 5(C) y (D) muestra de agua fresca



Fig. 6. Apariencia de la espuma generada empleando SLS a diferentes concentraciones: 6(A) muestra de agua desionizada, 6(B) muestra de agua fresca

Seguidamente, se realizaron de espumabilidad para las nanopartículas de silice no modificadas morfológicamente, ni funcionalizadas con ningún compuesto químico para mejorar sus propiedades propiedades como agente estabilizador de espumas, los ensayos se llevaron a cabo a 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00% p/p. En la Figura 7A, se muestra que estas muestras independientemente de que sean realizadas en muestras de agua desionizada o fresca genera una espuma inicial que no tiene ningún tipo de estabilidad en el tiempo; este comportamiento de formación se atribuye a la turbulencia que genera el caudal de aire inyectado al interior del cilindro de prueba y la estabilidad es nula por el carácter no hidrofóbico de las nanopartículas en estudio. La Figura 7B, muestra que no se formo una espuma estable con las nanopartículas de silice no modiciadas provenientes de la cascarilla de arroz.



Fig. 7. Estabilidad de la espuma empleando nanopartículas de silice no modificadas a diferentes concentraciones: 7(A) estabilidad de la espuma 7(B) apariencia visual de la espuma generada



Fig. 8. Estabilidad de la espuma empleando SLS y nanopartículas de silice no modificadas - SLS a 1000 ppm en agua fresca

Por último, se evaluó el SLS con la adición de 1% p/p de las nanopartículas de silice no modificadas en agua fresca a una concentración de 1000 ppm para observar el efecto que tiene estas en combinación con el SLS. En este ensayo observamos la generación de espumas poco no densas que acarrearon 10 mL de líquido del fondo.

La estabilidad de la espuma es mayor a la presentada en las muestra donde el SLS solo a esta misma dosis (ver Fig 8); esto indica el efecto estabilizador que tienen las nanopartículas en el medio en estudio a pesar de no poseer un carácter hidrofóbico deseado para este tipo de apliación, debido al aumento de la actividad interfacial entre la película de líquido existente entre la burbuja y burbuja que hace que el drenaje de la película de líquido sea más lento; esto corrobora lo expuesto por Wu, y col., (2020) y Choi, y col., (2020) en sus investigaciones sobre el efecto de las nanopartículas de silice como agente estabilizador de espumas.

5 Conclusiones

El tamaño promedio de las nanopartículas de silice obtenidas de la cascarilla de arroz es de 30 nm. La silica obtenida mediante tratamiento térmico (pirólisis) a una temperatura de 700 °C es de carácter amorfo con porcentaje composicional de 82.1% de este material. La difracción de rayos X, demostró que el material posee un grado de pureza muy alto por la inexistencia de picos estrechos en los angulos de 17°, 35°, 45° y 54°. Las espumas generadas en agua desionizada con SLS son de apariencia menos densas en comparación con las generadas con agua fresca. La recuperación de líquido se ve afectada por la generación de espumas más densas. Las mezclas de agua desionizada y agua fresca con las nanopartículas de silice no modificadas no generan espumas estables. La mezcla SLS con nanopartículas de silice no modificadas al 1%p/p a una dosis de 1000 ppm en agua fresca genera espumas más estables y densas que el SLS solo a la misma dosis y en el mismo medio de evaluación.

Referencias

- Bakar, R. A., Yahya, R., & Gan, S. N. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chem*(19), 189-195. doi:10.1016/j.proche.2016.03.092
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., . . . Schlenker, J. L. (1992). J. Am. Chem. Soc., 114(10834).
- Béguin, P., & Aubert, J.-P. (1994). The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*, 13(1), 25.58. doi:10.1111/j.1574-6976.1994.tb00033.x
- Bhattacharyya, S., Lelong, G., & Saboungi, M.-L. (2006). Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review. *Journal* of Experimental Nanoscience, 1(3), 375-395. doi:10.1080/17458080600812757
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.033
- Castillo, J., Vargas, V., Gonzalez, G., Ruiz, W., & Bouyssiere, B. (2020). Evidence of selective asphaltene subfraction adsorption on SiO2 nanoparticles studied by UV-vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*. doi:10.1080/01932691.2020.1845956
- Chodimella, V. P. (2020). Mesoporous silica-related catalysts for biomass valorization. Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass

Valorization. doi:10.1016/B978-0-12-820236-4.00007-6

- Choi, M., Choi, W.-K., Jung, C.-H., & Kim, S.-B. (2020). The surface modification and characterization of SiO2 nanoparticles for higher foam stability. *Scientific Reports, 10*(1). doi:10.1038/s41598-020-76464-w
- Currie, H. A., & Perry, C. C. (2007). Silica in plants: Biological, biochemical and chemical studies. *Ann. Bot.*, *100*, 1383-1389.
- Feng, Q., Yamamichi, H., Shoya, M., & Sugita, S. (2004). Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. *Cement and Concrete Research*, 34(3), 521-526. doi:10.1016/j.cemconres.2003.09.005
- Guerriero, G., Hausman, J. F., & Legay, S. (2016). Silicon and the plant extracellular matrix. *Front. Plant Sci.*, 7, 1-8.
- Karade, V., Dongale, T., Sahoo, S., Kollu, P., Chougale, A., Patil, P., & Patil, P. (2018). Effect of reaction time on structural and magnetic properties of greensynthesized magnetic nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids*, 120, 161-166.
- Kowalchuk, C. M., Schmid, G., Meyer-Zaika, W., & Huang, Y. &. (2004). Preparation, Characterization, and Condensation of Copper Tellurolate Clusters in the Pores of Periodic Mesoporous Silica MCM-41. *Inorganic Chemistry*, 43(1), 173-180. doi:10.1021/ic0300868
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vatuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). *Nature*, *359*(710).
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. (2010). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem Rev*, *110*, 2574-2574. doi:10.1021/cr900197g
- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., & Zhou, Y. (2020). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavymetal ions. J. Hazard. Mater, 382(121040).
- Ma, L., Liu, L., Liu, X., Li, Y., Feng, Y., Tian, Y., . . . Wang, X. (2021). Acid Hydrolysis to Provide the Potential for Rice-Husk-Derived C/SiO2 Composites for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electronic Materials*, 50(8), 4426-4432. doi:10.1007/s11664-021-08965-x
- Mor, S., Manchanda, C., Kansal, S., & Ravindra, K. (2017). Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *J Clean Prod.*, *143*, 1284-1290.
- Nakamura, E., Ozaki, N., Oaki, Y., & Imai, H. (2021). Cellulose intrafibrillar mineralization of biological silica in a rice plant. *Scientifc Reports, 11*(1). doi:10.1038/s41598-021-87144-8

