

HÍBRIDOS ARCILLA-ALGA (*CODIUM FRAGILE*). COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN MEDIANTE DRX Y FT-IR

CLAY-ALGAE HYBRIDS (*Codium fragile*). COMPARISON OF TWO OBTAINMENT METHODS BY XRD AND FT-IR ANALYSIS

Hebe Blasetti¹, Fiorela Alassia¹, Ofelia Katusich¹, Stella M. Rios¹

(1) Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Dpto. de Química, (9000) Comodoro Rivadavia, Chubut - Argentina
(e-mail: hebeira@gmail.com)

Recibido: 30/07/2020 - Evaluado: 25/09/2020 - Aceptado: 16/11/2020

RESUMEN

En este trabajo se prepararon materiales híbridos a partir de una arcilla natural (ARC) y el alga *Codium fragile* (COD), utilizando dos métodos distintos de calentamiento, uno convencional (ARCCOD E) y otro con microondas (ARCCOD MO). La caracterización de los materiales obtenidos se realizó mediante DRX y FT-IR. Los resultados evidencian diferencias apreciables de los híbridos con relación a los materiales de partida, indicando en ambos casos una posible intercalación de agua y biomasa de COD en la estructura de ARC, la cual es más evidente en ARCCOD E. El efecto microondas produciría un mayor grado de delaminación en ARCCOD MO, mientras que en ARCCOD E, la estructura original de ARC parecería estar más conservada. En ensayos preliminares se observan capacidades de sorción de petróleo de los híbridos similares a los materiales de partida.

ABSTRACT

In this work, hybrid materials were prepared from natural clay (ARC) and algae *Codium fragile* (COD), using two different heating methods, one conventional (ARCCOD E) and the other with microwaves (ARCCOD MO). The characterization of the materials obtained was carried out by XRD and FT-IR. The results show appreciable differences of the hybrids in relation to the starting materials, indicating in both cases a possible intercalation of water and COD biomass in the ARC structure, which is more evident in ARCCOD E. The microwave effect would produce a higher degree of delamination in ARCCOD MO, while in ARCCOD E, the original ARC structure would seem to be more preserved. Preliminary tests show oil sorption capacities of the hybrids similar to the starting materials.

Palabras clave: química verde, esmectita, *Codium fragile*, materiales híbridos
Keywords: green chemistry, smectite, *Codium fragile*, hybrid materials

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la obtención de materiales híbridos de naturaleza orgánica e inorgánica ha despertado interés debido al gran número de aplicaciones en diversos campos científico-tecnológicos (Saveleva *et al.*, 2019; Fernández *et al.*, 2014; Darder *et al.*, 2007; Paul & Roberson, 2008). Algunos de estos materiales tienen la ventaja que sus síntesis pueden realizarse bajo condiciones suaves (presión atmosférica y temperaturas relativamente bajas) y utilizando o no disolventes en su preparación (Fernandes *et al.*, 2014; Vianna *et al.*, 2004). Estas condiciones permiten poder combinar componentes naturales, como los biológicos y minerales, para crear nuevos materiales híbridos con diferentes características físicas y químicas, las cuales no se deben simplemente a la suma de las contribuciones individuales de sus componentes sino a la fuerte sinergia creada por la presencia de una interfaz híbrida (Salcedo-Bellido, 2014; Paul & Roberson, 2008; Sharafimasooleh *et al.*, 2011). Los componentes orgánicos e inorgánicos pueden interactuar a través de enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc.), a través de enlaces fuertes covalentes o iónicos, o a través de una combinación de ellos, lo cual genera un entorno particular en la interfaz que desempeña un papel fundamental en las propiedades del híbrido (Saveleva *et al.*, 2019; Darder *et al.*, 2007; Vianna *et al.*, 2004).

Los materiales naturales como las arcillas se han utilizado principalmente como catalizadores y soportes de reacciones químicas. Una de las aplicaciones más estudiadas con relación al cuidado del medio ambiente es la sorción de contaminantes, lo cual ha merecido un creciente interés en las últimas décadas. En particular, ciertas características, como sus altas selectividades, bajos costos e inocuidad ambiental, las han convertido en "sorbentes verdes". En esta aplicación, las arcillas suelen modificarse con el agregado de diversos reactivos para mejorar sus propiedades, entre ellas, su hidrofobicidad para favorecer la sorción de contaminantes orgánicos, como el petróleo (Vianna *et al.*, 2004; Sharafimasooleh *et al.*, 2011). Sin embargo, es esperable que los "sorbentes verdes" posean una capacidad de sorción menor que otros súper sorbentes mencionados en la literatura que están diseñados para cumplir su función sin consideraciones medio ambientales, por lo que se requiere una fuerte mejora de sus propiedades para que sean competitivos (Cristiani *et al.*, 2019).

