



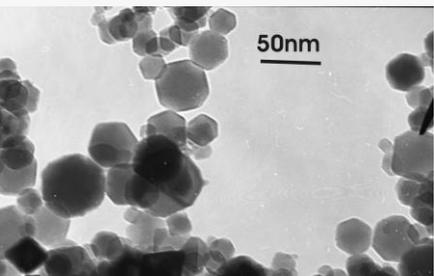
El mundo “nano”: fundamentos, tendencias y aplicaciones

Dra Silvia E. Jacobo
sjacob@fi.uba.ar

LAFMACEL
Laboratorio de Fisicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos

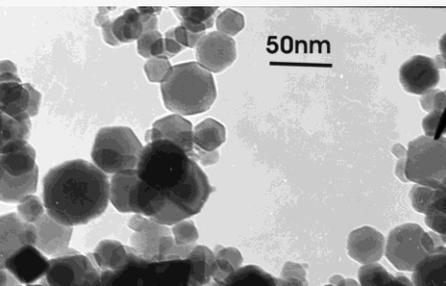
Facultad de Ingeniería-UBA
INTECIN-CONICET

Agosto 2014

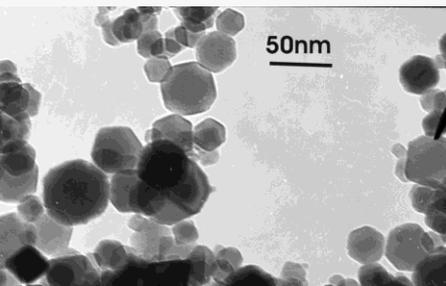


El mundo “nano”: fundamentos, tendencias y aplicaciones

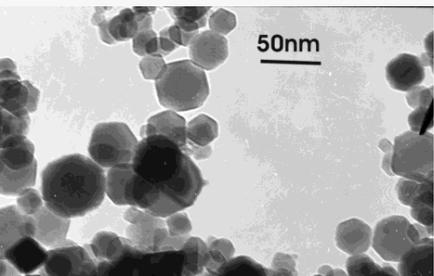
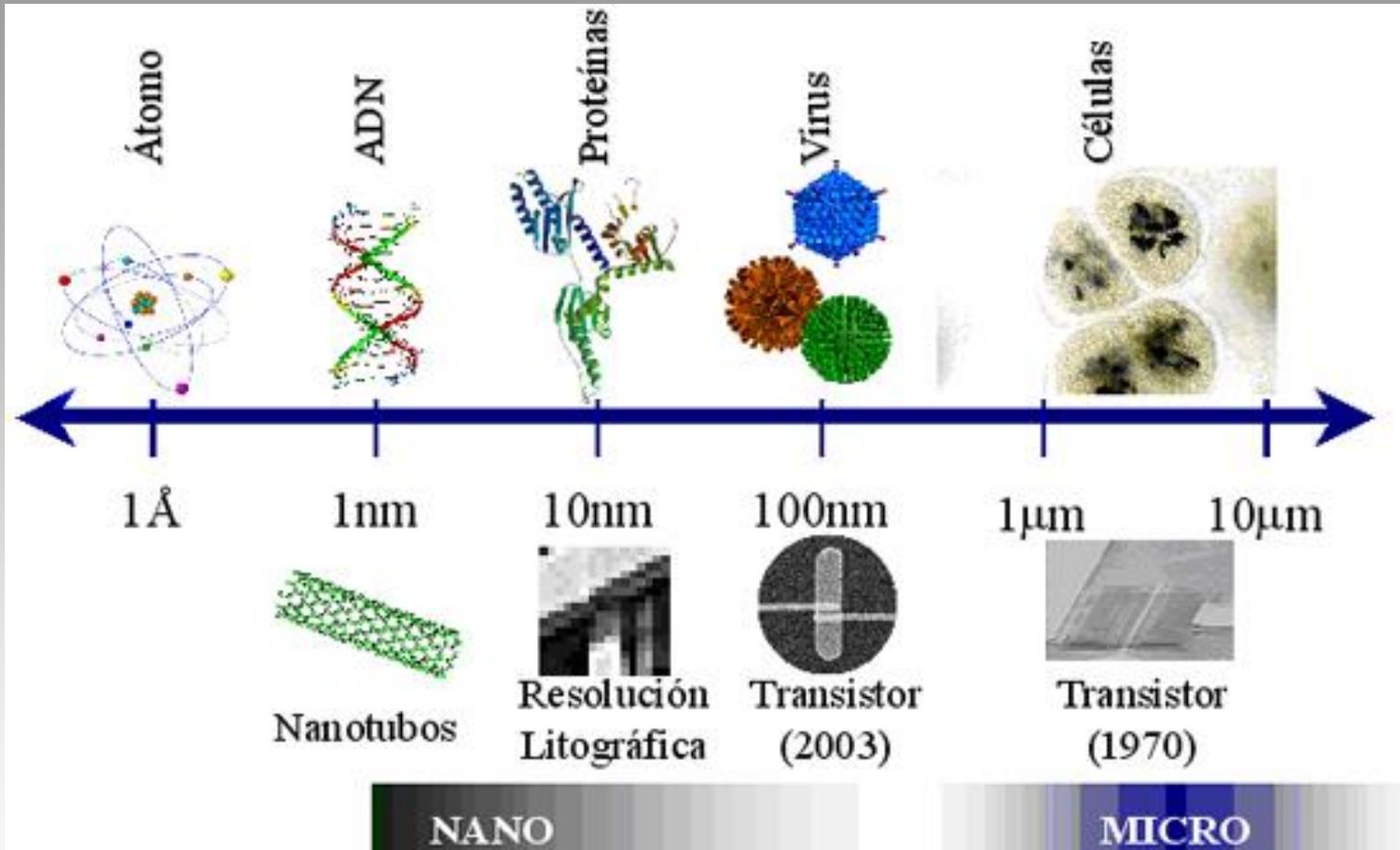
- 1.- Introducción a los nanomateriales
- 2.- Imágenes de sistemas “nano”
- 3.- Estado del desarrollo de la nanotecnología en el mundo y en la Argentina
- 4.- Aplicaciones de nanoestructuras en diferentes áreas
- 5.- Aplicaciones de nanoestructuras en la industria del petróleo
- 6.- Algunos resultados experimentales obtenidos en nuestro Laboratorio.



- El término “Nano” es un prefijo Griego que indica una medida, no un objeto.
- El término Nanotecnología: se acuñó en 1974 a propuesta del japonés Norio Taniguchi (Universidad de Ciencias de Tokio, Japón)
- Incluye el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a “nano-escala”.
- Es un campo esencialmente multidisciplinar.

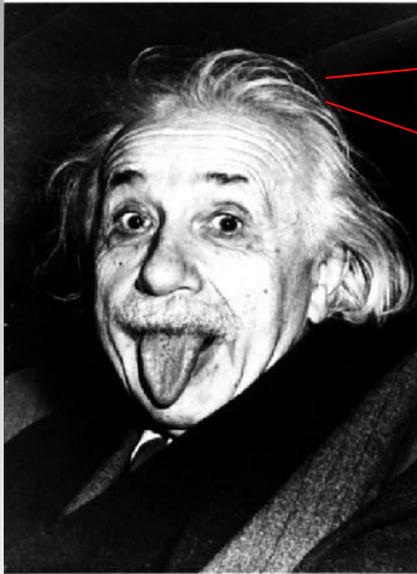


Algunas relaciones de tamaño...

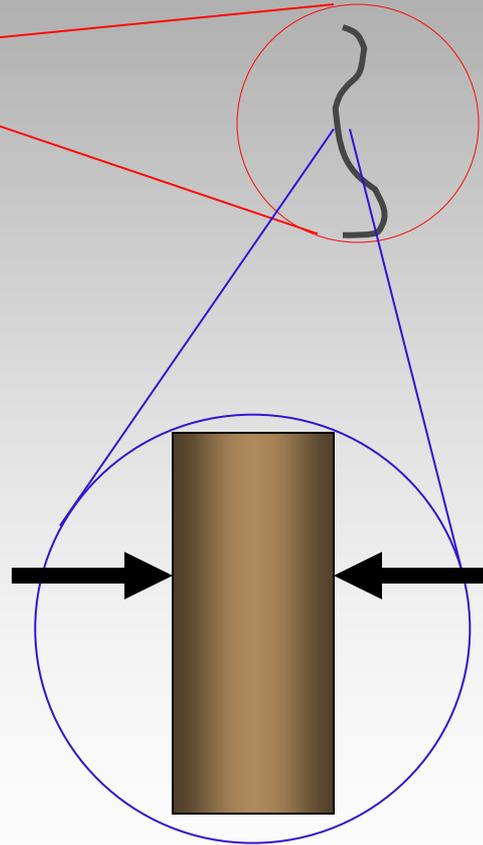


$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

¿Cuán pequeñas son estas nanoestructuras?



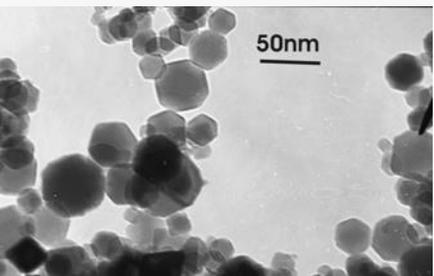
Un cabello



espesor = 0,1 mm

= 100 micrómetros

= 100.000 nanómetros !



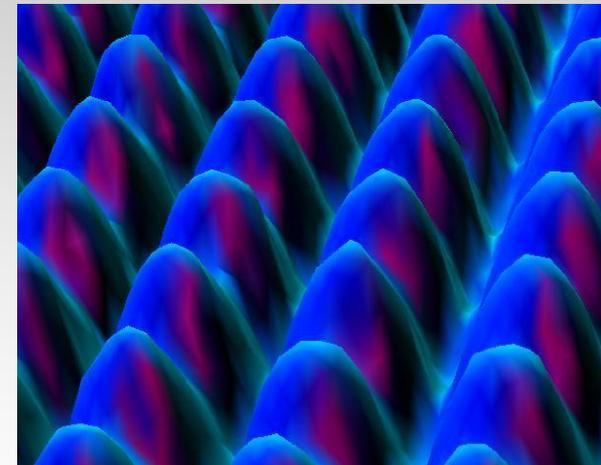
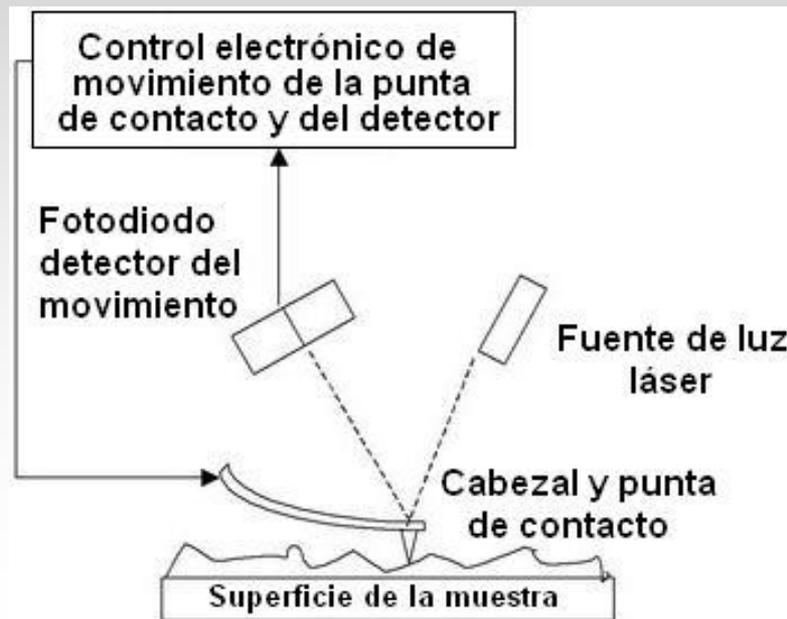
1 nanómetro = billonésima parte del metro (10^{-9})

¿Cómo ver estas nanoestructuras?

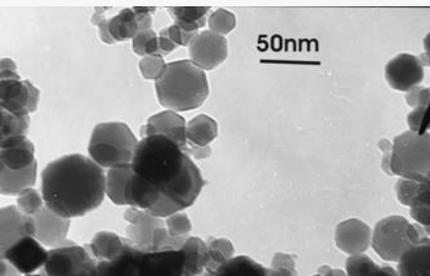
1980-1990

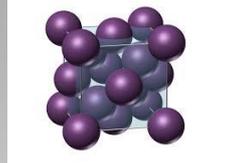
Microscopio de efecto túnel
Scanning Tunneling Microscope (STM)

Microscopio de fuerza atómica
Atomic Force Microscope (AFM)



Átomos de níquel
(AFM)



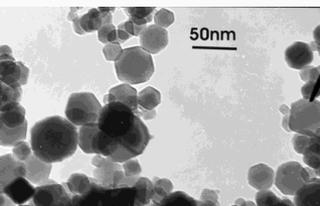
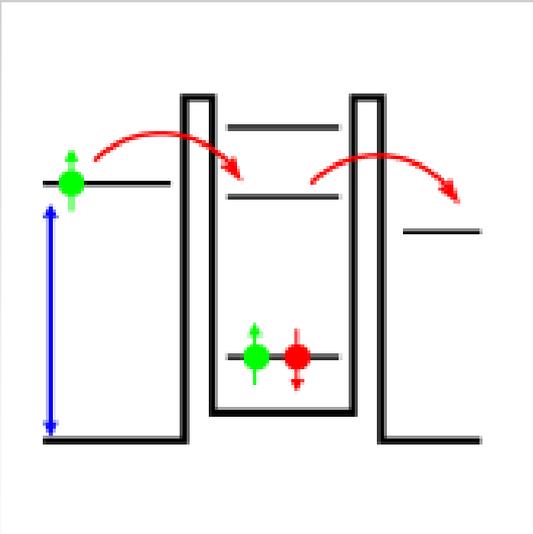


- **Elevada relación área/volumen**

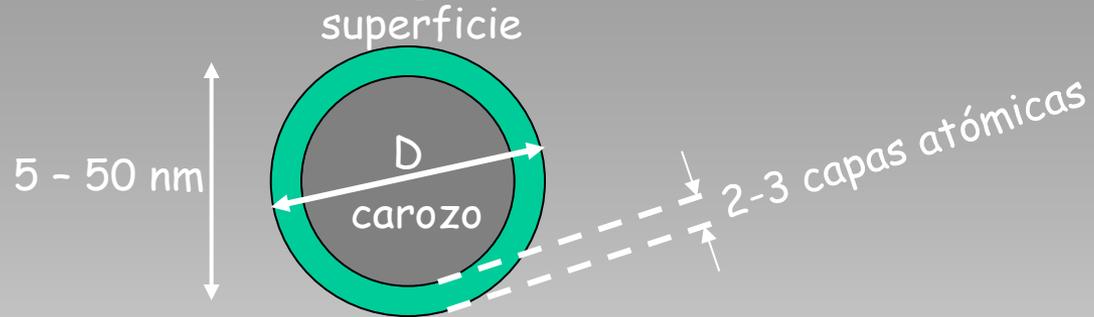
(hay mayor cantidad de átomos en la superficie que están más débilmente ligados y son más reactivos)

- **Importantes efectos de mecánica cuántica**

(los tamaños de las estructuras son similares a la longitud de onda de los electrones, surgen confinamientos cuánticos que modifican las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas)



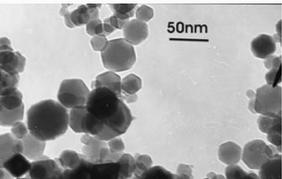
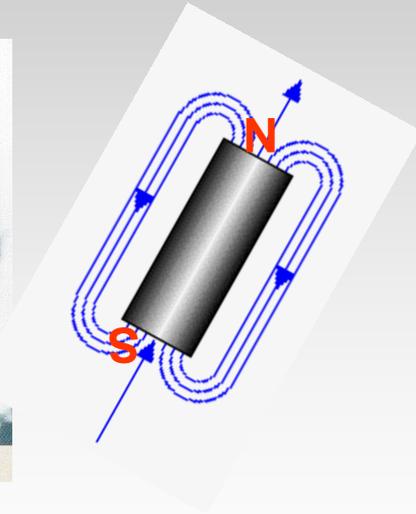
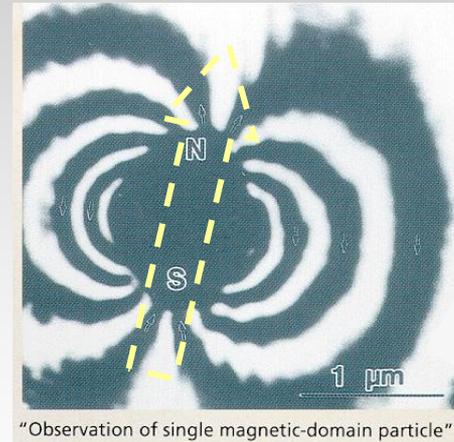
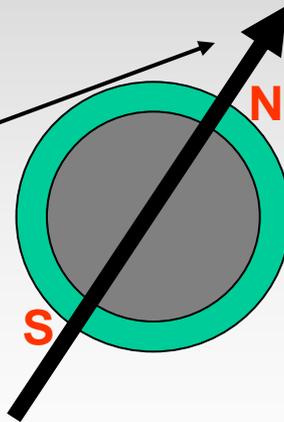
Propiedades de las nanopartículas magnéticas



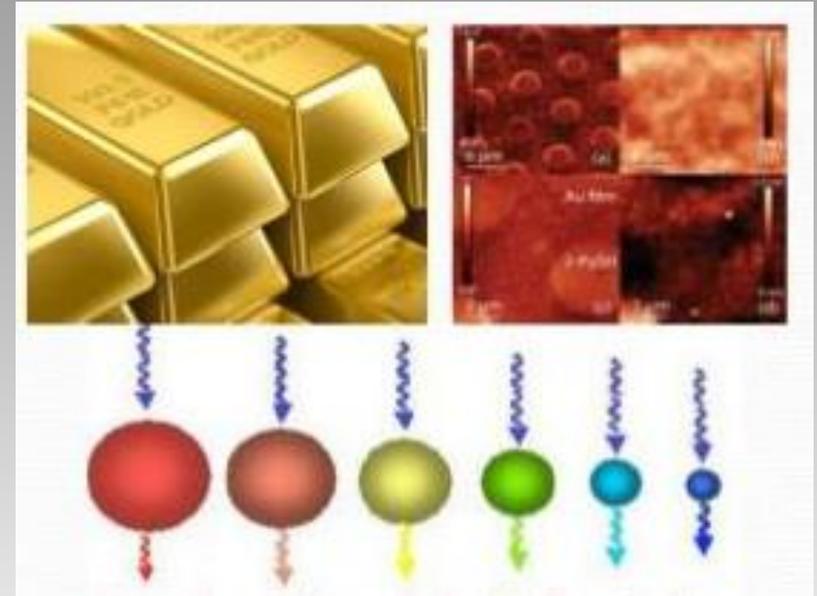
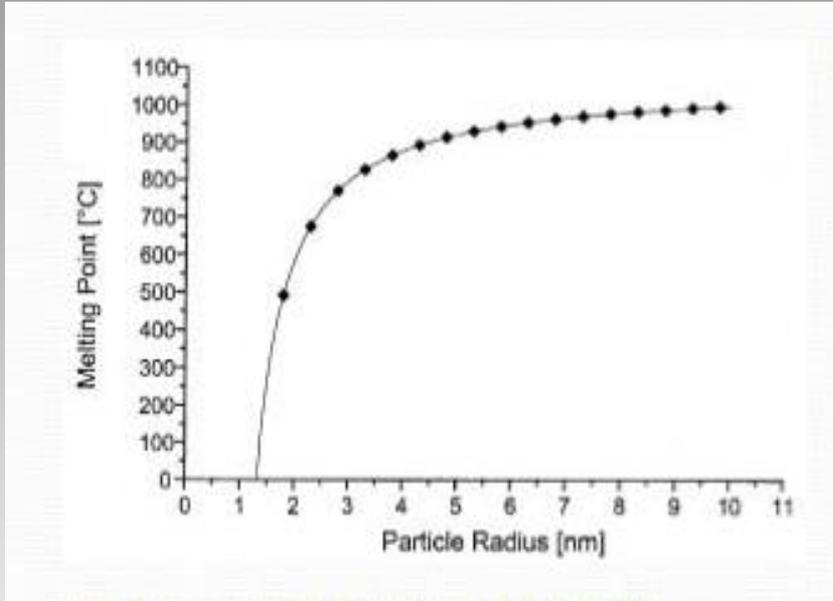
Algunos conceptos sobre nanomagnetismo

Momento magnético

Las nanopartículas de materiales ferromagnéticos poseen un **supermomento magnético** equivalente a la suma de los momentos de todos sus átomos magnéticos.