- Neethirajan, S., Gordon, R., & Wang, L. (2009). Potential of silica bodies (phytoliths) for nanotechnology. *Trends Biotechnol.*, 27, 461-467.
- Rangaraj, S., & Venkatachalam, R. (2017). A lucrative chemical processing of bamboo leaf biomass to synthesize biocompatible amorphous silica nanoparticles of biomedical importance. *Appl. Nanosci.*, 7, 145-153.
- Ren, G., Sanders, A., Friesen, D., & Seymour, B. (2018, october 23). Understanding the Impact of Condensate Composition on Performance of Gas Well Deliquification Surfactants. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/192142-MS
- Rosales-Calderon, O., & Arantes, V. (2019). A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotechnology for Biofuels, 12*(1). doi:10.1186/s13068-019-1529-1
- Rosen, M. J. (2004). Surfactants and interfacial phenomena (3rd ed.). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Rovani, S., Santos, J., Corio, P., & Fungaro, D. (2018). Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash. ACS Omega, 3, 2618-2627.
- Sachan, D., Ramesh, A., & Das, G. (2021). Green synthesis of silica nanoparticles from leaf biomass and its application to remove heavy metals from synthetic wastewater: A comparative analysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* 16(100467). doi:10.1016/j.enmm.2021.100467
- Sato, K., Ozaki, N., Nakanishi, K., Sugahara, Y., Oaki, Y., Salinas, C., . . . Imai, H. (2017). Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics. *RSC Advances*, 7(22), 13065-13071. doi:10.1039/c6ra27317c
- Shin, W.-K., Cho, J., Kannan, A., Lee, Y.-S., & Kim, D.-W. (2016). Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylatefunctionalized SiO2 nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Sci. Rep, 6*, 26332. doi:10.1038/srep26332
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., & González, L. A. (2015). Review on the Physicochemical Treatments of Rice Husk for production of Advanced Materials. *Chem. Eng. J.*(264), 899-935. doi:10.1016/j.cej.2014.11.056
- Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G., & Nagy, J. B. (1999). *Colloids Surf.*, *158*(21).
- Tiwari, J., Tiwari, R., & Kim, K. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and threedimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater Sci*, 57, 724-803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003
- Wang, Y., Wang, H., Zhao, X., Li, C., Luo, J., Sun, S., &

Hu, S. (2020). Effect of hydrophobically modified SiO2 nanoparticles on the stability of water-based SDS foam. *Arabian Journal Of Chemistry*, *13*, 6942-6948. doi:10.1016/j.arabicjc.2020.06.037

- Wu, J., Jia, W., & Xian, C. (1 de July de 2020). Foaming Agent Developed for Gas Wells with Liquid Loading Problem Using New Surfactant and Nanotechnology. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/201249-PA
- Wylde, J. J., Turner, N., Austill, M., Okocha, C., & Obeyesekere, N. (2017, April 3). Development, Testing and Field Application of a Novel Combination Foamer-Iron Sulfide Scale Inhibitor-Corrosion Inhibitor in East Texas. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/184584-MS
- Xiong, C., Cao, G., Zhang, J., Li, N., Xu, W., Wu, J., . . . Zhang, N. (2019). Nanoparticle foaming agents for major gas fields in China. *Petroleum Exploration* and *Development*, 46(5), 1022-1030. doi:10.1016/s1876-3804(19)60259-4
- Yalçin, N., & Sevinç, V. (2001). Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*, 27(2), 219-224. doi:10.1016/S0272-8842(00)00068-7

Recibido: 30 de septiembre de 2022

Aceptado: 12 de diciembre de 2022

Oca, José: MSc. En Ingeniería de Gas. Profesor Contratado Universidad de Oriente (Monagas-Venezuela). Asesor de Ingenieria de Procesos. Estudiante del Doctorado en Química Tecnológica en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) Universidad de Carabobo (Carabobo- Venezuela. ^(a) <u>https://orcid.org/0009-0008-9205-6891</u>

Aarón Muñoz: Dr. Doctor en Ciencias con Especialidad en Óptica. Director del Laboratorio de óptica y materiales (LYOM). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela). aamunozmorales@gmail.com @<u>https://orcid.org/0000-0003-0290-2879</u>

Castillo, Jimmy: Dr. en Química . Profesor Titular Universidad Central de Venezuela (UCV). Correo electrónico: <u>castillojimmy@gmail.com</u> @https://orcid.org/ 0000-0002-6038-1074

Pereira, Juan: Dr. en Ciencias Aplicadas. Director del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Profesor Titular Universidad de Carabobo (Carabobo–Venezuela) y consultor industrial en fenómenos interfaciales. Correo electrónico: jcpereir@uc.edu.ve.@<u>https://orcid.org/0000-0003-4600-</u> 726X