En este sentido, las arcillas naturales como fase inorgánica de un material híbrido favorecen la sorción de especies orgánicas entre sus capas, dando lugar a complejos de organoarcilla de estabilidad y naturaleza variable (Sarkar *et al.*, 2019). Los mecanismos por los cuales se pueden producir los procesos de intercalación son, entre otros, las interacciones del tipo dipolo-iónico y de coordinación, transferencias de protones y electrones, etc. (Vianna *et al.*, 2004). Las esmectitas, en particular las montmorillonitas, tienen excelentes propiedades para la sorción, como el intercambio de cationes, el hinchamiento (*swelling*), la elevada superficie específica, entre otras (Zhu *et al.*, 2016). Las mismas se originan a partir de la disposición espacial de las capas tetraédrica y octaédrica dentro de la estructura laminar. Con el objeto de mejorar sus propiedades, se han propuesto materiales híbridos orgánico-inorgánicos, también denominados arcillas orgánicas u organoarcillas, en diversas aplicaciones (Sharafimasooleh *et al.*, 2011; Cristiani *et al.*, 2019). Una de las posibles modificaciones es la incorporación de biomasa de algas, las cuales se utilizan como biosorbentes en procesos de remediación, tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos (Sarkar *et al.*, 2019; Carrilho *et al.*, 2003).

Actualmente se reconoce la necesidad de utilizar técnicas sustentables en el laboratorio de investigación, que puedan escalar hasta el nivel industrial siguiendo los principios de la denominada Química Verde (Green Chemistry) (Anastas *et al.*, 2000). Entre ellos, el sexto principio destaca la importancia de minimizar los requerimientos energéticos durante las síntesis con el objetivo de minimizar el impacto al ambiente y económico, para lo cual se deben priorizar los métodos a temperatura y presión ambiental. En este sentido, las formas mediante las cuales se suministra energía en la preparación de materiales pueden tener incidencia no solo en los costos asociados sino también en las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos (Vianna *et al.*, 2004; Nain *et al.*, 2019). La caracterización de materiales híbridos preparados a partir de diferentes métodos de calentamiento permitiría inferir en qué medida se alteran las estructuras originales y cómo se afectan las propiedades macroscópicas resultantes.

En la zona de Comodoro Rivadavia predominan las arcillas del tipo esmectitas, principalmente montmorillonita e illita, las cuales han sido ampliamente estudiadas como materiales sorbentes (Zhu *et al.*, 2016; Katusich & Ríos, 2016; Katusich *et al.*, 2016). En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue la obtención de un material híbrido orgánico-inorgánico a partir de arcilla natural y alga mediante dos formas de calentamiento (convencional y por microondas), y su caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materias primas

La arcilla natural (ARC), de gran abundancia en la región de Patagonia Argentina, se extrajo de los alrededores de la ciudad de Comodoro Rivadavia, provincia de Chubut, Argentina (latitud 45° 46' S y longitud 67° 22' O). La muestra se secó a temperatura ambiente, se molió con mortero y se tamizó (tamaño de malla $\leq 65 \mu\text{m}$).

El alga (COD) se recolectó manualmente en playas aledañas a la ciudad de Comodoro Rivadavia (latitud 45°45' S y longitud 67° O), durante la marea baja. A continuación, se lavó con agua destilada, se secó en estufa a 60 °C, se molió con mortero y se tamizó (tamaño de malla $\leq 65 \mu\text{m}$). La identificación de la especie se realizó durante la recolección, para lo cual se consultó literatura especializada (Boraso *et al.*, 2004).

Obtención del material híbrido

Para la obtención de los materiales híbridos (ARCCOD), se secaron aproximadamente 40 mg de polvo de COD y 100 mg de ARC en crisoles de porcelana separados, a 80 °C durante 20 minutos, y posteriormente se mezclaron. A continuación, la mezcla se humectó con unas gotas de agua desionizada para formar una pasta que luego se secó mediante dos métodos diferentes. El primero (ARCCOD E) consistió en un calentamiento convencional con estufa a 80° C durante 20 minutos, tras lo cual la pasta se volvió a hidratar. Este proceso de humectación y secado se repitió 5 veces para lograr una mejor inmovilización. Finalmente, el material obtenido se molió y tamizó para descartar la posible presencia de COD libre. El procedimiento realizado es similar al utilizado para la producción de algas inmovilizadas en gel de sílice (Carrilho *et al.*, 2003). En el segundo método (ARCCOD MO), la técnica anteriormente descrita se modificó reemplazando el calentamiento en estufa por calentamiento en un horno de microondas comercialmente disponible que funciona a 800 W y 2,45 GHz, aprovechando las ventajas del calentamiento volumétrico (Correa & Hernández 2011). Para determinar la potencia del horno de microondas, se siguió el procedimiento realizado por Castañeda *et al.* (2008), realizando un ensayo con 80 mL de una solución de carbonato de potasio en una concentración de 78,5 %, sabiendo que su temperatura de ebullición es 110 °C y se calentó a distintas potencias para determinar el tiempo que alcanza la temperatura de ebullición. El Análisis experimental y gráfico permitió determinar como óptima una potencia única de 60%, 480 W, donde se encuentra un comportamiento constante alrededor de 95 °C desde los 2 hasta los 5 minutos, de esta manera la temperatura no supera los 110 °C y se evita el sobrecalentamiento del material. El recipiente de contención para este ensayo es un crisol de porcelana ya que es un material aislante que no conducen la energía, refleja y absorbe las ondas electromagnéticas en una proporción muy poco significativa y principalmente las transmiten (Moreno *et al.*, 2017). Se realizaron ciclos de 1 minuto, con una fase de enfriamiento entre cada uno, los cuales se repitieron 3 veces hasta secar completamente la pasta. El proceso de humectación y secado se realizó 5 veces y al finalizar, el material obtenido se molió y tamizó para descartar la presencia de COD libre.