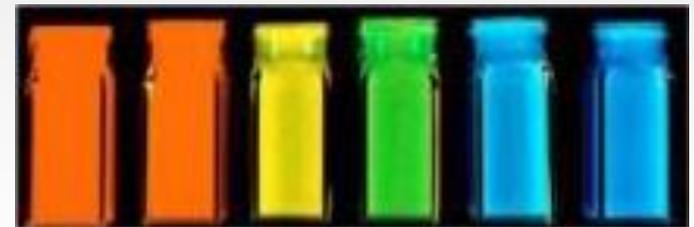
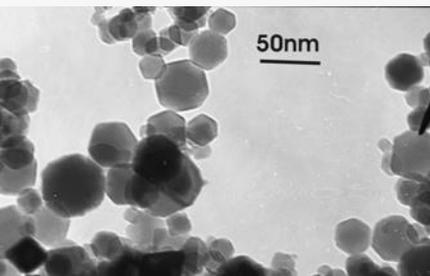
Modificación de las propiedades físicas y ópticas en el oro...



Temperatura de fusión del oro: 1064°C

¡¡¡las nanopartículas funden a 300°C!!!

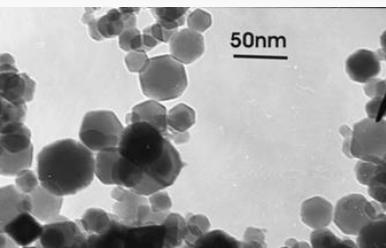
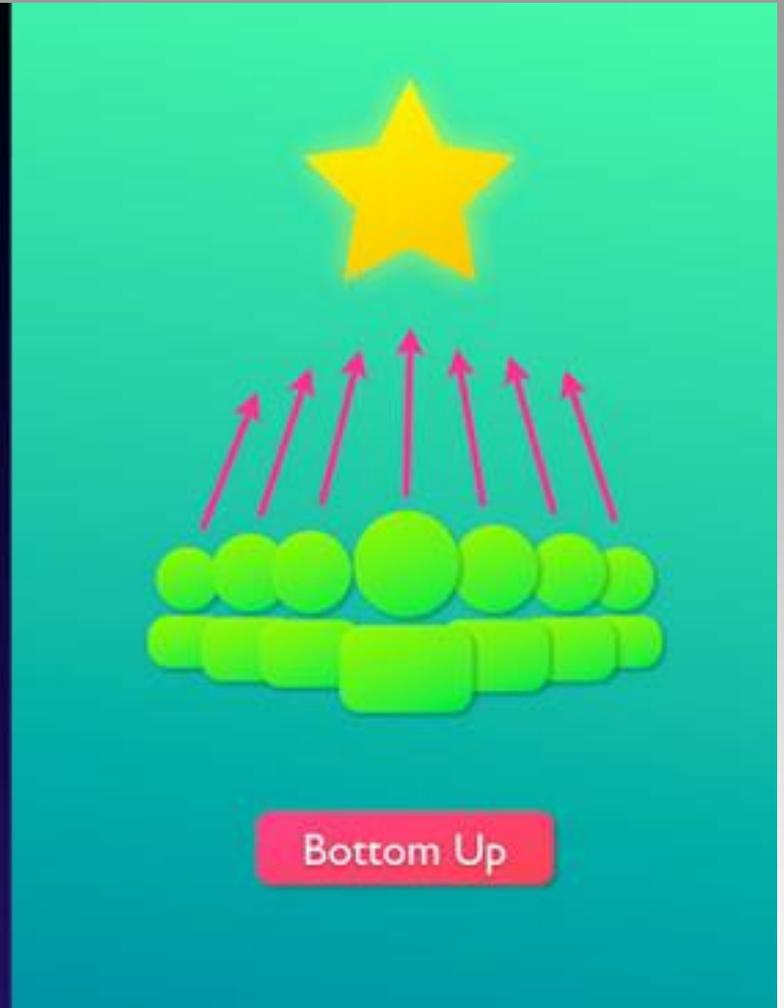
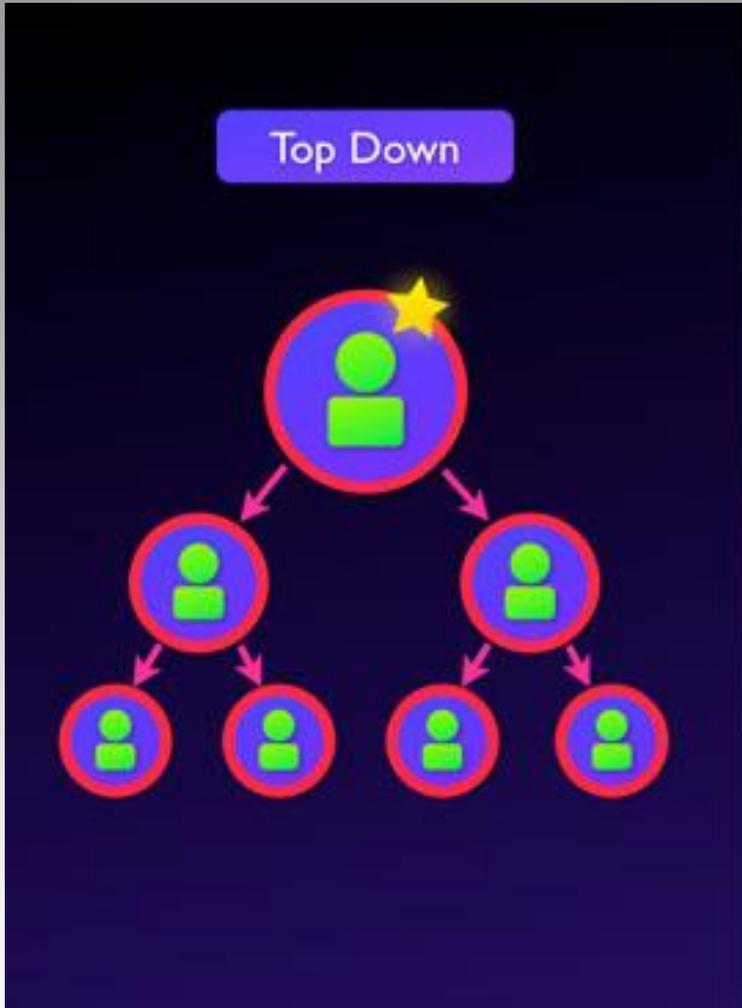
Suspensiones de nanopartículas de oro



Menor tamaño.....



1. Introducción a los nanomateriales



Top-down

*técnicas tradicionales en ingeniería
(molienda, mecanizado a pequeña escala,
sin control atómico)*

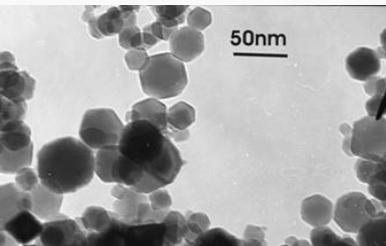


Escala nano



Bottom-up

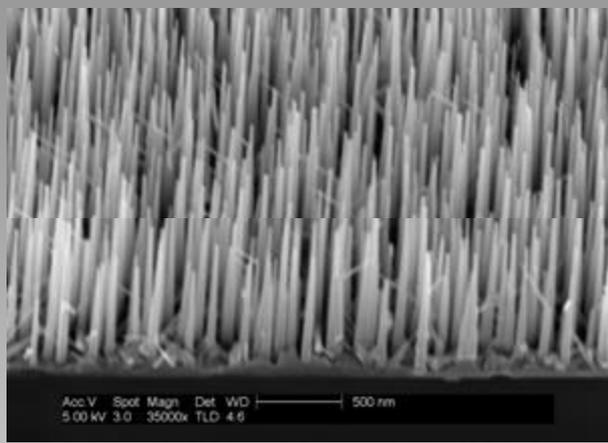
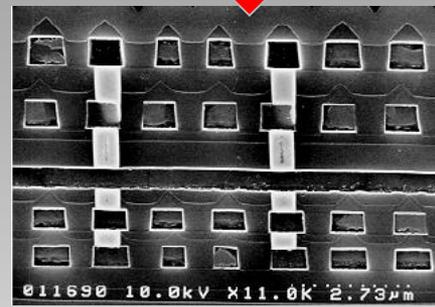
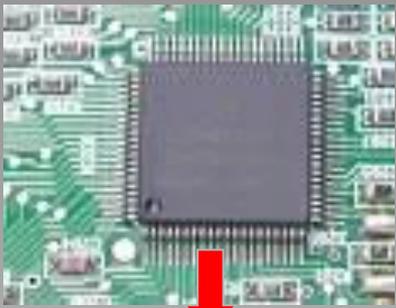
*Métodos químicos para ensamblar
estructuras controladas
átomo por átomo*



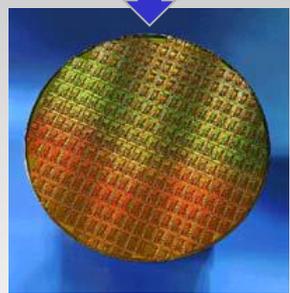
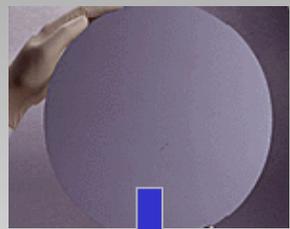
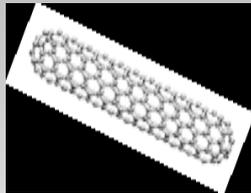
➤ 1. Introducción a los nanomateriales

↓ Top down

Fabricación de circuitos integrados: chips de PC
Tamaños ~ 15 nm

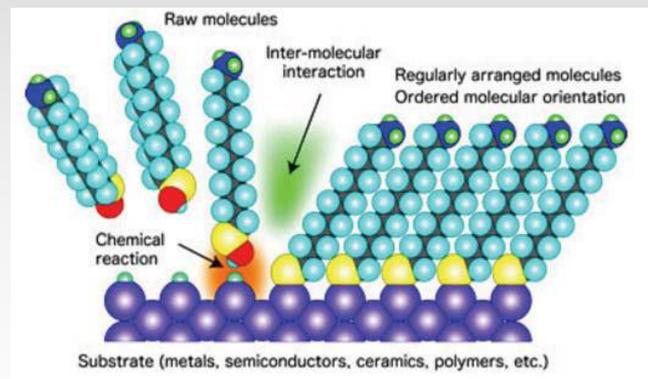


Nanotubos de carbono (Nanohilos)

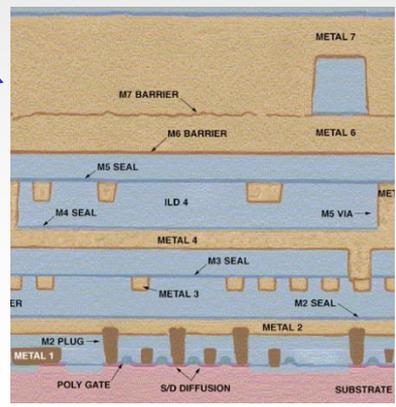


Fotolitografía sobre películas delgadas de silicio

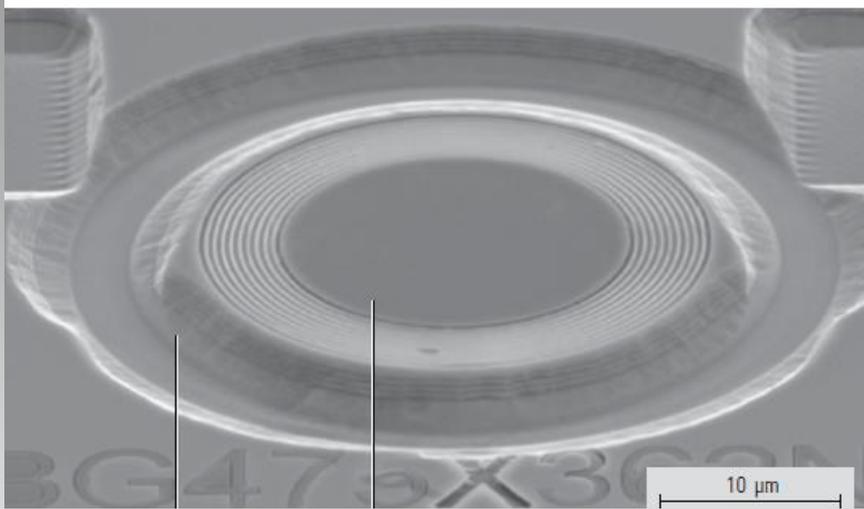
↑ Bottom up



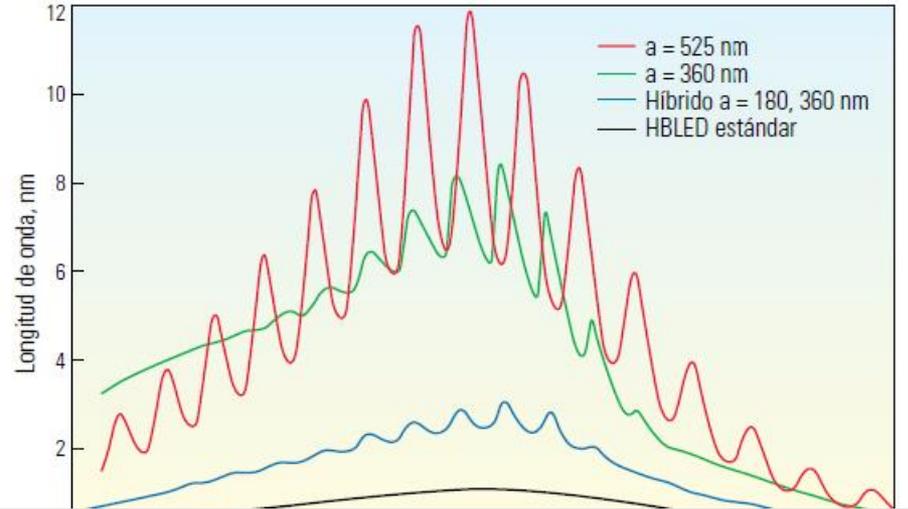
Autoensamblado de moléculas para “armar” un transistor molecular



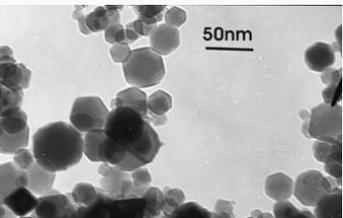
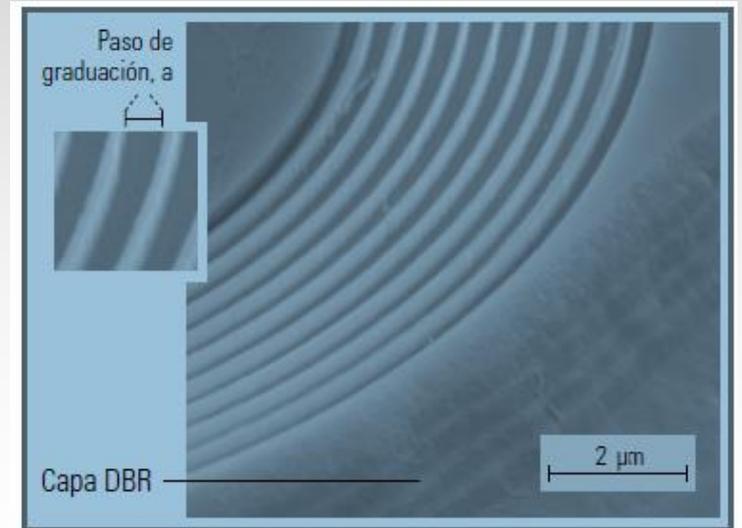
Top Down: Diodos emisores de luz de alto brillo (HBLED)