Difracción de Rayos X (DRX)

Para caracterizar los materiales mediante DRX, se utilizó un equipo marca Philips, modelo PW 1710, con generador de tensión de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA, y con goniómetro con una amplitud de barrido de 2 a 80° (2 θ). La velocidad de barrido fue de 1° (2 θ)/min, con radiación K α de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La identificación de los diferentes componentes mineralógicos de ARC se realizó analizando los difractogramas obtenidos a partir del polvo desorientado de la muestra total y agregados orientados de la arcilla purificada (ARC P) (Thorez, 1976).

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Para caracterizar los materiales por FT-IR, se utilizó un espectrómetro FT mid-IR InfraLUM FT-08 equipado con software SpectraLUM. Para la elaboración de las pastillas de KBr, se pesó en una balanza analítica 0,1 g de cada muestra a analizar y 0,2 g de KBr por pastilla. A continuación, se mezclaron y molieron hasta homogeneización. La mezcla se transfirió a un molde prensor de una prensa hidráulica con sistema de vacío, llegando a aplicar una carga de hasta 10 toneladas. Al finalizar el proceso de prensado, se obtuvo la pastilla lista para proceder a la adquisición del espectro. El alcance de los espectros de infrarrojo presenta un intervalo espectral de 350 a 4000 cm^{-1} . En base a ellos, se seleccionaron e identificaron los grupos funcionales presentes en los materiales, previa corrección de las líneas de base (Nikolic, 2011). El software utilizado para el procesamiento de los espectros fue el SpectraLUM. Los espectros FT-IR fueron normalizados según la ecuación (1):

$$Y_i^N = \frac{(Y_i - \mu)}{\sigma} \quad (1)$$

donde Y_i^N es el valor de transmitancia transformada, Y_i es la transmitancia para el número de onda i , μ es la media de transmitancia de 4000 cm^{-1} a 350 cm^{-1} y σ es la desviación estándar para el mismo rango de números de onda (Ferro *et al.*, 2019).

Capacidad de sorción de petróleo

Se realizaron ensayos preliminares sobre el comportamiento sortivo de los materiales híbridos para poder comparar sus características con el material de partida, para ello se evaluó la capacidad de sorción que expresa la masa de petróleo sorbido por gramo de material sorbente, siguiendo la norma ASTM F726-17 para materiales catalogados como tipo II sin consolidar y particulado. Se utilizaron 4g de cada uno de los materiales por ensayo en triplicado y la capacidad de sorción se calculó por medio de la ecuación (2).

$$C = \frac{(m_t - m_s)}{m_s} \quad (2)$$

donde C es la capacidad de sorción de hidrocarburos ($\text{g/g}_{\text{sorbente}}$), m_t es la masa del sorbente e hidrocarburo sorbido (g) y m_s es la masa del sorbente seco (g).

El petróleo crudo de la cuenca del Golfo San Jorge se caracterizó por cromatografía en columna con sílica gel para separar las fracciones alifática, aromática, y polar, previa precipitación de asfaltenos con n -pentano. La metodología fue adaptada del método 3600 C Cleanup de la EPA. Se utilizaron los solventes, hexano, benceno, mezcla cloroformo-metanol, de grado HPLC libres de impureza. Los protocolos de obtención y preservación de la muestra fueron los que se utilizaron en trabajos previos (Nudelman *et al.*, 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las algas utilizadas correspondieron a *Codium fragile*, macroalgas que se encuentra en los niveles inferiores de la costa intermareal de Comodoro Rivadavia. Son plantas resistentes, de color verde musgo, de hasta 30 centímetros de altura. Sus ramas son cilíndricas, ramificadas dicotómicamente, con rúmulas del décimo orden (Boraso *et al.*, 2004).

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de ARC, ARCCOD E, ARCCOD MO y COD. ARC presenta señales continuas entre los 12 y 15 Å, las cuales sugieren, junto con la señal a 4,47 Å presencia de esmectita. Las señales a 10 Å, 9 Å y 7,2 Å indicarían la presencia de illita, mica y caolinita, respectivamente. Las señales a 4,25 Å y 3,34

Å corresponderían al cuarzo, mientras que a 3,96 Å, 3,21 Å y 3,18 Å serían de feldespatos y plagioclasas. Además, se observó la banda de reflexión a 1,5 Å (no se muestra en la figura), característica de una esmectita octaédrica. Esta información fue posteriormente confirmada a partir de una muestra de ARC purificada (ARC P) (Carrado *et al.*, 2006), a la que se le aplicaron tres tratamientos: agregado orientado secado al aire (AO), exposición al etilenglicol (EG) y calcinación a 550 °C. La muestra purificada presenta una reflexión a 12,12 Å, que se desplaza hacia 16,59 Å en la muestra glicolada y se contrae a 10 Å en la calcinada, lo cual confirma la presencia de esmectita. A partir de la interpretación realizada por comparación con los patrones de difracción (Moore & Reynolds, 1989), se establece que la muestra de arcilla corresponde a esmectita, predominando montmorillonita e illita, y como fases acompañantes mica, caolinita, cuarzo, feldespatos y plagioclasas.