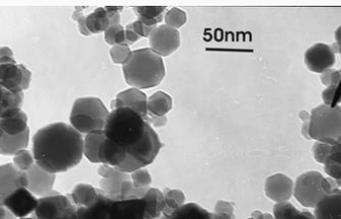
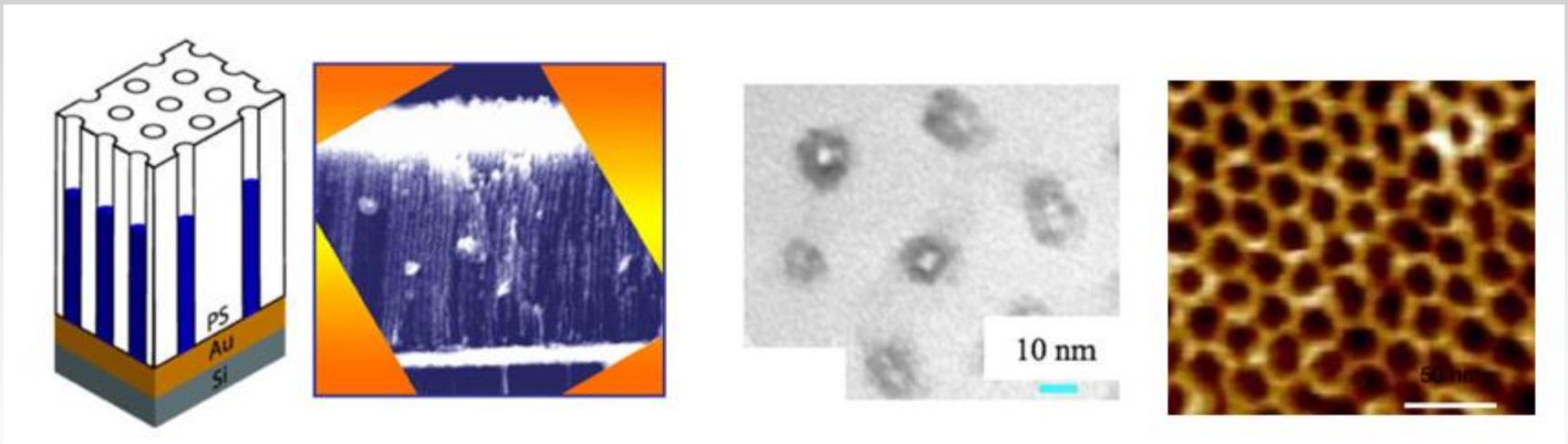
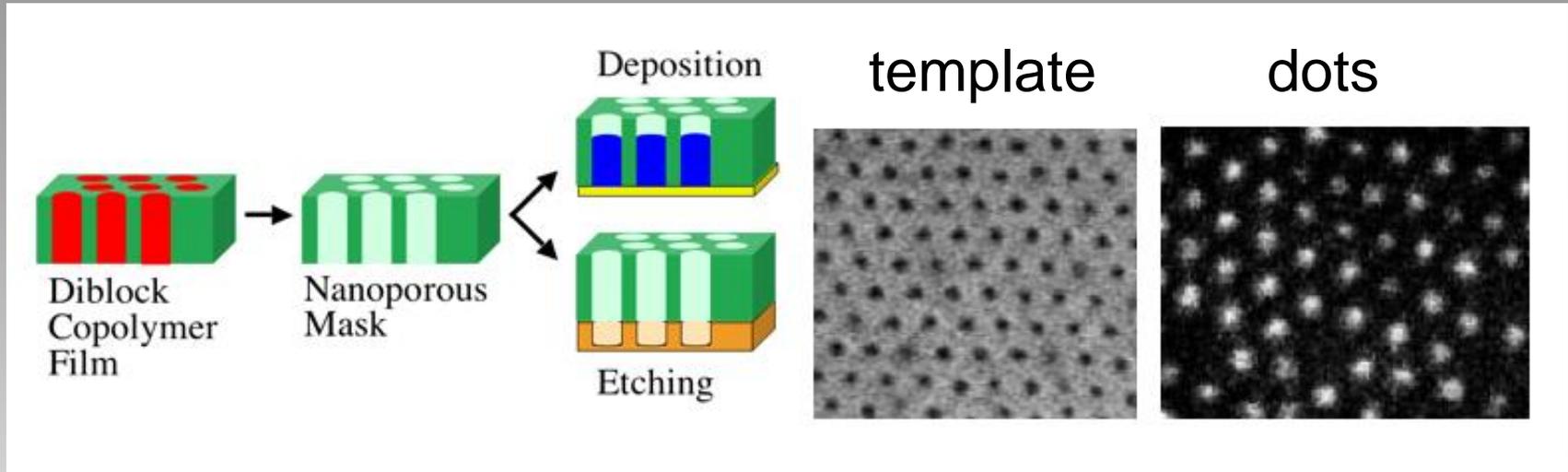
canaleta rejilla



- Grabado con diseño de redes de difracción de Bragg (DBR)
- Mejora en la eficiencia (HBLED): del 2% al 41%!!



Bottom up (Nanoestructuras)



cilindros

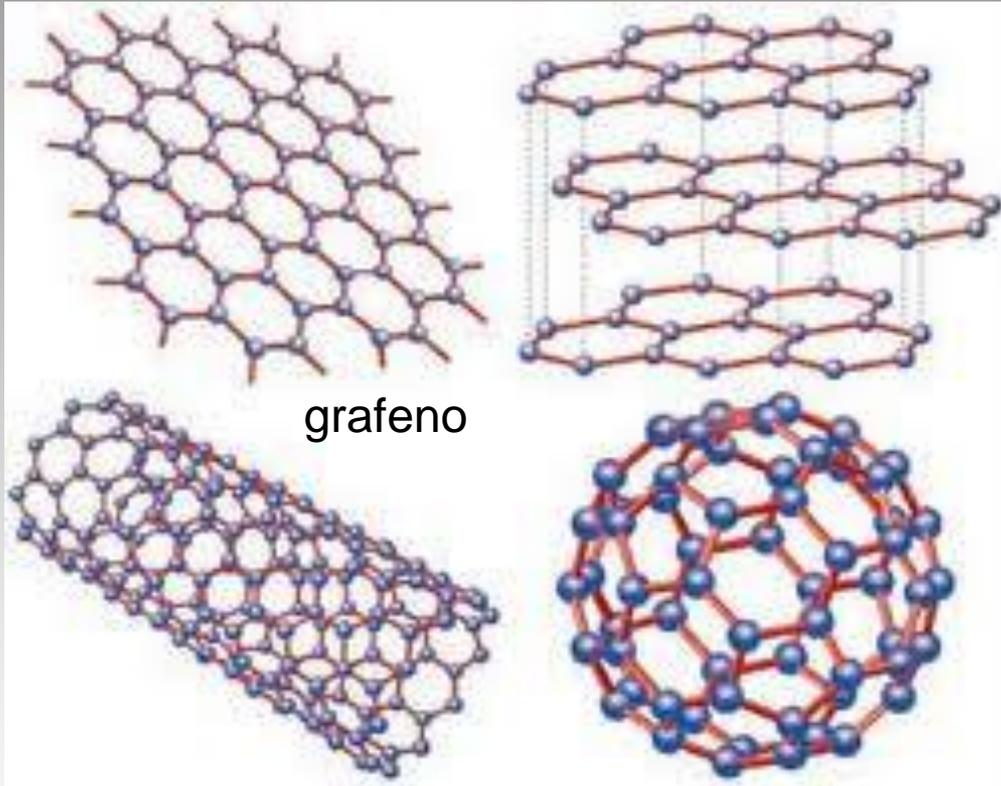
anillos

agujeros

Características de los nanomateriales

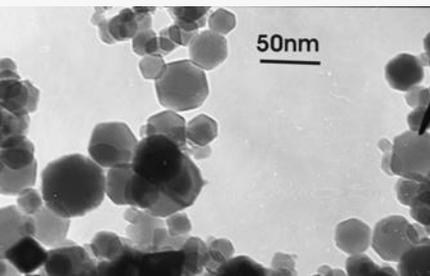
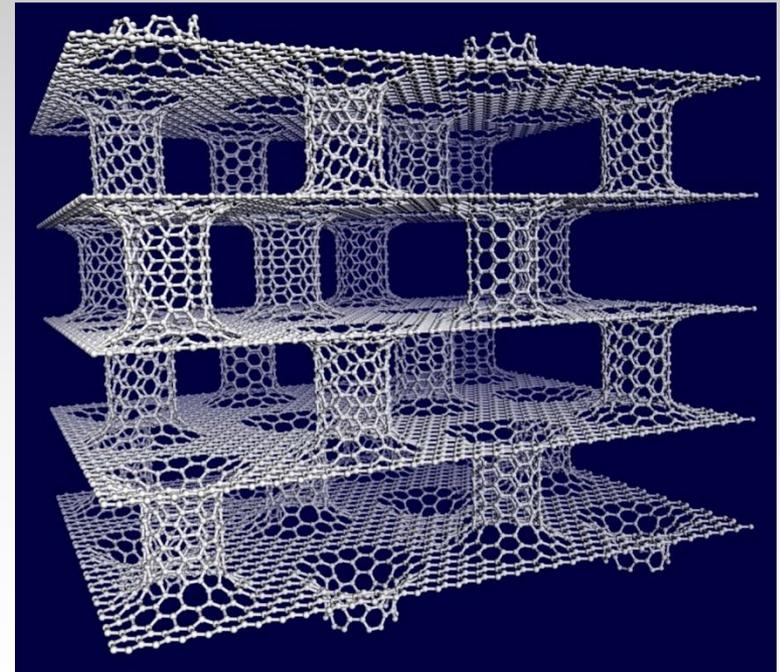
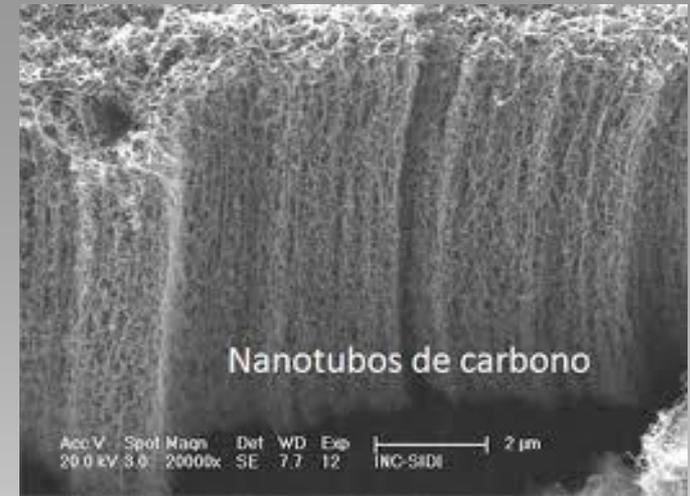
	Dimensionalidad	ejemplos
NANOESTRUCTURAS	Una dimensión	capas, multicapas, películas delgadas, plateletas, recubrimientos de superficie (<i>especialmente de aplicación electrónica</i>)
	Dos dimensiones	Nanohilos, nanofibras, nanotubos, especialmente en estructuras de carbono y/o metales
NANO PARTICULAS	Tres dimensiones	<u>Nanopartículas en general</u> , precipitados y coloides; nanodots (<i>nanopartículas metálicas con propiedades semiconductoras</i>).

Nanoestructuras de carbono



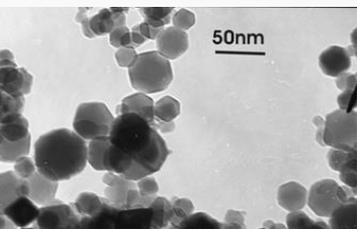
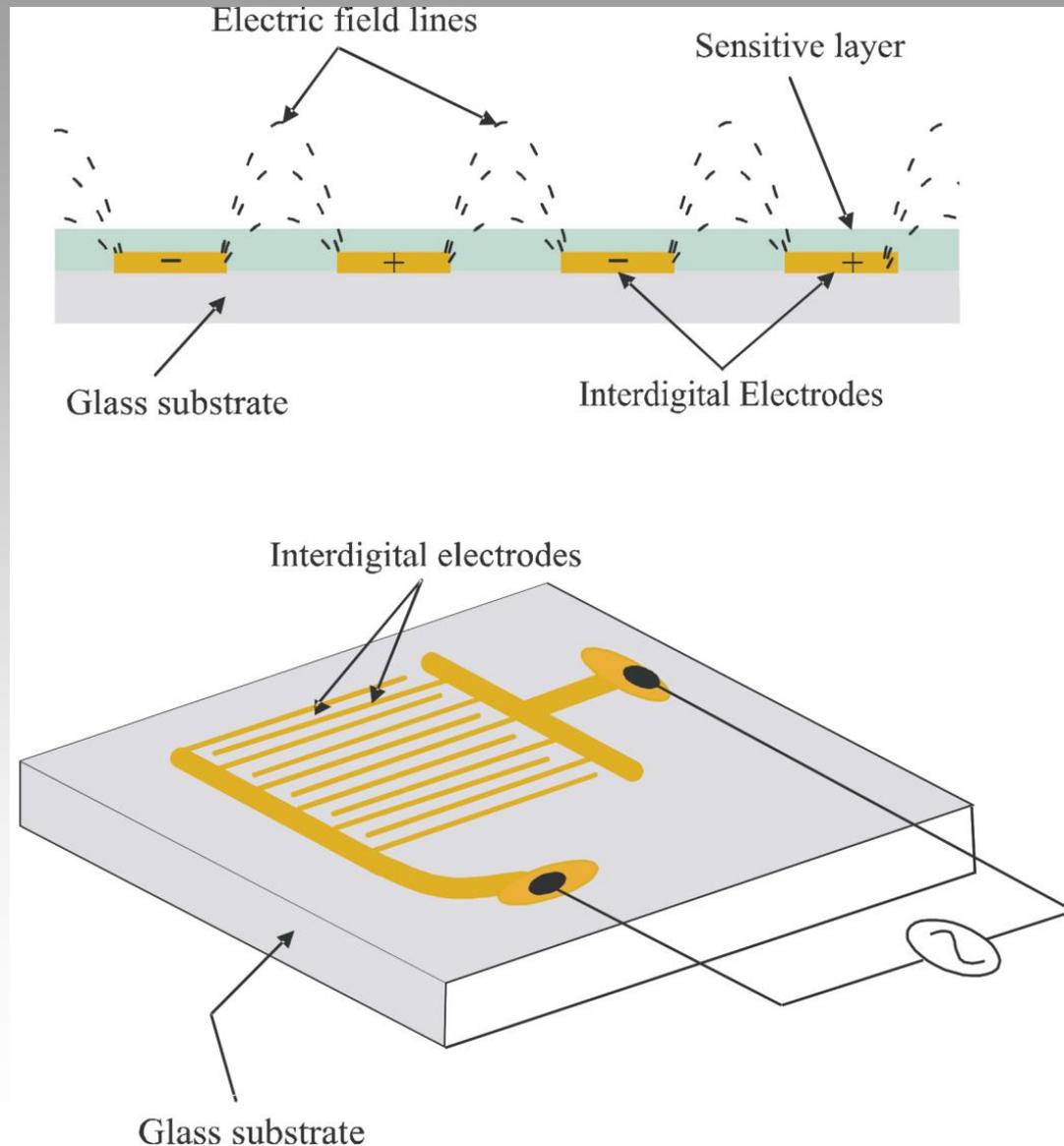
grafeno

fullerenos

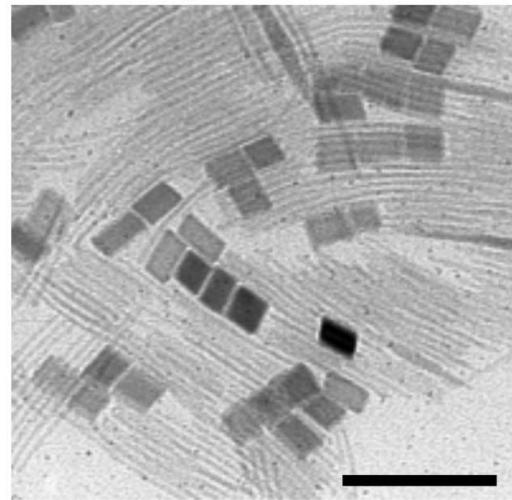


Nanosensor conductimétrico: monitoreo calidad lubricante

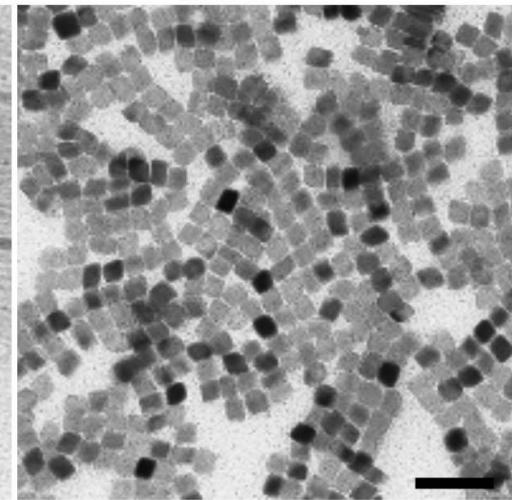
Nanocapas de Ti y Si
Cubiertas por polímero
conductor



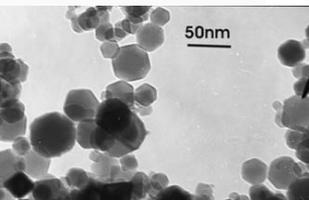
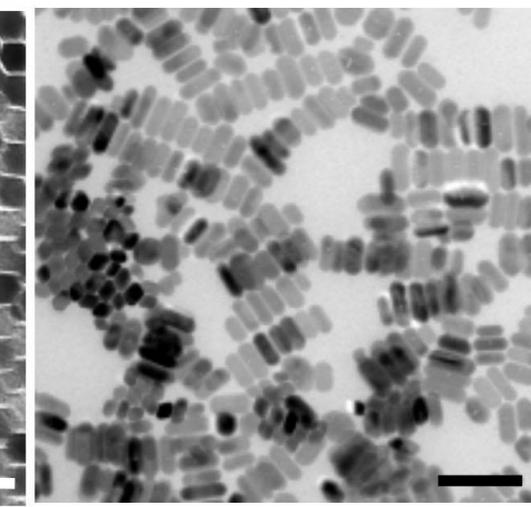
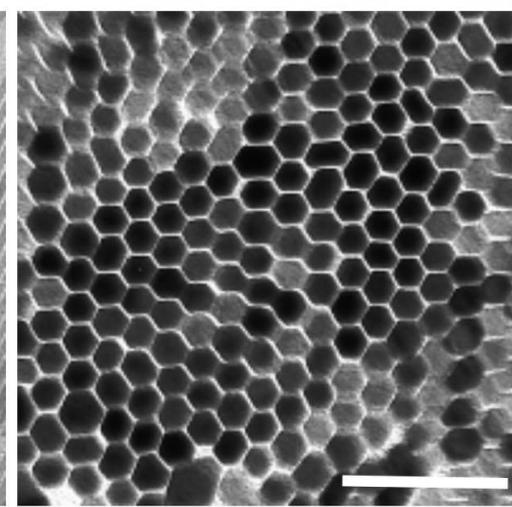
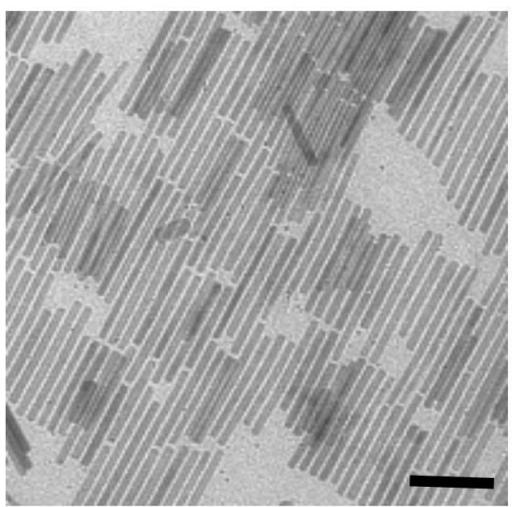
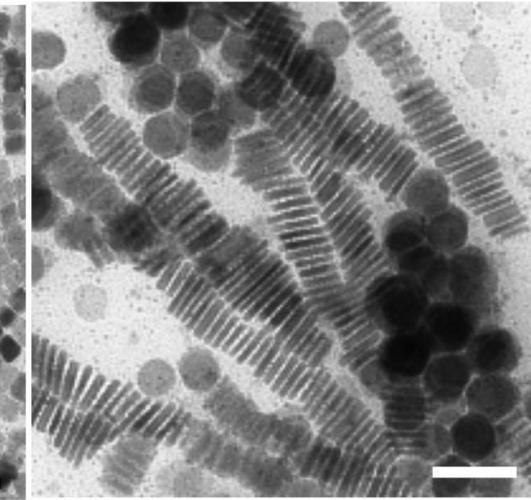
α -BaCO₃ filaments



c -BaCO₃ cubes



t -BaCO₃ platelets



o -BaCO₃: rods

rod cross-sections

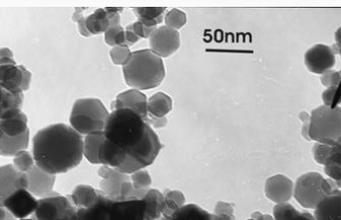
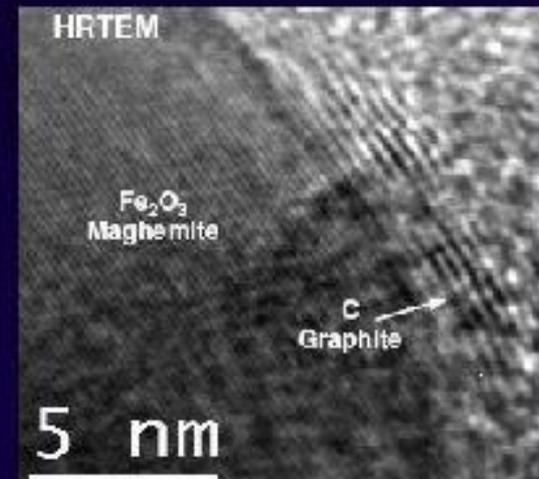
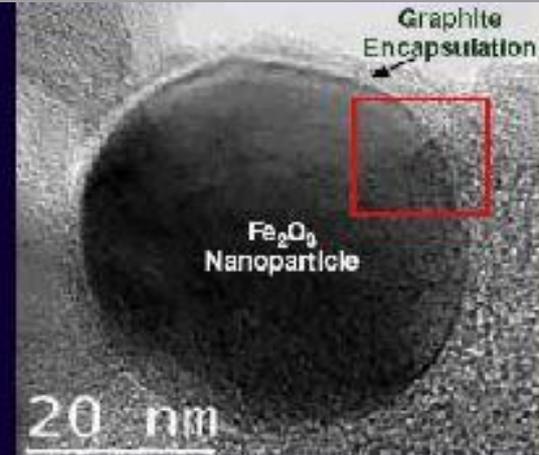
rhombohedral rods 100 nm

Nanopartículas encapsuladas en grafito



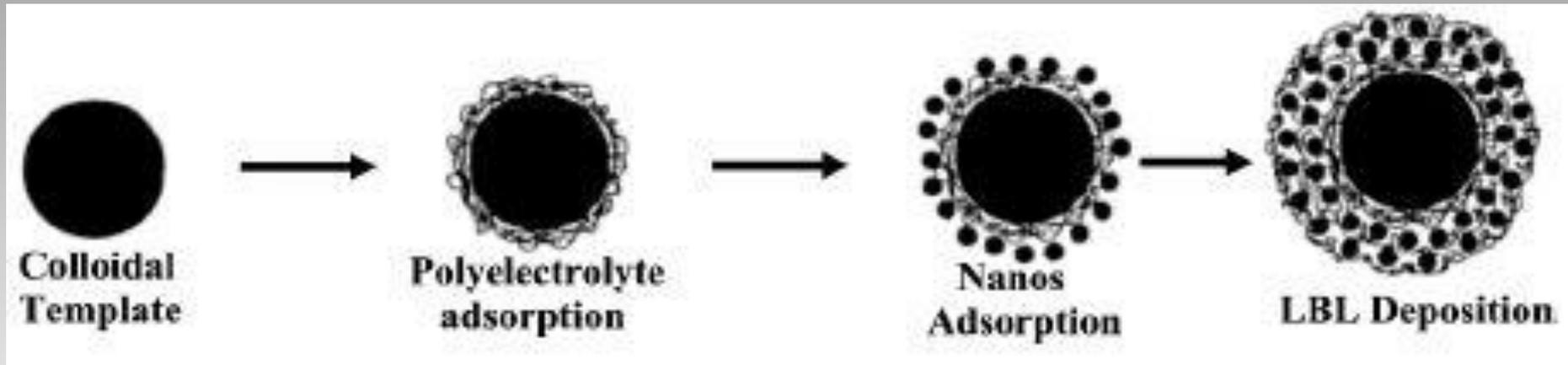
Plasma Krätschmer-Hoffman

- Biocompatibilidad
- Adsorción de fármacos
- Conjugación con proteínas



Método de deposición de nanopartículas sobre matrices poliméricas

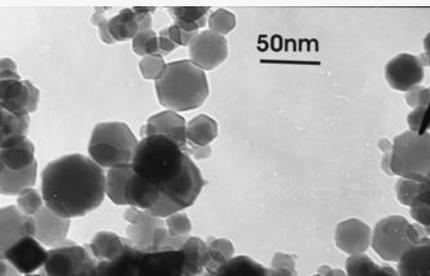
LBL: layer by layer self assembling method



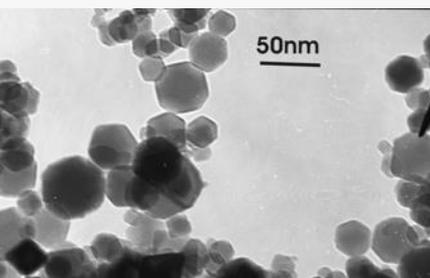
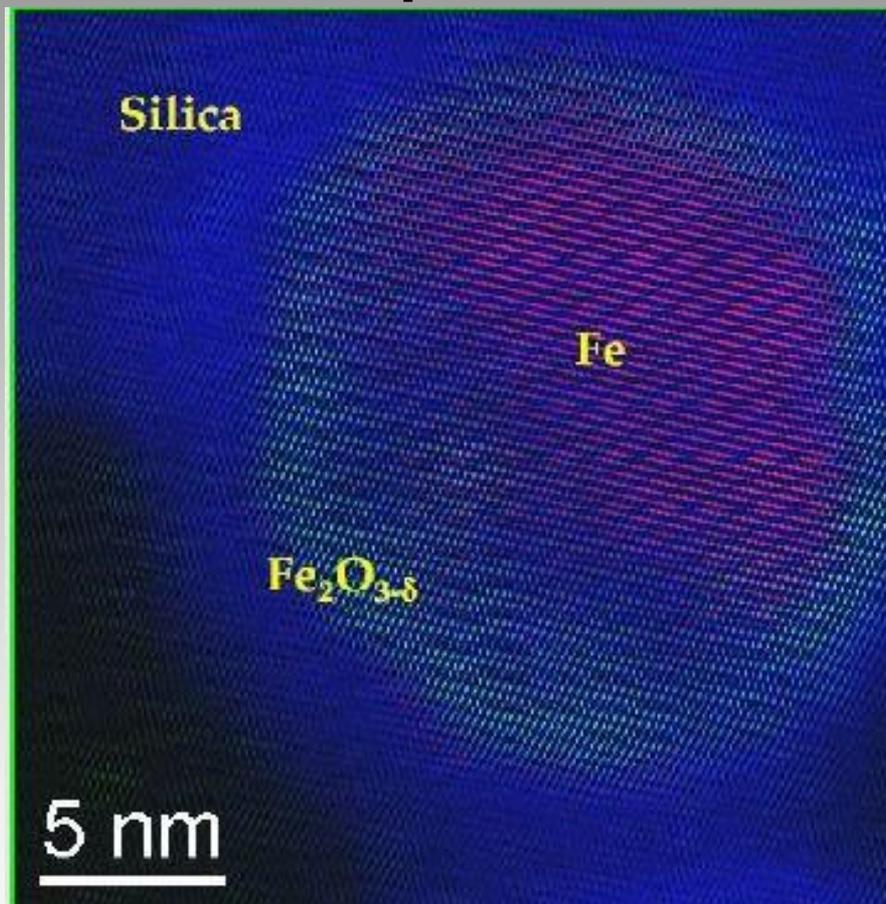
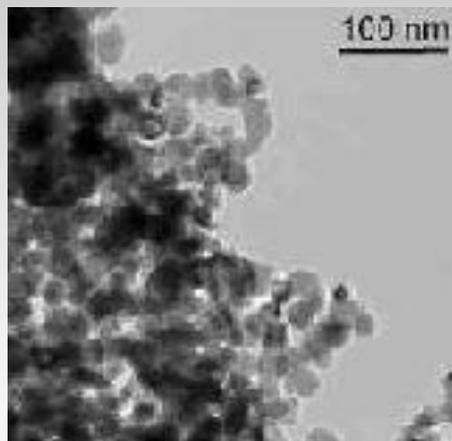
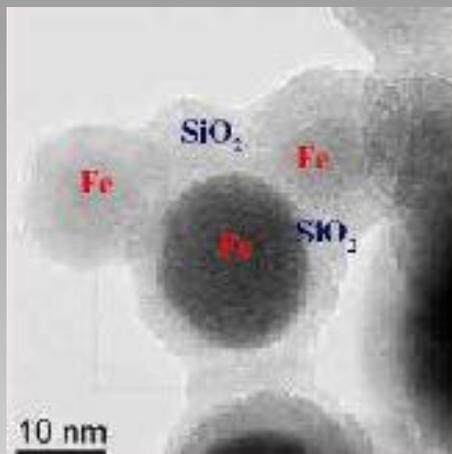
Esquema del LBL método de ordenamiento de nanopartículas sobre matrices coloidales. Las nanopartículas se adsorben sobre el polielectrolito por su densidad de carga contraria

Shio et al, J.Colloid Interface Sci. 2001 (241) 366

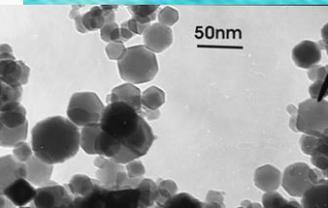
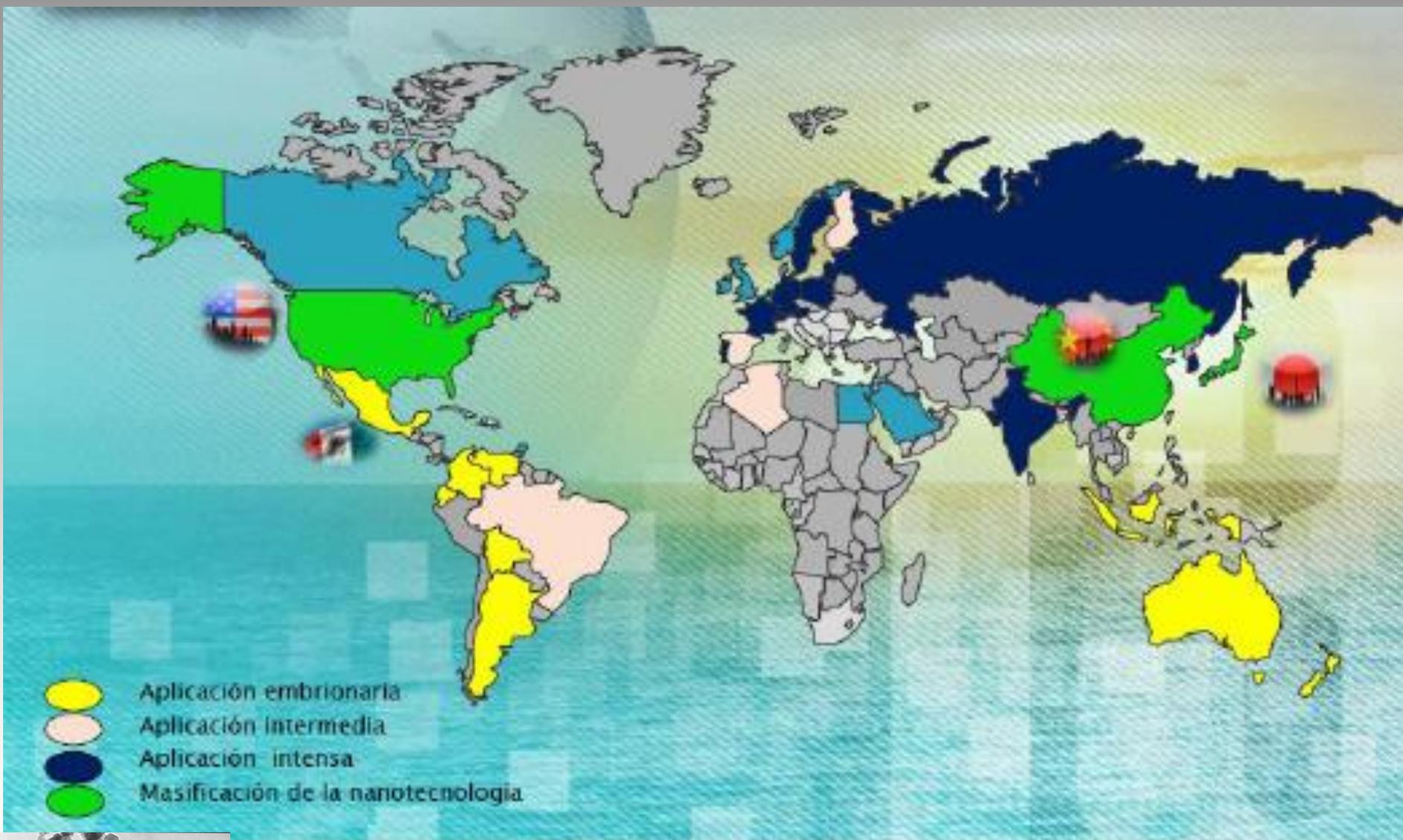
Sciolo et al, 1992 Science (257) 219



Nanopartículas de hierro encapsuladas en silicio

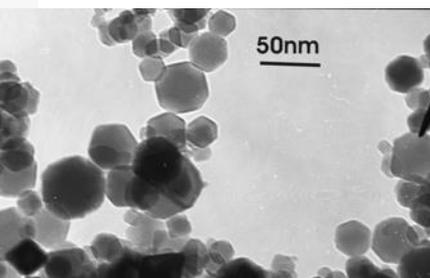
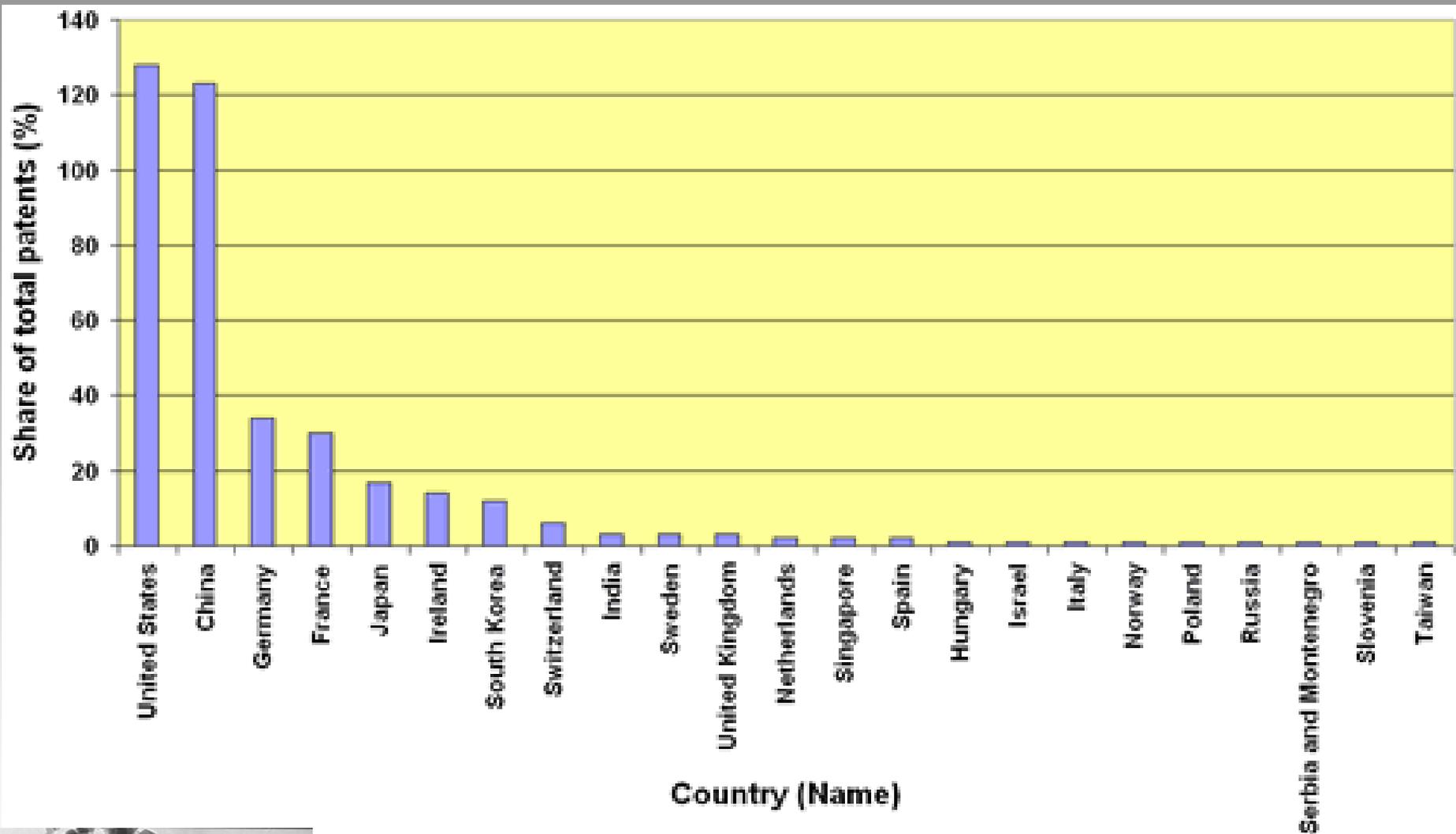