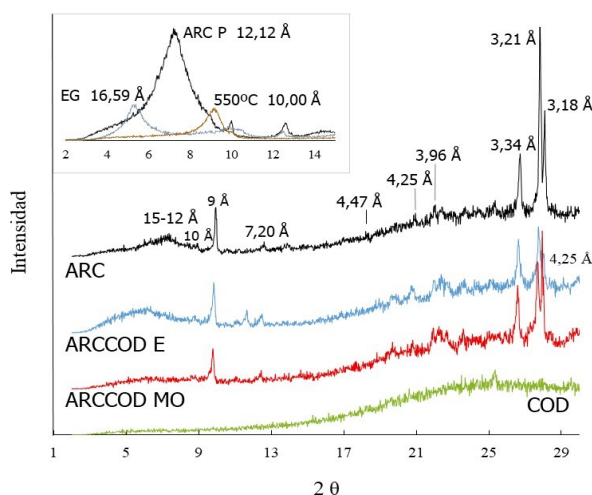


Fig. 1: Difractogramas de ARC, ARCCOD E, ARCCOD MO y COD. En el eje y se representa la intensidad relativa frente al ángulo de Bragg 2θ . En la figura pequeña se muestran los difractogramas de arcilla purificada (ARC P), arcilla purificada tratada con etilenglicol (EG) y arcilla purificada calcinada a 550°C.

El análisis del difractograma de COD muestra la falta de cristalinidad característica de los materiales amorfos. La comparación de los difractogramas de los materiales híbridos ARCCOD E y ARCCOD MO, por su parte, pone de manifiesto diferencias apreciables con relación a los materiales de partida. En el caso de ARCCOD E, se conserva la estructura cristalina de la arcilla y hay un aumento del espaciado interlamilar d_{001} desde 12-15 Å (ARC) hacia 14-18 Å en el híbrido.

Este aumento podría interpretarse como un acomodamiento de agua y/o biomasa del alga entre las láminas de la arcilla, quedando estas relativamente ordenadas como lo estaban en ARC (Dimonie *et al.*, 2008). En ARCCOD MO se evidencia la pérdida parcial de cristalinidad del componente arcilloso acompañada de una mayor similitud al difractograma de COD, lo cual sugeriría un cierto grado de delaminación de las láminas de arcilla y la biomasa del alga dispersa entre ellas (Vianna *et al.*, 2004; Sharafimasooleh *et al.* 2011; Moore & Reynolds, 1989). Si bien la intensidad de la señal correspondiente al espaciado interlamilar d_{001} es muy baja, se observa un corrimiento hacia menores ángulos, de modo similar al de ARCCOD E.

Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 2 se muestran los espectros de ARC, ARCCOD E, ARCCOD MO y COD. Para ARC, las bandas de absorción características entre 3600 - 3400 cm^{-1} corresponden al estiramiento de O-H coordinados al Al en la capa octaédrica ($\sim 3615 \text{ cm}^{-1}$) y al estiramiento de O-H coordinados a M^+ en las intercapas ($\sim 3438 \text{ cm}^{-1}$). Además, la banda en $\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$ correspondería a la deformación de los enlaces H---O-H en el agua de

hidratación. Entre 1000 - 400 cm^{-1} se encontrarían las bandas características del estiramiento Si-O de la capa tetraédrica ($\sim 1022 \text{ cm}^{-1}$), Si-O en el cuarzo ($\sim 772 \text{ cm}^{-1}$), Si-O-Al de la capa octaédrica (525 cm^{-1}); y deformación Si-O-Si ($\sim 451 \text{ cm}^{-1}$) (Sarkar *et al.*, 2019; Gournis *et al.*, 2004; Monvisade & Siriphannon, 2009).