3. Estado del desarrollo de la nanotecnología en el mundo y en la Argentina



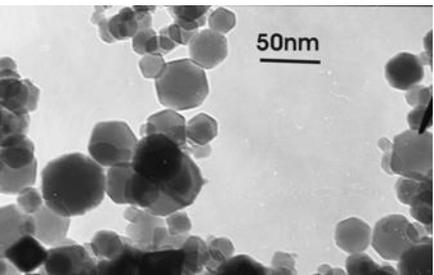
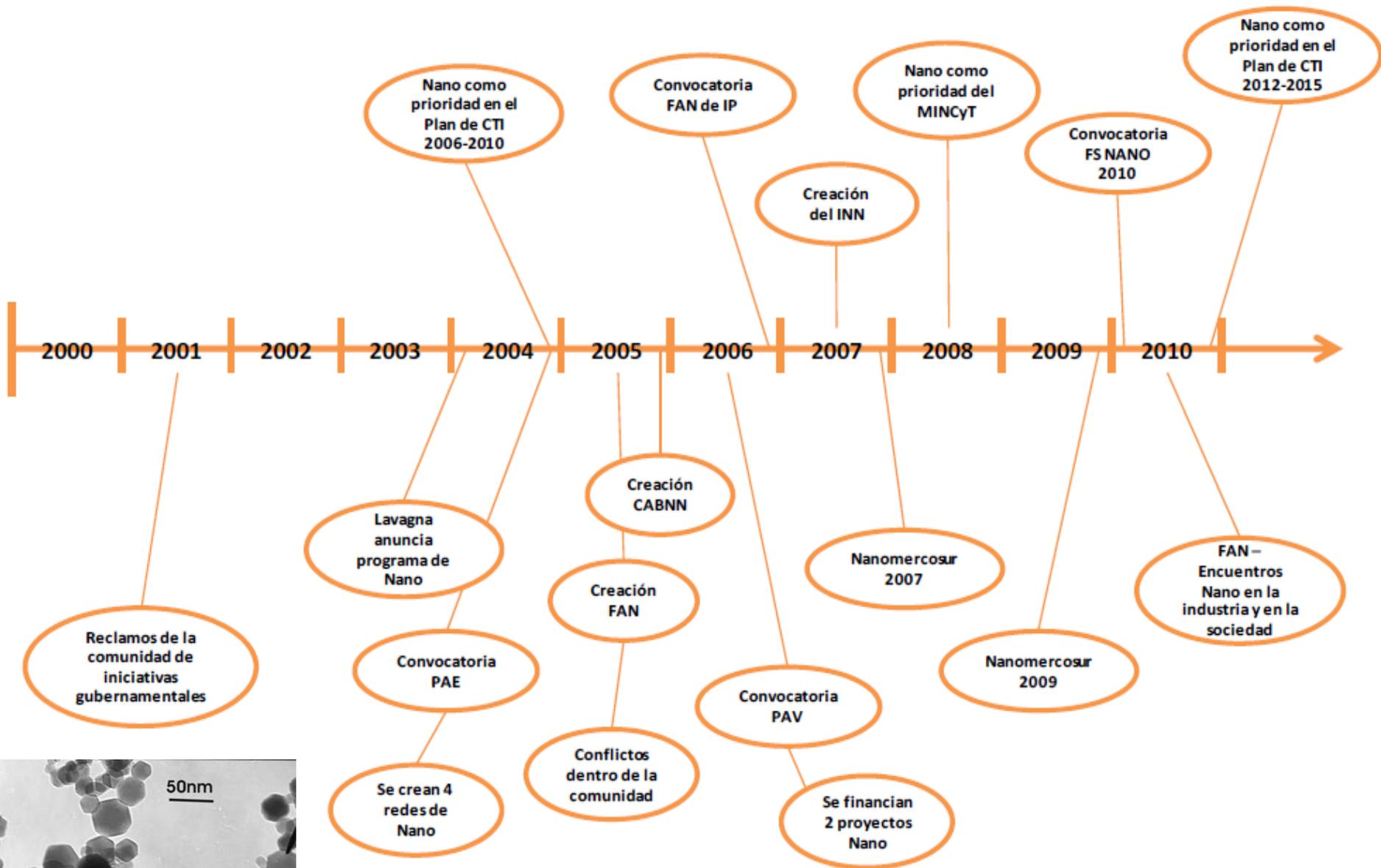
La aplicabilidad de la nanotecnología

3. Estado del desarrollo de la nanotecnología en el mundo y en la Argentina



Nanotecnología en la industria del petróleo

3. Estado del desarrollo de la nanotecnología en el mundo y en la Argentina

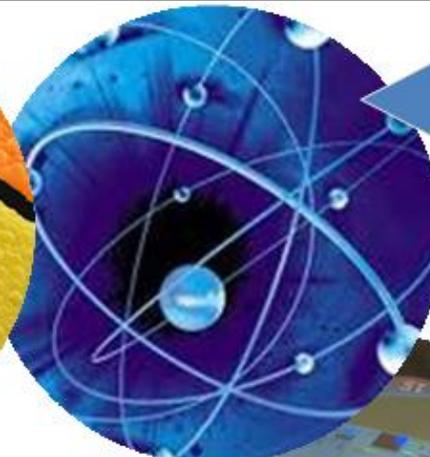


4. Aplicaciones de nanoestructuras en diferentes áreas

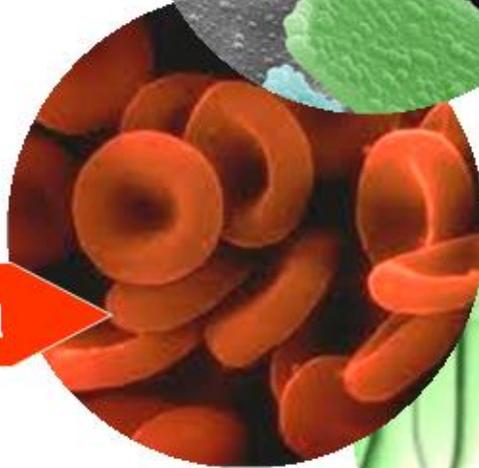
Materiales



Física



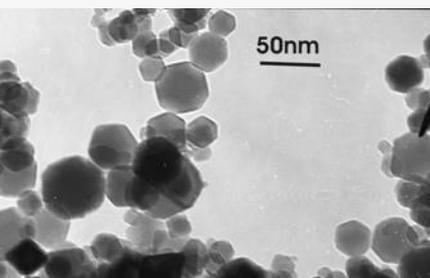
Biología



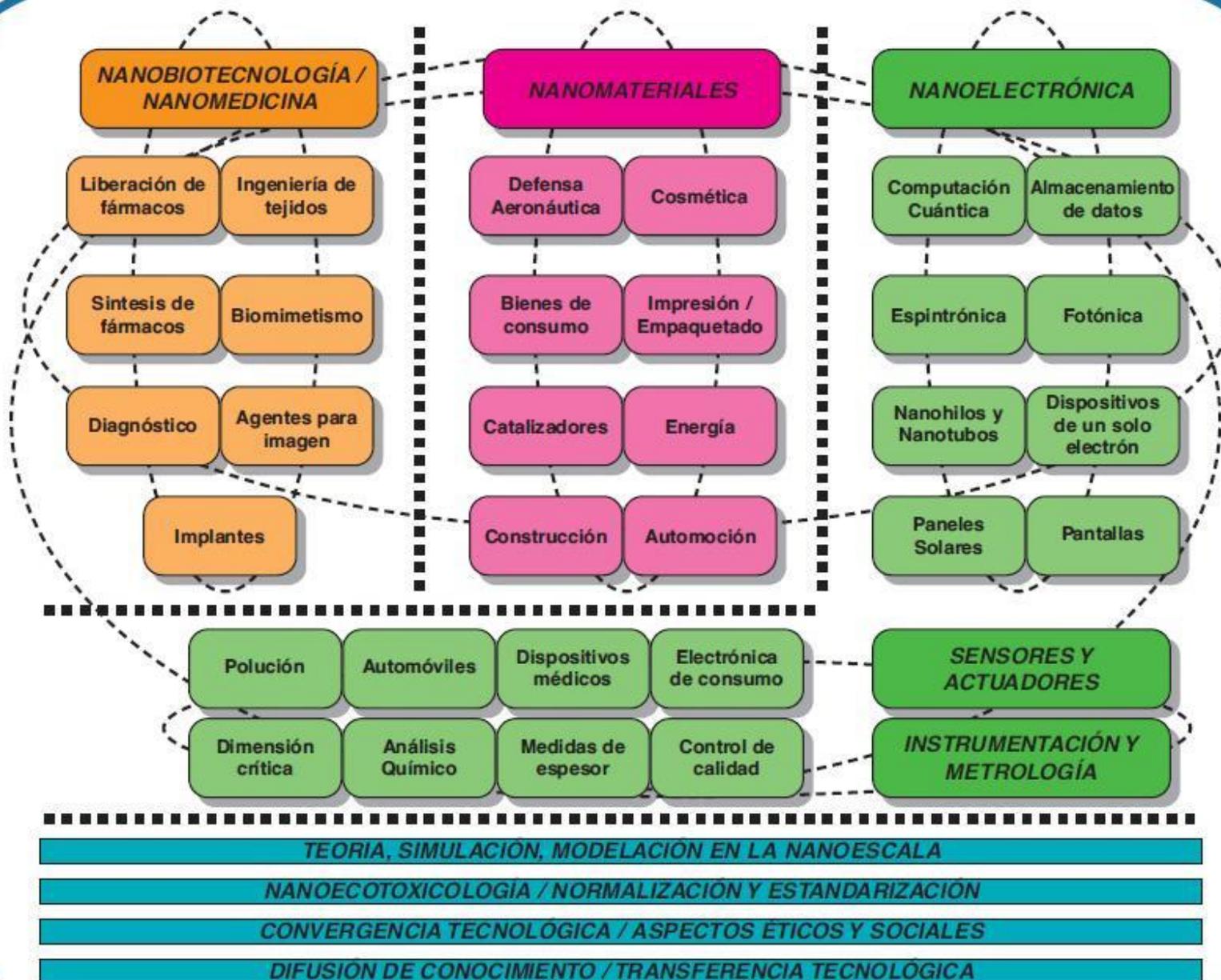
Electrónica



Química



4. Aplicaciones de nanoestructuras en diferentes áreas



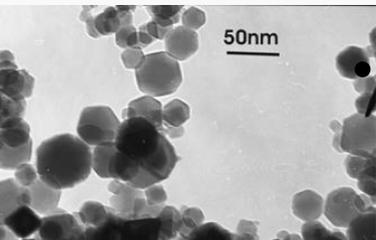
Nanomedicina

- Terapia mediante nanopartículas
- Liberación controlada de fármacos
- Medicina regenerativa. Sustitutos óseos
- Implantes de rodilla y cadera
- Sensores de ADN

Tecnologías de la información y las telecomunicaciones (TIC's)

- Memorias MRAM (*Magnetic Random Access Memory*)
- Láser de punto cuántico
- Nanoelectrónica basada en nanotubos de carbono

Cristales fotónicos

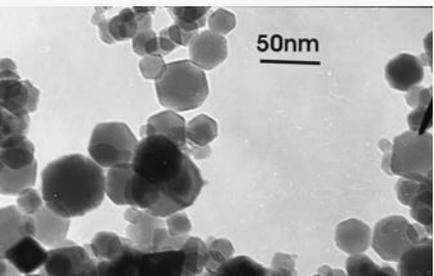


Industria automotriz

- Recubrimientos transparentes anticondensación basados en nanotubos de carbono
- Nanocompuestos

Industria de biotecnología

- Detección de bacterias mediante nanopartículas bioconjugadas
- Membranas nanoporosas de alúmina



Industria aeroespacial

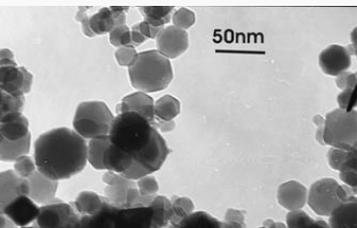
- Plásticos conductores eléctricos
- Materiales cerámicos cristalinos transparentes

Industria textil

- Tejidos con superficie nanoestructurada repelentes a la suciedad y al agua
- Productos textiles antimicrobianos

Industria cosmética

- Cremas solares
- Lentes de contacto de colores



Industria de la construcción

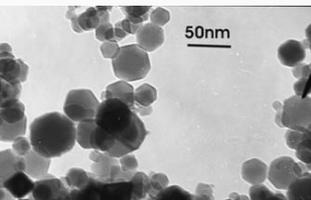
- Aditivos para la optimización del rendimiento cemento-hormigón
- Pegamentos rápidos y activados a distancia basados en nanopartículas de ferrita

Industria metal-mecánica

- Tratamientos superficiales de piezas metálicas sometidas a desgaste
- Materiales con alta dureza para herramientas de corte
- Nanofiltración

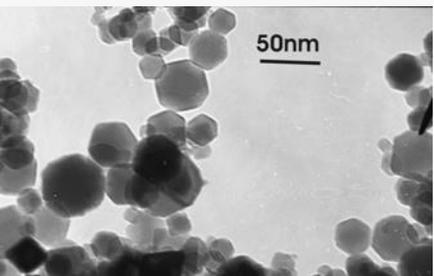
Industria de la energía

- Baterías de ion-litio y pilas de combustible
- Células solares flexibles



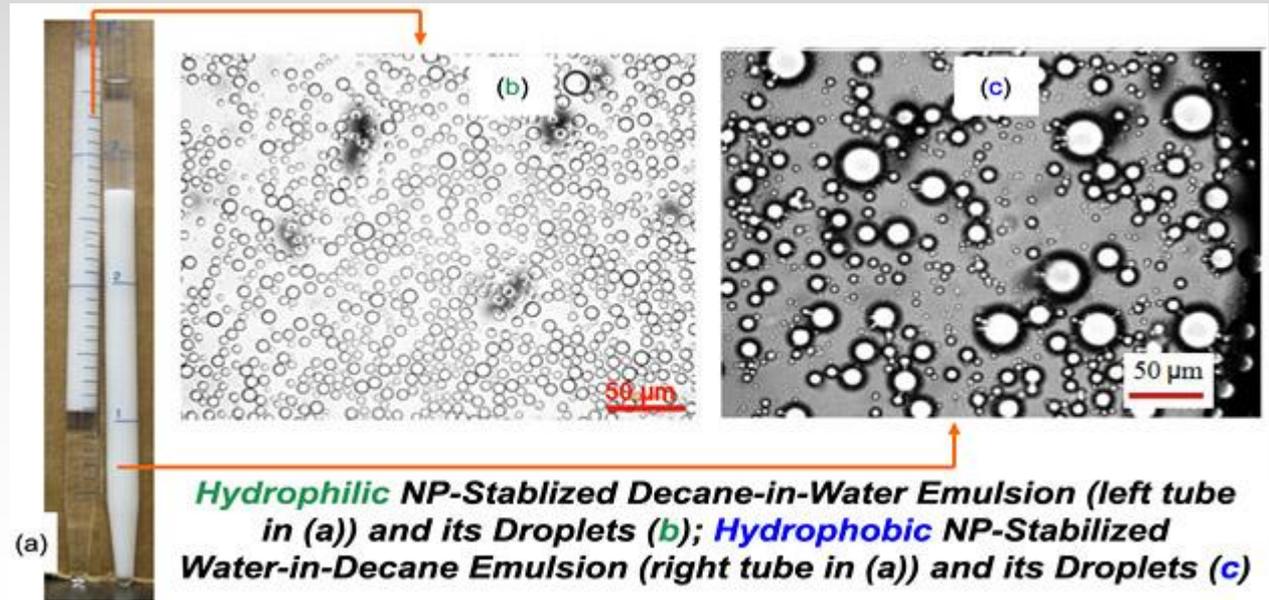
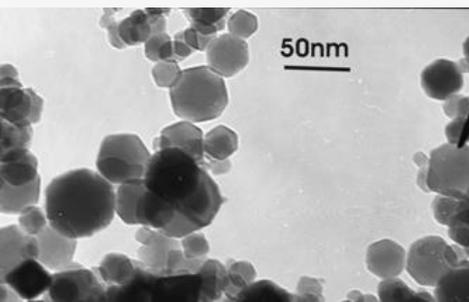
Aplicaciones en la industria del petróleo

- Nanopartículas y/o Nanofluidos
- Sensores
- Nanocatalizadores
- Nanomembranas
- Recubrimientos



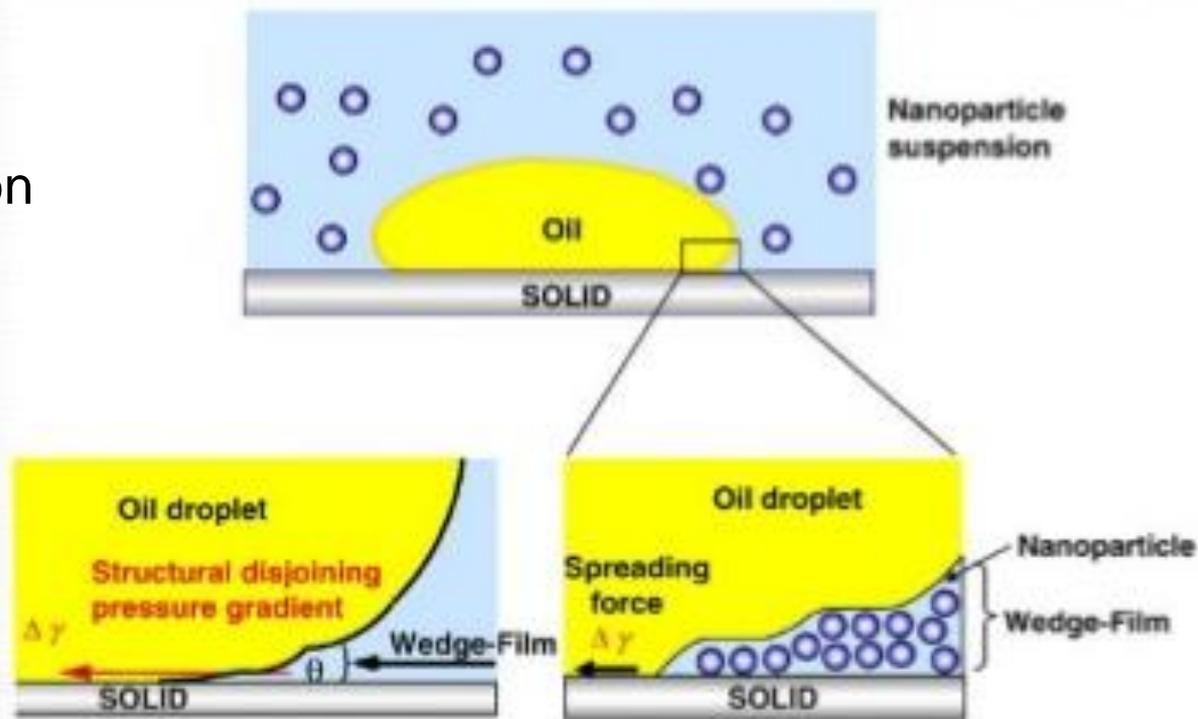
Fluidos inteligentes (“*smart fluids*”)