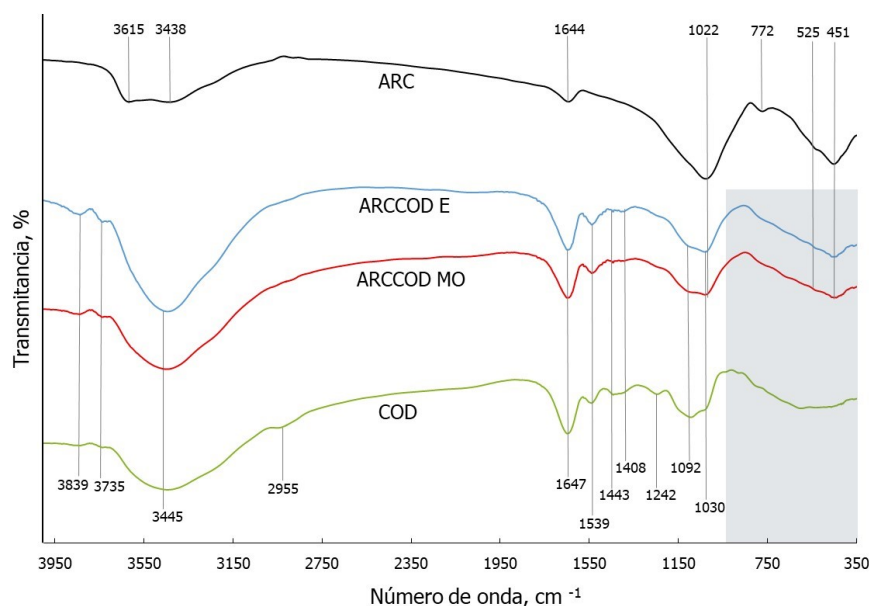


Fig. 2: Espectros FTIR de ARC, ARCCOD E, ARCCOD MO y COD, en el intervalo 4000 - 350 cm^{-1} . Las líneas verticales indican señales características que interceptan los espectros que las presentan. La zona sombreada es la llamada "huella digital".

Para COD, se observan señales alrededor de $\sim 3839 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3735 \text{ cm}^{-1}$ que corresponderían, respectivamente, al estiramiento y deformación del enlace de hidrógeno, O-H...O, en agua libre superficial en clústeres de número variables de moléculas (Sharafimasoleh *et al.*, 2011). En cuanto a la caracterización bioquímica, la banda en $\sim 3445 \text{ cm}^{-1}$ correspondería al estiramiento N-H en proteínas (amida A); mientras que las bandas entre 2950 - 1400 cm^{-1} corresponderían al estiramiento simétrico y asimétrico de H-C-H alifático en lípidos y carbohidratos ($\sim 2955 \text{ cm}^{-1}$), al enlace C-O en proteínas (amida I) y lípidos ($\sim 1647 \text{ cm}^{-1}$), al enlace N-H en proteínas (amida II) ($\sim 1539 \text{ cm}^{-1}$), a la deformación de los enlaces CH_2 y CH_3 asimétricos en proteínas y lípidos ($\sim 1443 \text{ cm}^{-1}$), y al estiramiento C-O simétrico en COO y señales de proteínas (amida III) ($\sim 1408 \text{ cm}^{-1}$) (Salem *et al.*, 2015; Estevez *et al.*, 2009; Özer *et al.*, 2016; Jebesen *et al.*, 2012; Bucarito *et al.*, 2014; Barraza-Garza *et al.*, 2013). La señal en $\sim 1242 \text{ cm}^{-1}$ asociada al estiramiento asimétrico de los enlaces O=S=O del éster sulfato (región entre 1260 - 1220 cm^{-1}) se debería a la presencia de polisacáridos sulfatados (Prado-Fernández *et al.*, 2003). Las bandas características en $\sim 1092 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ corresponderían a C-O y C-O-C orgánicos, respectivamente (Zhang *et al.*, 2010; Fernández *et al.*, 2011; Kocer *et al.*, 2018). Las algas verdes del género desarrollan paredes celulares complejas, con β (1 \rightarrow 4) D-mananos como los principales componentes fibrilares (Estévez *et al.*, 2009). La región comprendida entre 1000 - 350 cm^{-1} contiene una mezcla compleja de desplazamientos a partir de múltiples señales, atribuibles a estructuras cuaternarias macromoleculares. Es la denominada "huella digital" (Sarkar *et al.*, 2019).

En el caso de los materiales híbridos, puede observarse que ambos espectros presentan bandas características tanto de la arcilla como del alga. Un análisis en detalle de algunas regiones de los espectros FT-IR se muestra en la Figura 3. En la Figura 3A puede observarse el incremento de la intensidad y el leve desplazamiento hacia menores números de onda de las señales entre 4000 - 3700 cm^{-1} , especialmente en ARCCOD E, lo cual podría deberse a la incorporación de agua durante la preparación que no fue totalmente eliminada durante el calentamiento. Las señales correspondientes a O-H coordinados a Al (capa octaédrica), a O-H coordinados M^+

(en la intercapa) y/o OH de enlaces hidrógeno de ARC se pierden o están desplazadas en los híbridos, como puede observarse en 3615 y 3438 cm^{-1} para ARCCOD E y ARCCOD MO, respectivamente.

Si bien en 3445 cm^{-1} ambos híbridos presentan la señal correspondiente a amida A de COD, la mayor intensidad en ellos sugeriría un corrimiento de la señal de ARC en 3438 cm^{-1} hacia 3445 cm^{-1} , lo cual podría deberse a la intercalación de los grupos NH de la amida de COD en ARC (Monvisade & Siriphannon, 2009). Además, en los híbridos está ausente la señal en 2955 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del enlace C-H en lípidos y carbohidratos de COD. Cabe mencionar que COD presenta un contenido de carbohidratos de $\sim 21\%$ p/p y proteínas 6%, mientras que de lípidos solo contiene entre 2 a 3% p/p (Kolsi *et al.*, 2017).