- Para perforación, terminación y mantenimiento de pozos
- Para transmisión de datos.
- Para mejorar la interacción roca-fluido.
- Para tratamientos específicos del yacimiento.
- Para recubrir tuberías, ductos, etc

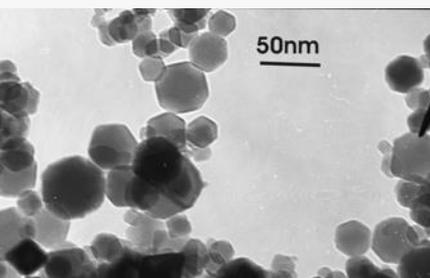


Fluidos inteligentes (“smart fluids”)

- Reducen la tensión superficial
- Incrementan la conductividad, la difusión térmica y la viscosidad

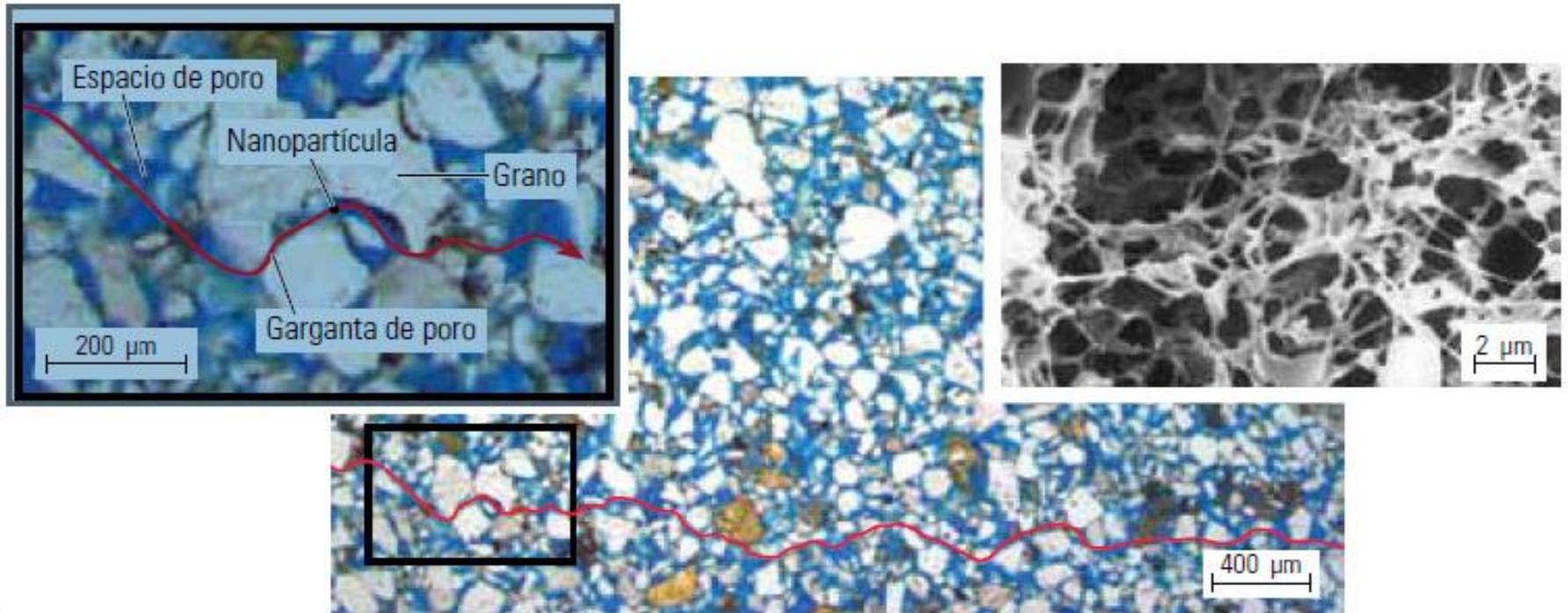


Complex phenomenon of nanofluids

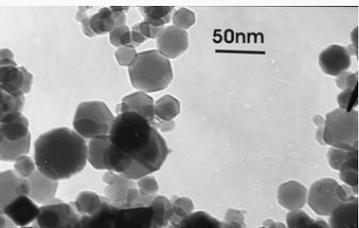


Chaudhury, 2003; Wasan and Nikolov, 2003; Esmaeili, 2009

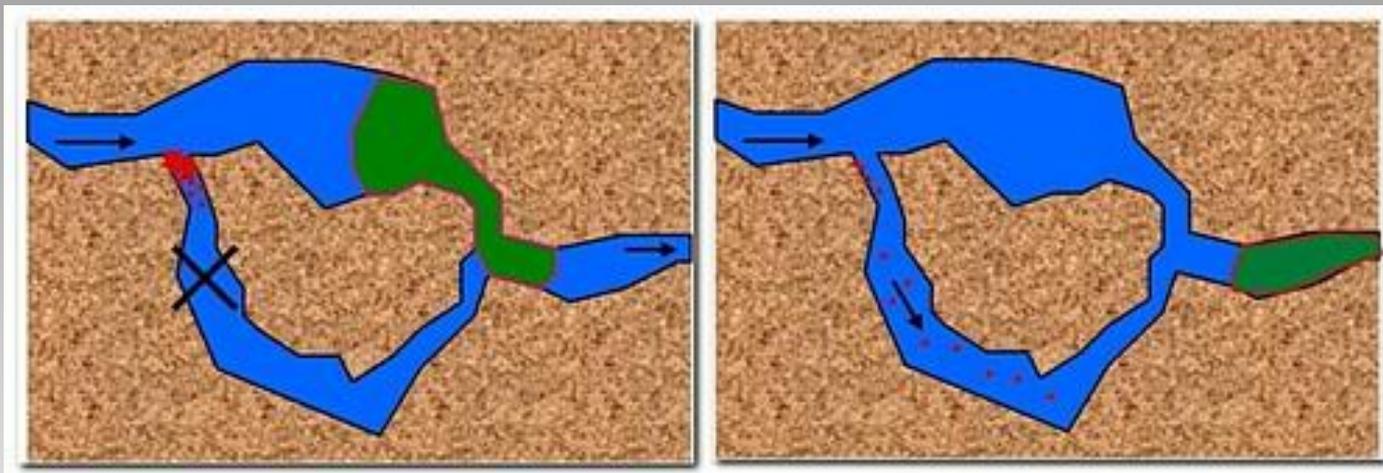
Transporte durante el proceso de detección



Los poros son cavidades microescalares (azul). Los granos (blancos) contienen fluidos o gases. Los agentes de contraste o nanosensores deben atravesar la garganta de poro (100-10000 nm) (rojo) sin flocular, obturar o modificar la permeabilidad del yacimiento.

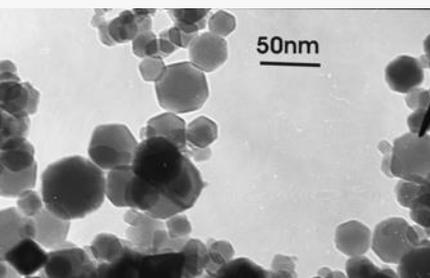


Nanopartículas: recuperación de petróleo

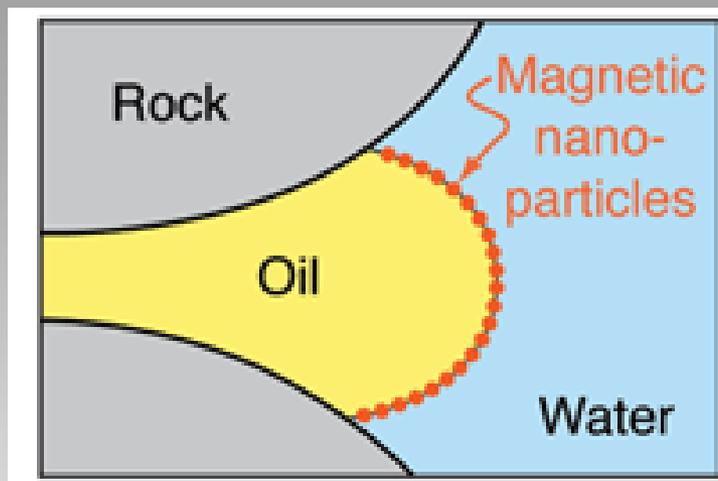


Las nanopartículas se acumulan, obturan el poro, aumenta la presión y desaloja el petróleo confinado.

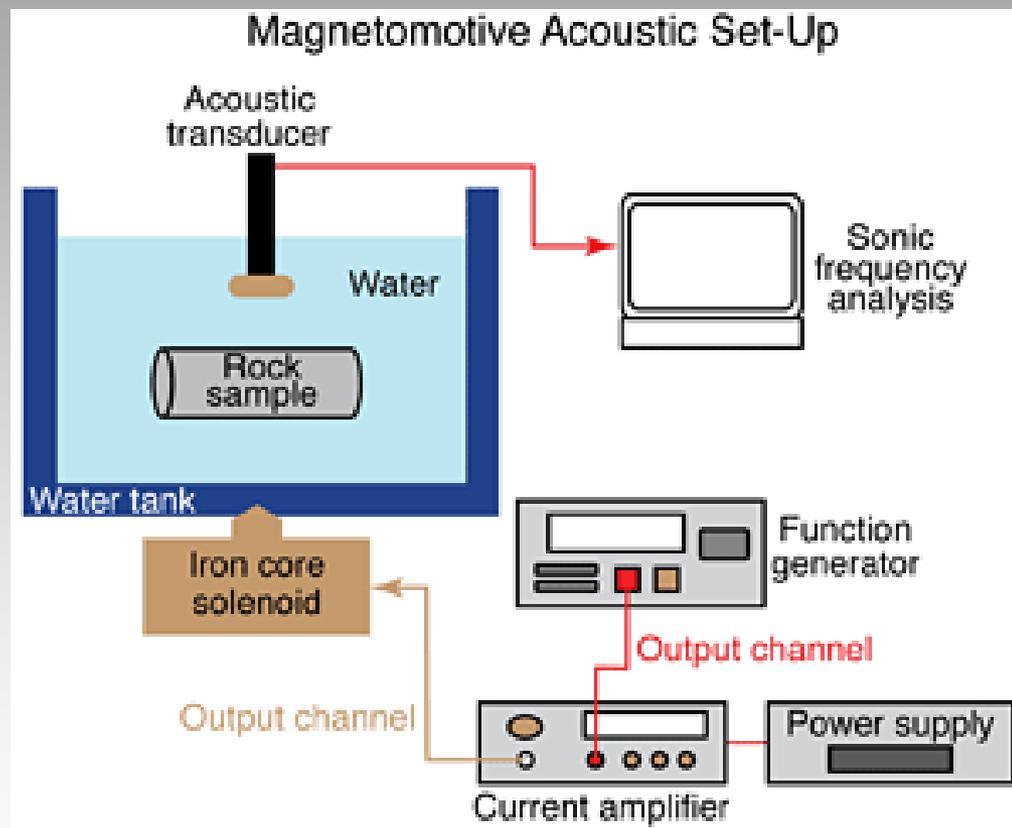
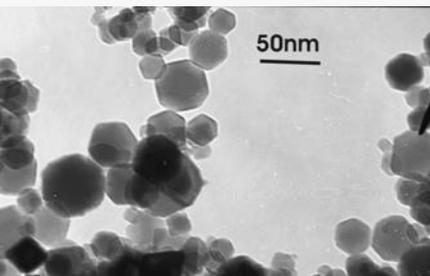
Una vez liberado el petróleo del poro, fluye, la presión disminuye y el “taponamiento” cede con las nanopartículas fluyendo por el canal.



Determinación de presencia de petróleo residual en un reservorio empleando nanopartículas magnéticas y un campo magnético

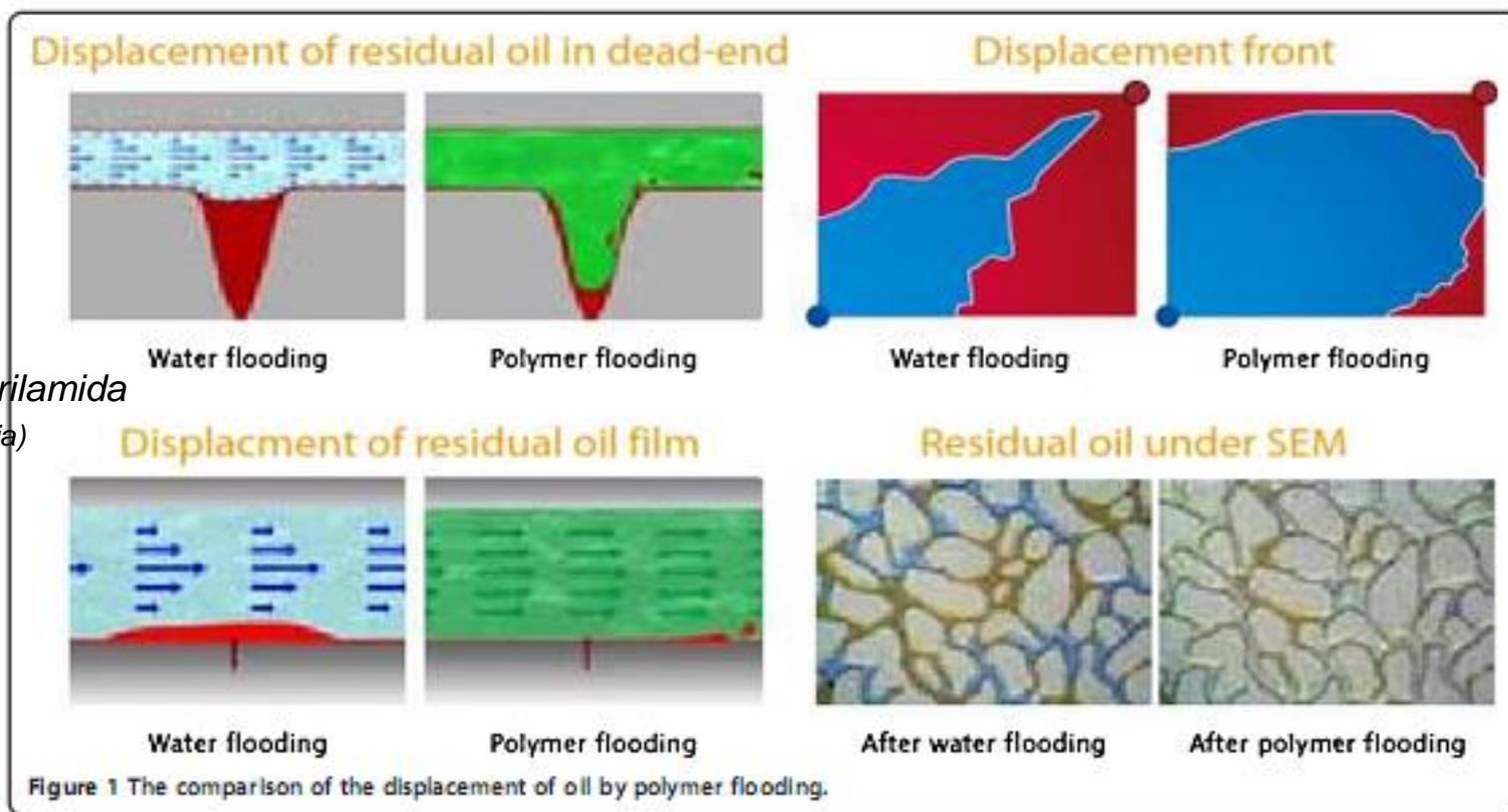


Las nanopartículas magnéticas se detectan por la respuesta acústica (onda de presión) generada por su oscilación al aplicar un campo magnético externo oscilante.

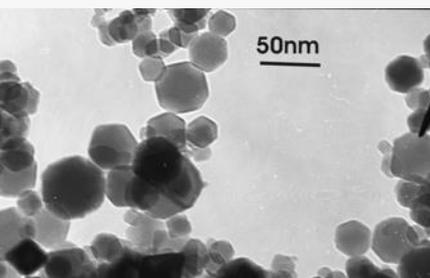


Chun Huh et al, Texas, 2014.

Nanopartículas: recuperación petróleo mediante agregado al agua de TiO_2 y/o SiO_2 (secundaria)



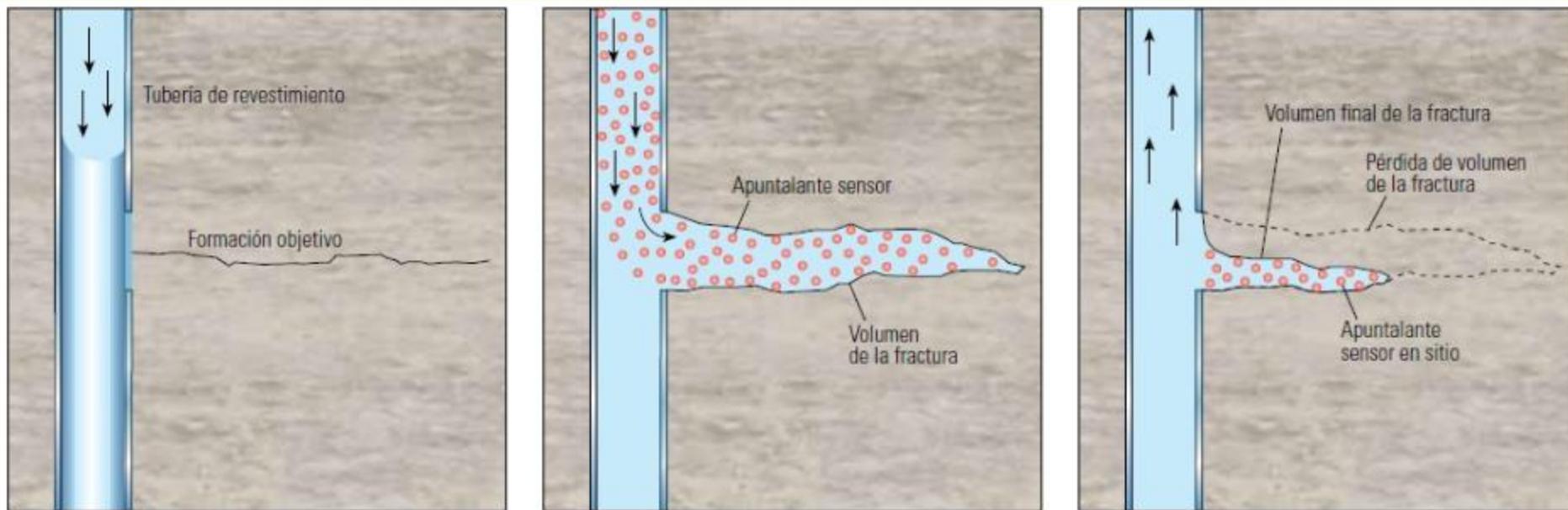
Poliacrilamida
(terciaria)



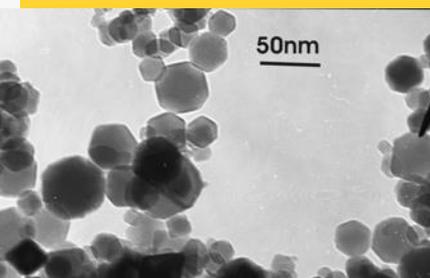
Para reservorios con baja permeabilidad o elevado contenido en arcillas (se absorbe polímero).