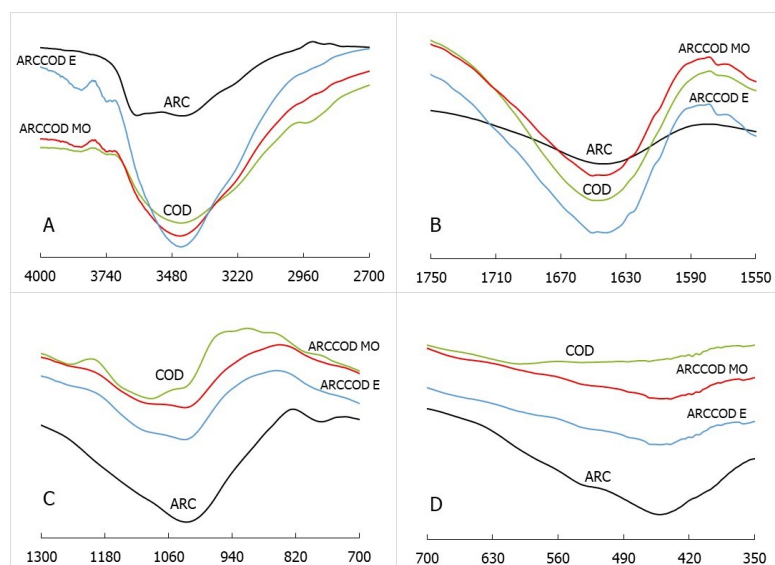


Fig. 3: Espectros FTIR parciales de ARC, ARCCOD E, ARCCOD MO y COD en el intervalo 4000 – 2700 cm^{-1} (A), 1750 – 1550 cm^{-1} (B), 1300 – 700 cm^{-1} (C) y 700 – 350 cm^{-1} (D).

Otra región de los espectros FTIR en la cual se evidencian desplazamientos de señales se muestra en la Figura 3B, entre 1655 - 1640 cm^{-1} . Las señales de estiramiento C-O en COD se desplazan levemente en los híbridos. Además, la deformación del enlace O-H en 1644 cm^{-1} correspondiente al agua de hidratación es más intensa en ARCCOD E, lo cual podría estar relacionado con la forma de preparación.

En la Figura 3C se muestra, principalmente, la pérdida de algunas señales de COD en los híbridos entre 1300 - 700 cm^{-1} , especialmente aquellas relacionadas con biomoléculas del tipo polisacáridos, abundantes en las paredes celulares de COD. En los híbridos, el estiramiento Si-O, que en la arcilla es la señal más intensa ($\sim 1022 \text{ cm}^{-1}$), se encuentra disminuido y desplazado hacia un mayor número de onda ($\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$). Las señales de la deformación Si-O en los híbridos (521 cm^{-1}) y deformación Si-O-Si ($\sim 451 \text{ cm}^{-1}$) son de menor intensidad que las presentes en ARC. Es necesario señalar que esta región el espectro se solapa con la denominada "huella digital" del alga.

Capacidad de sorción de petróleo

Se realizaron ensayos preliminares de sorción para los cuales se utilizó un petróleo crudo caracterizado en base a sus fracciones (42 % alifática, 34 % aromática, 6 % polar y 18 % asfáltica). Los resultados muestran una capacidad de sorción (g/g sorbente) de los materiales ARC, COD, ARCCOD E y ARCCOD MO de 6,27; 6,51; 5,85

y 7,41, respectivamente. Las diferencias observadas no resultan significativas con la técnica utilizada, por lo cual se avanzará en este sentido en investigaciones futuras.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados de la caracterización estructural de los materiales híbridos obtenidos sugiere que se produjo intercalación de ciertos componentes del alga en el espacio interlaminar de la arcilla. El aumento del espaciado interlaminar por DRX sería compatible con esta posibilidad.

Asimismo, la disminución del estiramiento Si-O de la capa tetraédrica de la arcilla y leve corrimiento hacia número de onda mayor observado por FT-IR sugieren una modificación del entorno de dicho grupo funcional. Dada la cercanía directa de la capa tetraédrica con el espacio interlaminar, la intercalación de sustancias en el mismo podría ser el origen de dicha modificación (He *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2010). En relación a esto, la mayor intensidad en los híbridos de la señal correspondiente a amida A de COD sugeriría un corrimiento de la señal de ARC en 3438 cm^{-1} hacia 3445 cm^{-1} , lo cual podría deberse a la intercalación de los grupos NH de la amida de COD en ARC (Monvisade & Siriphannon, 2009).

Por otro lado, se evidencia una incorporación de agua en la estructura de los híbridos como producto del tratamiento. Con relación al efecto de las diferentes formas de calentamiento, DRX muestra un mayor grado de delaminación (parcial) en el tratamiento por microondas respecto del calentamiento convencional en estufa.