Cheraghian et al. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013

Nanopartículas en contraste



^ Apuntalante revestido con nanosensores. Un apuntalante sensor revestido especialmente se inyecta en las formaciones de interés mediante métodos tradicionales (*izquierda*). Cuando la fractura comienza a cerrarse, el apuntalante sensor mantiene la fractura abierta (*centro*). El apuntalante se estabiliza bajo la presión de la fractura en proceso de cierre e impide un grado posterior de contracción (*derecha*). Luego, el apuntalante puede detectarse mediante mediciones de la susceptibilidad magnética.

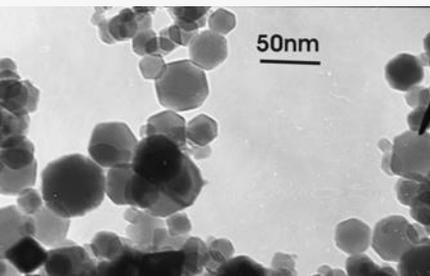
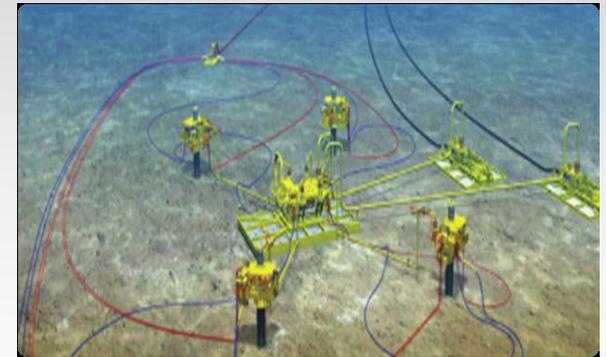


Sensores: Pozos multilaterales inteligentes



Comunicación inalámbrica en pozos de producción

La idea es generar campos petroleros autónomos inteligentes para simular, pronosticar y detectar comportamientos anómalos para accionar actuadores como válvulas

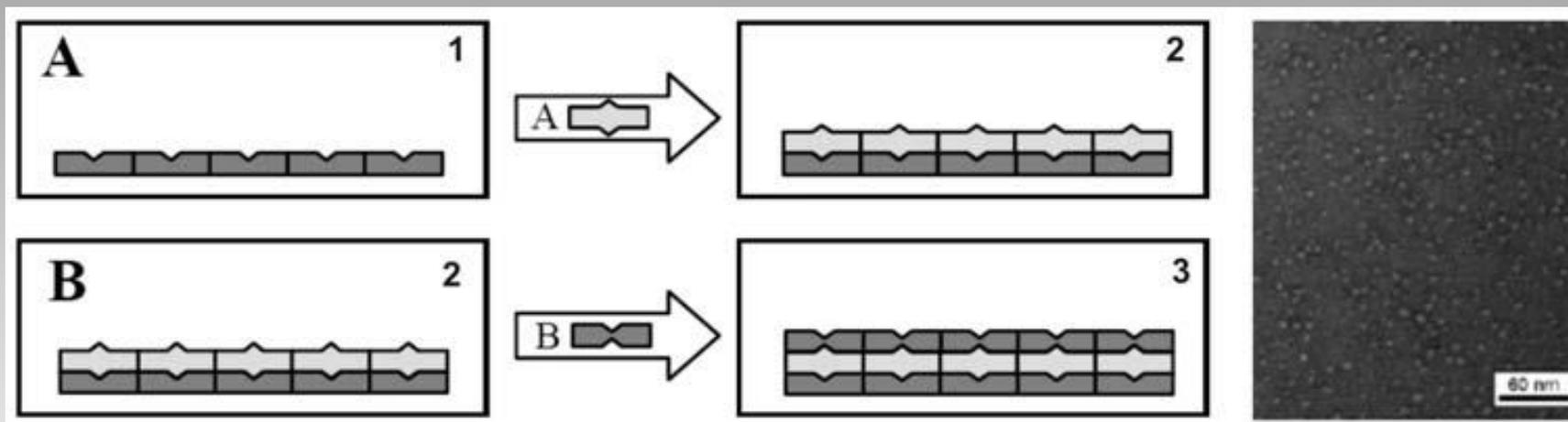


Krishnamoorti (2006), Ryoo et al., (2010)

Nanocatalizadores

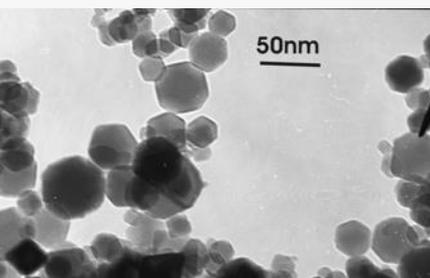
(ALD: atomic layer deposition)

Remoción de sulfuros en petróleo

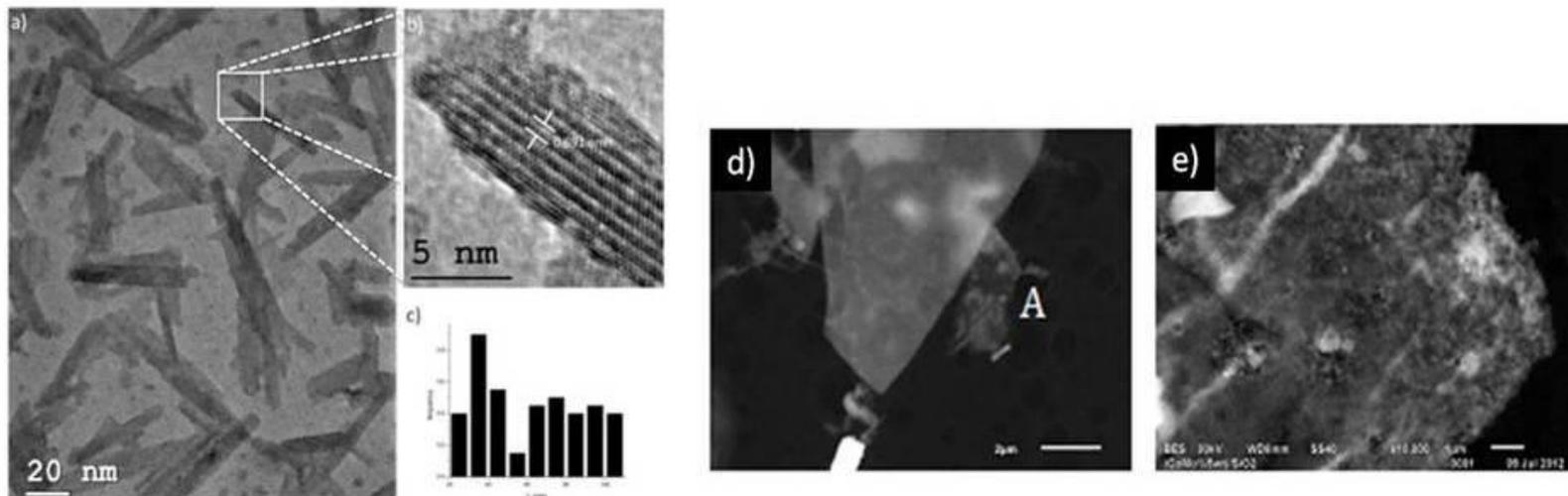


Se deposita capa sobre capa de cada componente hasta llegar al espesor deseado

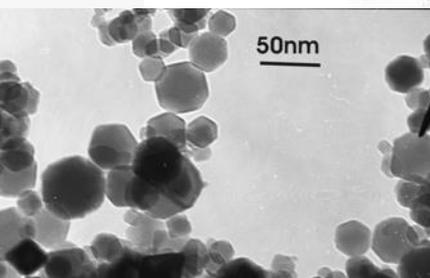
SEM: Pd sobre alúmina



Nanocatalizadores



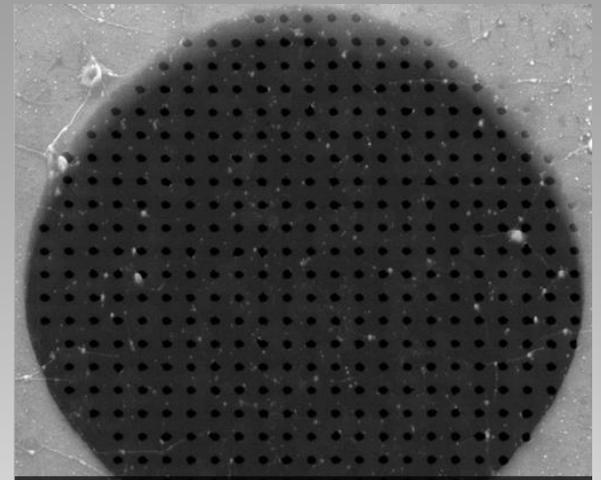
- a) Nanocatalizador de Co/Mo/SiO₂ al 5 % en peso.
- b) Imagen ampliada de la figura a, que muestra resolución atómica, las mediciones resolvieron que se trata de la fase Co₇Mo₆.
- c) Histograma correspondiente a la longitud del nanocatalizador.
- d) y e) micrografías de contraste Z, donde se aprecian la fase bimetalica del nanocatalizador de Co/Mo distribuido en la superficie del soporte de SiO₂ nanoporosa.



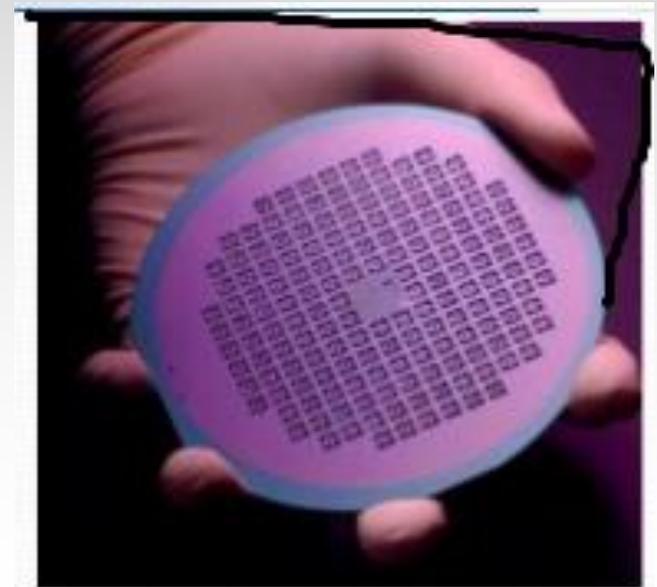
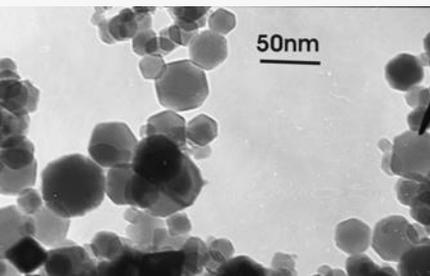
Desarrollo de nanocatalizadores soportados en matrices nanoporosas aplicados a la deshidrodesulfuración (HDS) *ININ- Méjico-2014*

Nanomembranas y nanofiltros

- Remoción sustancias tóxicas como NO_x ; SO_x de los vapores de aceites y Hg, Cd, Pb de suelos y aguas
- Remoción y control de la aglomeración de partículas
- Membranas de polimida / TiO_2 para separación de gases

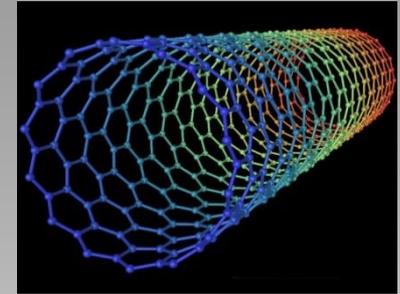


Part of a graphene membrane with a multiplicity of pores (black) of precisely defined size (in this case with a diameter of 50 nanometres; photomicrograph). (Photo: Celebi K. et al. Science 2014)

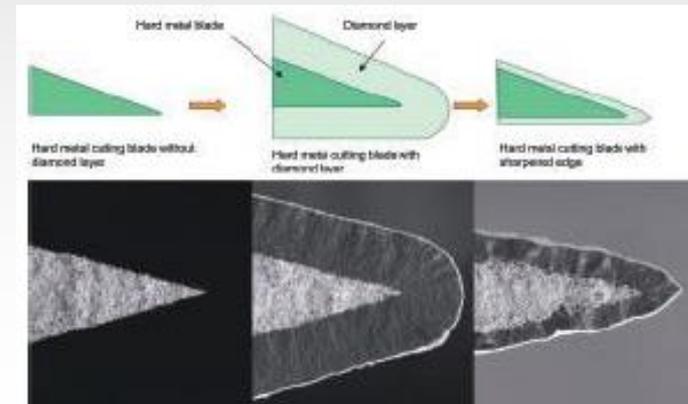
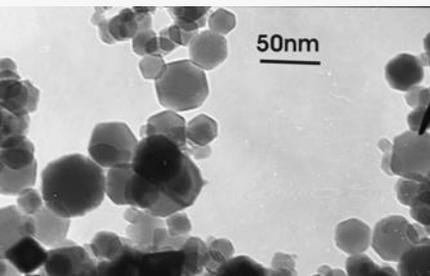


Equipamiento

- Nanotubos: más livianos, resistentes estructuralmente y a la corrosión (plataformas y perforación offshore (*Rassenfoss, 2011*)).
- Carburo de silicio (SiC_2): cerámico resistente, muy duro (equipamiento de perforación) (*Dubrovinskaia et al., 2007*)
- Polímeros conductores para recubrimientos (*Boura et al., 2010*).
- Recubrimiento con nanopartículas de diamante sobre herramientas de corte



roller-cone with bits for oil drilling





5. Aplicaciones de nanoestructuras en la industria del petróleo

1 – Procesos tratamientos por químicos:

- a) modificación de propiedades interfaciales por surfactantes nanoestructurados.
- b) remoción de asfaltenos: adsorción por nano partículas.
- c) incremento viscosidad CO₂, manejo en pozos vapor

2.-Fluidos de perforación base agua:

- a) cambio de mojabilidad por nanopartículas.
- b) uso de nanoaditivos.

3.-Toma de información pozos exploratorios:

- a) nanopartículas, (para obtener nuevas imágenes para mejorar el descubrimiento y caracterización de reservorios)
- b) nanosensores (mayor precisión y sensibilidad en la información).

4.-Producción:

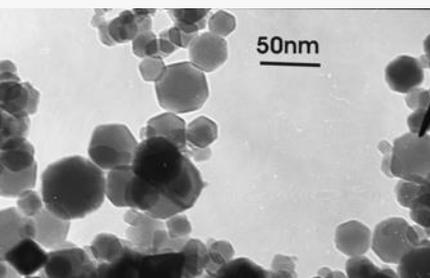
- a) nanocatalizadores
- b) separación por membranas nanoestructuradas.

5.-Trépanos de perforación:

- a) mejoramiento a la abrasión y resistencia a la corrosión por recubrimientos nanoestructurados.

Sistemas de nanopartículas preparados en nuestro laboratorio.....

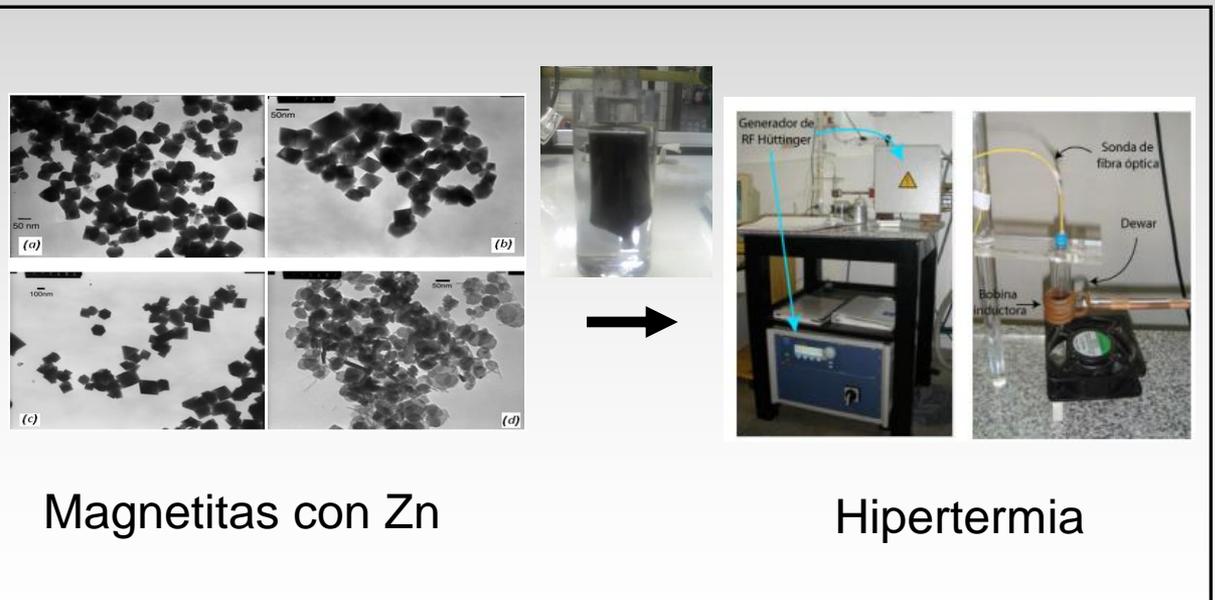
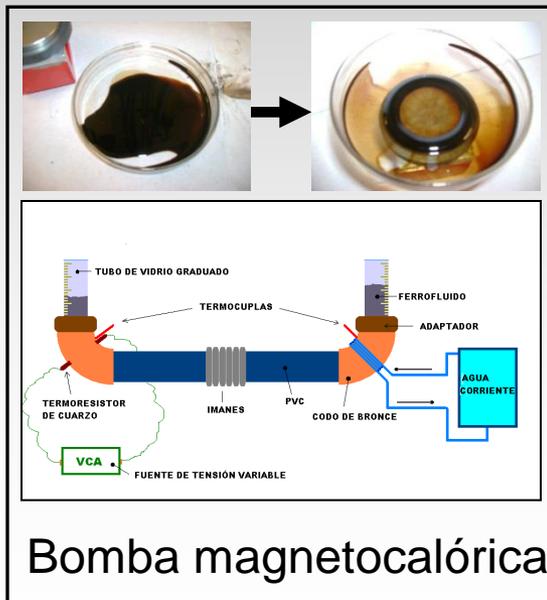
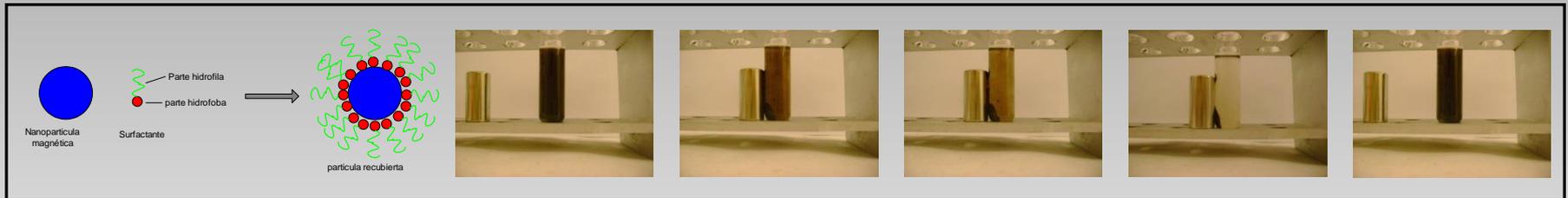
- nanopartículas magnéticas (diferentes formas y tamaños)
- ferrofluidos
- ferrogel
- materiales compuestos
- catalizadores para reforming y para remediación ambiental



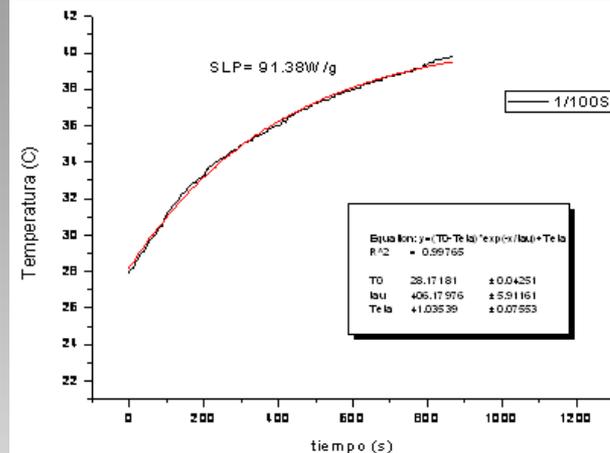
Dr.Ing.J.C.Aphesteguy
Ing.Analía Russo
Ing.M. Sol Ruiz
Lic.C.Herme

Ferrofluidos

Son líquidos magnéticos formados por nanopartículas magnéticas (10-20nm), recubiertas por un surfactante y suspendidas en un líquido acuoso u orgánico. Responden reversiblemente ante un campo magnético sin modificarse.



Ferrofluídos biocompatibles: Hipertermia

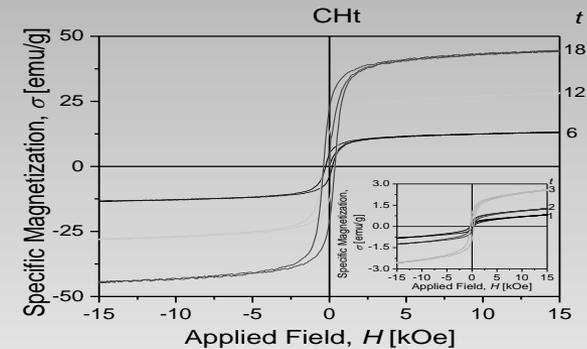
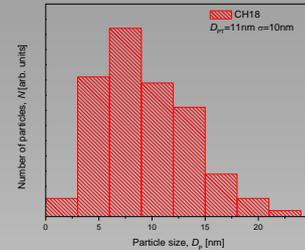
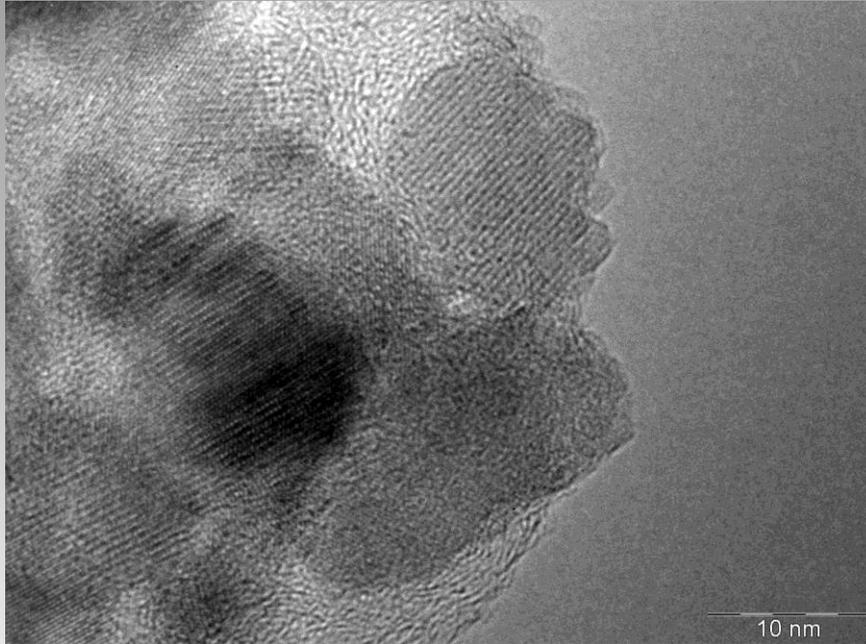


- Valor experimental de SLP: $(73 \pm 3) \text{ W.g}^{-1}$.
- Valores teóricos de SLP:
 - 29 hasta 82 W.g^{-1} utilizando campos de 6.5 kA.m^{-1} y 400kHz de frecuencia.

En colaboración Dr.Francisco Sánchez (UNLP)

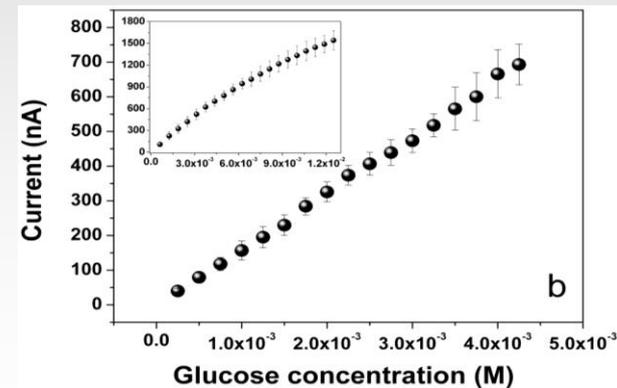
- Cálculo de SLP para FF en agua-etanol
- Cálculo de SLP para FF con otros sv (Ej. PVA)
- Resolución de problemas técnicos
 - Implantación de NP en el tumor
 - Confinamiento de NP en el tumor
 - Control de T
 - Tolerancia del organismo
 - Efectos secundarios

Biosensor: determinación de glucosa en sangre



- Electrodo: magnetita recubierta por carbono grafito
- Mecanosíntesis

Colaboración FAMAF-Córdoba



Membranas y estructuras biocompatibles de liberación controlada

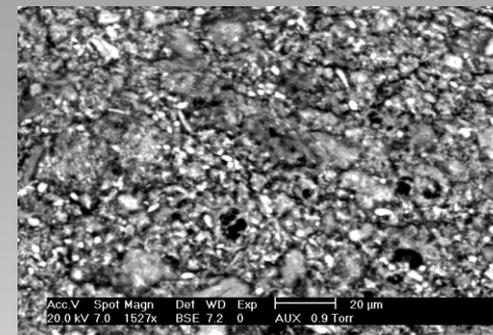
Ferrofluído acuoso+PVA+GTA+fármaco



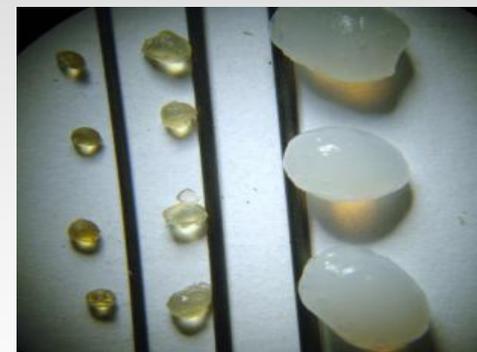
ferrogel



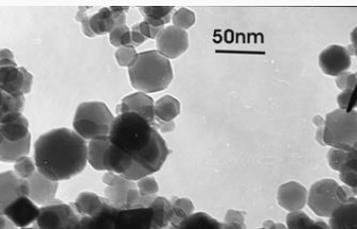
Liberación controlada de fármacos modificada por la aplicación de un campo magnético



Membrana de gel magnético (maghemita+PVA +GTA)

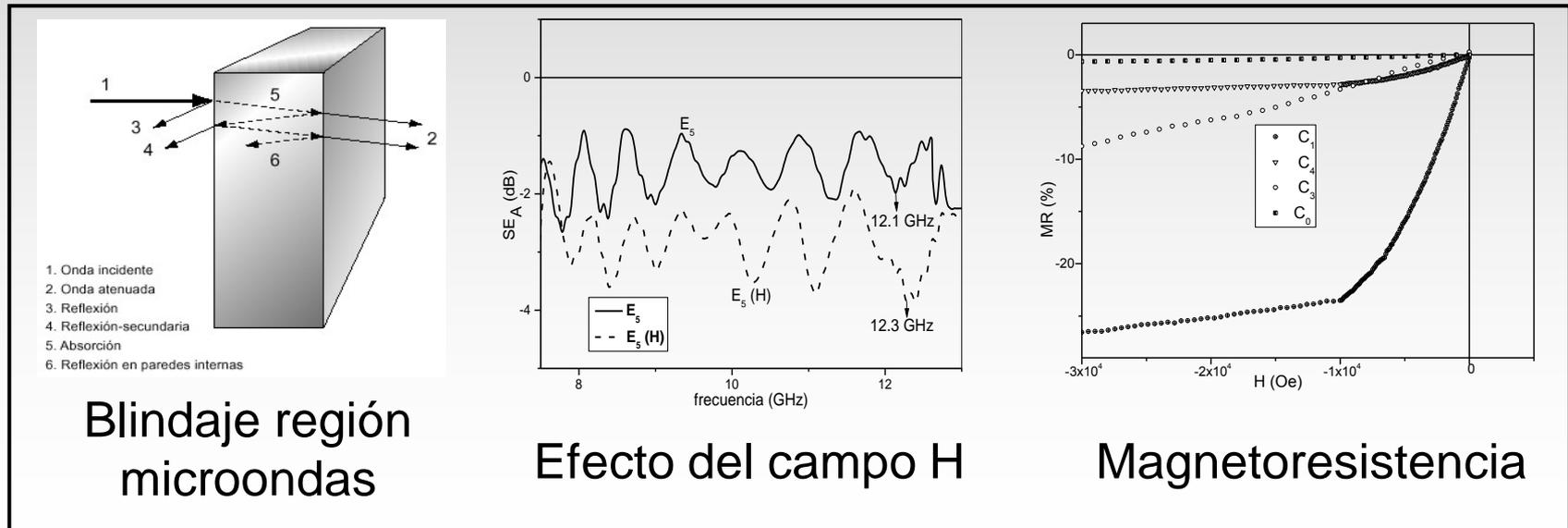
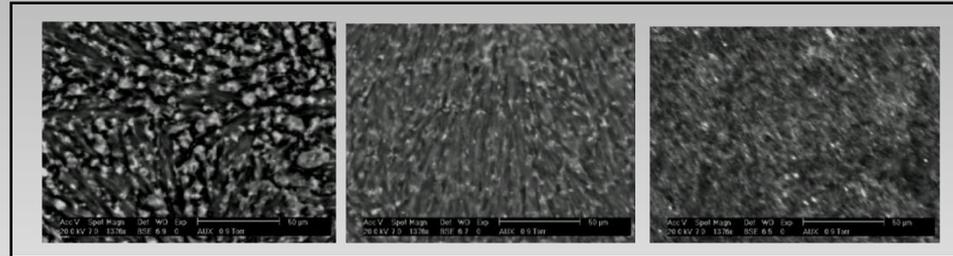


Esferas de gel magnético (maghemita+PVA +GTA)



Material compuesto: polianilina (polímero conductor)+magnetita

Se obtienen propiedades magnéticas y conductoras. Las películas depositadas pueden orientarse con un campo magnético externo durante su preparación modificando la conductividad.

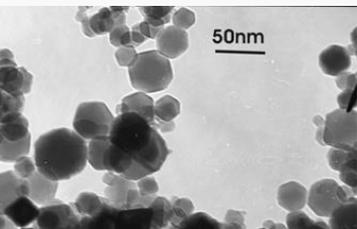


Remoción de contaminantes orgánicos por procesos de oxidación avanzada

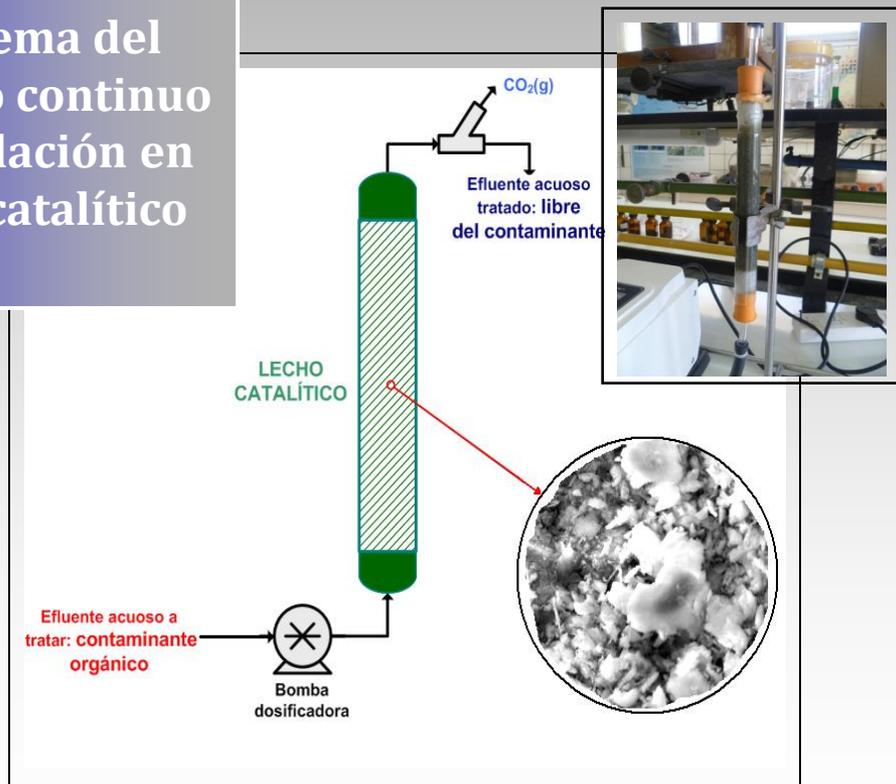
Se desarrollan experiencias de degradación de benceno y de BTEX en solución acuosa tanto en batch como en lecho catalítico



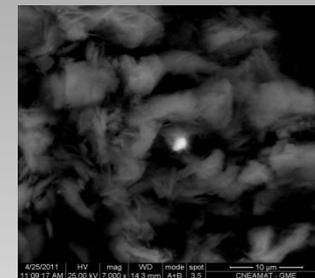
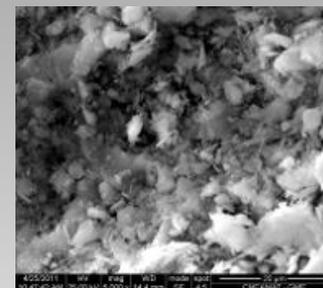
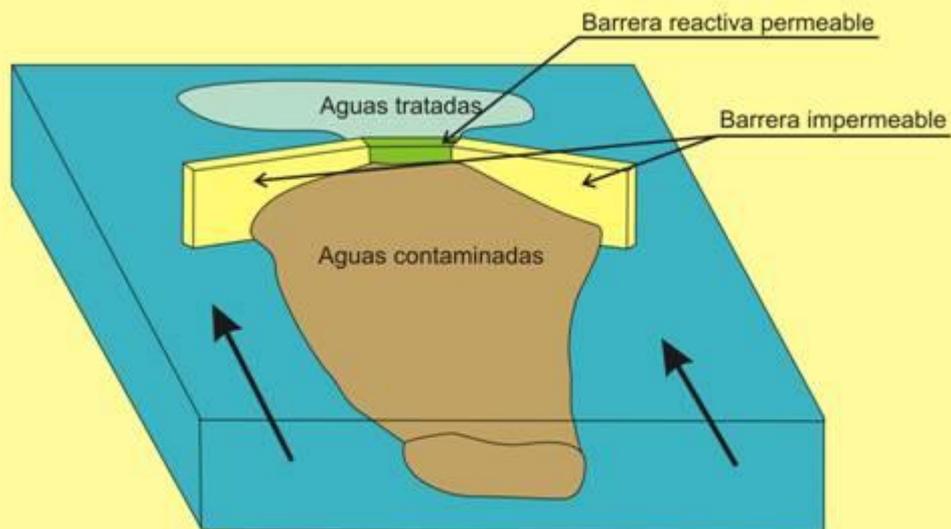
Muestras Representativas de degradación en batch



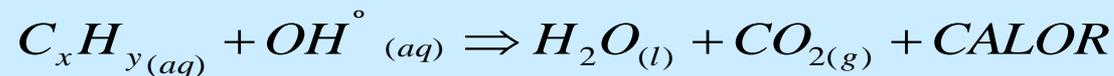
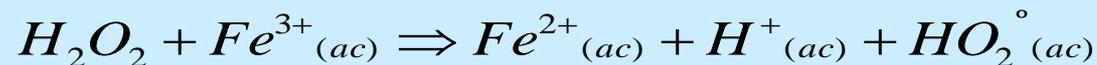
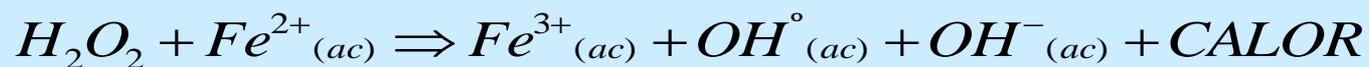
Esquema del proceso continuo de oxidación en lecho catalítico



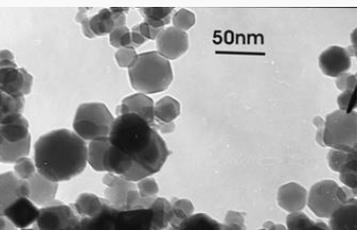
6. Algunos resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio



SEM de zeolita pura y zeolita con Fe



C_xH_y **Contaminante orgánico genérico**





¡Gracias por su atención!

silviajacob@gmail.com

<http://www.fi.uba.ar/es/node/710>