El estudio de materiales híbridos, incorporando materia orgánica a una matriz inorgánica para mejorar las propiedades de los materiales de partida utilizando microondas, presenta como ventaja la reducción del tiempo del proceso de hasta un 80 %, y el ahorro energético que esta disminución en el tiempo conlleva. Además, en su preparación no se han utilizados reactivos tóxicos y/o peligrosos. Si bien, en los ensayos preliminares, no se observan mejoras sustanciales de la capacidad de sorción de petróleo se ha logrado la preparación de un sorbente sustentable, a bajo costo, respetuoso con el medio ambiente y potencialmente competitivo (Cristiani *et al.*, 2019) a partir de materiales regionales. Otro valor agregado, no menos importante, es que una vez utilizado podría reintegrarse al suelo como sustrato de enmiendas, previa evaluación ecotoxicológica. La presencia de la biomasa de alga aportaría nutrientes favoreciendo los procesos microbiológicos involucrados en la biodegradación del petróleo y por lo tanto en la recuperación de estos.

AGRADECIMIENTOS

A la Secyt de la UNPSJB y al CONICET (beca doctoral) por el apoyo económico para la realización de la presente investigación. A la Dra. Adriana Nillni del Dpto. de Geología de la UNPSJB, y Dra. María Laura Fernández de la Facultad de Ingeniería de la UNCo, por la buena predisposición en la obtención de los difractogramas DRX y de los espectros FT-IR, respectivamente.

REFERENCIAS

- Anastas, P.T., Heine, L.G. & Williamson, T.C. (Eds.). (2000). *Green Chemical Syntheses and Processes*. ACS Symposium Series.
- Barraza-Garza, G., de la Rosa, L.A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M. & Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Rev. Latinoam. Quím.*, 41 (3), 125-148.
- Boraso, A.L., Rico, A.E., Perales, S., Pérez, L. & Zalazar, H. (2004). *Algas marinas de la Patagonia*. Una Guía Ilustrada. Buenos Aires: Vázquez Mazzini. pp. 54-55.

- Bucarito, J., Fuentes, M.V., Prin, J.L., García, A., Rojas, L., Barrios, E. *et al.* (2014). Síntesis y uso de hidrogeles de poli(acrilamida) para la evaluación de metales biodisponibles en aguas intersticiales de los sedimentos del golfo de Cariaco (Venezuela). *Rev. Iberoam. Polím.*, 15 (1), 7-20.
- Carrado, K.A., Decarreau, A., Petit, S., Bergaya, F. & Lagaly, G. (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Dev. Clay Sci.*, 1, 115-139.
- Carrilho, E.N.V., Nóbrega, J.A. & Gilbert, T.R. (2003). The use of silica-immobilized brown alga (*Pilayella littoralis*) for metal preconcentration and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 60 (6), 1131-1140.
- Castañeda, F.A.N., Camargo, C.P.G., & Plazas, D.L.H. (2008). Método para la determinación de la humedad en suelos granulares utilizando horno microondas. *Rev. Épsilon*, 10, 23-31.
- Correa Cuevas, L.P., & Hernández Baltazar, E. (2011). El uso de las microondas en la industria farmacéutica. *Rev. Mex. Cien. Farm.*, 42 (4), 6-25.
- Cristiani, C., Iannicelli-Zubiani, E.M., Dotelli, G., Finocchio, E., Gallo Stampino, P. & Licchelli, M. (2019). Polyamine-Based Organo-Clays for Polluted Water Treatment: Effect of Polyamine Structure and Content. *Polymers*, 11 (5), 897.
- Darder, M., Aranda, P. & Ruiz-Hitzky, E. (2007). Bio-nanocomposites: nuevos materiales ecológicos, biocompatibles y funcionales. *An. Quím.*, 103 (1), 21-29.
- Dimonie, D., Constantin, R., Vasilevici, G., Popescu, M.C. & Garea, S. (2008). The dependence of the XRD morphology of some bionanocomposites on the silicate treatment. *J. of Nanomat.*, 1, 1-7.
- Estevez, J.M., Fernández, P.V., Kasulin, L., Dupree, P. & Ciancia, M. (2009). Chemical and in situ characterization of macromolecular components of the cell walls from the green seaweed *Codium fragile*. *Glycobiology*, 19 (3), 212-228.
- Fernandes, F.M., Baradari, H. & Sánchez, C. (2014). Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.*, 100, 2-21.
- Fernández, P.V., Ciancia, M. & Estevez, J.M. (2011). Cell wall variability in the green seaweed *Codium vermilara* (Bryopsidales Chlorophyta) from the Argentine coast 1. *J. phycol.*, 47 (4), 802-810.
- Ferro, L., Gojkovic, Z., Gorzsás, A. & Funk, C. (2019). Statistical Methods for Rapid Quantification of Proteins, Lipids, and Carbohydrates in Nordic Microalgal Species Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Molecules*, 24 (18), 3237.
- Gournis, D., Georgakilas, V., Karakassides, M.A., Bakas, T., Kordatos, K., Prato, M. *et al.* (2004). Incorporation of fullerene derivatives into smectite clays: a new family of organic-inorganic nanocomposites. *J. Am. Soc.*, 126 (27), 8561-8568.
- He, H., Yang, D., Yuan, P., Shen, W. & Frost, R.L. (2006). A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *J. Colloid Interface Sci.*, 297 (1), 235-243.
- Jebsen, C., Norici, A., Wagner, H., Palmucci, M., Giordano, M. & Wilhelm, C. (2012). FTIR spectra of algal species can be used as physiological fingerprints to assess their actual growth potential. *Physiol. Plant.*, 146 (4), 427-438.

- Katusich, O., Vallone, A., Blasetti, H., Alassia, F., Ríos, S.M., Sapag, K. *et al.* (2016). Evaluation of sorptive capacity of natural clay, pillared clay, and alga-modified clay to contain oil spills in soil. *Am. J. Mod. Chem. Eng.*, 2(1), 15-25.
- Katusich, O. & Ríos, S.M. (2016). Materiales naturales alternativos para la remoción de hidrocarburos en suelos. *Mat. Ads. y Cat.*, 8, 5-12.
- Kocer, A.T., Inan, B. & Ozcimen, D. (2018). Adsorption of Remazol Brilliant Blue R by raw and carbonized macroalgal wastes. *Environ. Res. Technol.*, 1 (4), 40-46.
- Kolsi, R.B.A., Frikha, D., Salah, H.B., Jribi, I., Patti, F.P., Allouche, N. *et al.* (2017). Phenolic composition and biological activities of brown alga *Dictyopterus polypodoides*. *J. Pharmacogn. Phytochem.*, 6(2), 109-111.
- Ma, Y., Zhu, J., He, H., Yuan, P., Shen, W. & Liu, D. (2010). Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochim. Acta A.*, 76(2), 122-129.
- Monvisade, P. & Siriphannon, P. (2009). Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Appl. Clay Sci.*, 42(3-4), 427-431.
- Moore, D.M. & Reynolds Jr, R.C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press (OUP).
- Moreno, A.H., Hernández-Maqueda, R. & Ballesteros, I. (2017). *Secado industrial con energía microondas*. In: Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas, Editors: Menéndez, J.A., Moreno, A.H. Imprint: Universidad Técnica de Cotopaxi, pp. 85-118.
- Nain, S., Singh, R. & Ravichandran, S. (2019). Importance of Microwave Heating In Organic Synthesis. *Adv. J. Chem.-Section A*, 2(2), 94-183.
- Nikolic, G. (2011). *Fourier transforms: new analytical approaches and FTIR strategies*. En Nikolic, G. (ed.). BoD-Books on Demand (pp. 2, 15-39) Croatia: InTech.
- Nudelman, N. S., Ríos, S. M., & Katusich, O. (2008). Application of some physical organic chemistry models to the study of oil spills residues in Patagonian soils. *J. Phys. Org. Chem.*, 21(4), 329-337.
- Özer, T., Yalçın, D., Erkaya, I.A. & Udoh, A.U. (2016). Identification and Characterization of Some Species of Cyanobacteria, Chlorophyta and Bacillariophyta Using Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *IOSR J. Pharm. Biol. Sci.*, 11(6), 20-27.
- Paul, D.R. & Roberson, L.M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
- Prado-Fernández, J., Rodríguez-Vázquez, J.A., Tojo, E. & Andrade, J.M. (2003). Quantitation of κ -, ι - and λ -carrageenans by mid-infrared spectroscopy and PLS regression. *Anal. Chim. Acta*, 480(1), 23-37.
- Salcedo-Bellido, I. (2014). *Nanocomposites de quitosano y montmorillonita como protectores de la permeabilidad celular de oxitetraciclina*. Tesis doctoral. Facultad de Farmacia, Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada, España. <https://hera.ugr.es/tesisugr/22508235.PDF>
- Salem, A.M.S., Harraz, F.A., El-Sheikh, S.M., Hafez, H.S., Ibrahim, I.A. & Abdel-Mottaleb, M.S.A. (2015). Enhanced electrical and luminescent performance of a porous silicon/MEH-PPV nanohybrid synthesized by anodization and repeated spin coating. *RSC Adv.*, 5(121), 99892-99898.

Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U.C., Mukhopadhyay, R. & Manjaiah, K.M. (2019). *Modified clay minerals for environmental applications*. In: Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, Editors: Mercurio, M., Sarkar, B. & Langella, A. Imprint: Elsevier, pp. 113-127.

Saveleva, M.S., Eftekhari, K., Abalymov, A., Douglas, T.E.L., Volodkin, D., Parakhonskiy, B.V. *et al.* (2019). Hierarchy of hybrid materials-The place of inorganics-in-organics in it, their composition and applications. *Front. Chem.*, 7, 179, 1-21.

Sharafimasoleh, M., Bazgir, S., Tamizifar, M. & Nemat, A. (2011). Adsorption of hydrocarbons on modified nanoclays, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 18 (18), 182012.

Thorez, J. (1976). *Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy*. Belgique: Ed. Lelotte. pp. 56-70.

Vianna, M.M.G., Franco, J.H.R., Pinto, C.A., Valenzuela Díaz, F.R. & Büchler, P.M. (2004). Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex. *Braz. J. Chem. Eng.*, 21 (2), 239-245.

Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., Puruhito, E. & Chen, Y. (2010). Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. *Bioresour. Technol.*, 101 (14), 5297-5304.

Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J. & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *App. Clay Sci.*, 123, 239-258.

