



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de Nanopartículas de Magnetita Soportadas en un Material Micrométrico para Remoción y Subsecuente Descomposición Catalítica de Crudo Emulsionado en Aguas de Producción

Development of Magnetite Nanoparticles Supported in a Micrometric Material for Removal and Subsequent Catalytic Decomposition of Crude Emulsified in Produced Waters

Laura Acosta Estrada

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2019

Desarrollo de Nanopartículas de Magnetita Soportadas en un Material Micrométrico para Remoción y Subsecuente Descomposición Catalítica de Crudo Emulsionado en Aguas de Producción

Laura Acosta Estrada

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Medio Ambiente y Desarrollo

Director (a):

Ph.D., Ingeniero de Petróleos, Camilo Andrés Franco Ariza

Codirector (a):

Ph.D., M.Sc., Ingeniero Químico, Farid B. Cortés Correa

Línea de Investigación:

Tratamiento de aguas residuales de la industria de petróleo mediante el uso de nanotecnología

Grupo de Investigación:

Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2019

A Dios, a mis padres que han sido mi guía, a mi familia que siempre ha creído que puedo, a mis amigas por motivarme, a mi pareja por acompañarme en este proceso tan enriquecedor y a mi hijo por ser el motor de mi vida y el más grande regalo que he podido recibir...esto es para ustedes con mi más profundo amor... quién más puede merecer el fruto de mi esfuerzo sino quienes lo hicieron posible.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia – Facultad de Minas sede Medellín y sus docentes, por brindarme el apoyo académico y las herramientas necesarias para la ejecución de este proyecto.

A los profesores Camilo Andrés Franco Ariza, PhD., Farid Bernardo Cortés Correa , PhD., y a todos los que integran el grupo de investigación de Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” - Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por su total colaboración y disposición para que esta investigación lograra completar sus objetivos.

Agradecimientos al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), la agencia nacional de hidrocarburos (ANH) y a la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo y financiamiento proporcionado mediante el Acuerdo 272 de 2017.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a que éste trabajo pudiera culminarse.

Resumen

En la industria de petróleo y gas se producen grandes cantidades de fluidos que deben ser manejados según su naturaleza y fin. El agua de producción debido a su volumen y composición se ha convertido en uno de los mayores y más polémicos problemas ambientales relacionados a dicha industria. Adicionalmente los sistemas de tratamiento actual no proveen los estándares de calidad requeridos según la norma colombiana tanto para disposición como para reinyección. El objetivo de esta investigación es la producción de un nanointermedio compuesto por una base micrométrica de carbón activado producido a partir de residuos de café funcionalizado en su superficie con nanopartículas de magnetita para la remoción de crudo emulsionado en aguas de producción y su subsecuente descomposición catalítica a través de la aplicación de procesos térmicos como pirólisis y gasificación. En este orden de ideas, los gases generados pueden tener un potencial energético y el material adsorbente puede regenerarse para su uso posterior. El carbón activado se sintetizó por el método de activación química, las nanopartículas de magnetita por el método de co-precipitación y el nanointermedio por impregnación incipiente. Los materiales obtenidos se caracterizaron empleando las técnicas de espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La eficiencia del material adsorbente se determinó por isotermas de adsorción y mediante pruebas en un lecho empacado. La aplicación de procesos térmicos y la caracterización de los subproductos obtenidos se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico (TGA) y FTIR. El material obtenido presenta una estructura amorfa y un área superficial de 763 m²/g. Las isotermas de adsorción obtenidas reflejaron un comportamiento de tipo I de acuerdo con la IUPAC lo que indica una alta afinidad del nanointermedio por los hidrocarburos. Adicionalmente, se obtuvo una eficiencia de remoción de crudo cercana al 100% y por ende la recuperación del material para su reúso. El material sintetizado tiene una acción catalítica que permite obtener un gas rico en hidrocarburos livianos como metano.

Palabras clave: Carbón activado, magnetita, adsorción, nanointermedio, catálisis, regeneración

Abstract

In the oil and gas industry, large quantities of fluids are produced that must be managed according to their nature and purpose. Produced water due to its volume and composition has become one of the most significant and controversial environmental problems related to this industry. Additionally, the current treatment systems do not provide the required quality standards according to the Colombian regulations, both for disposition and reinjection. The objective of this research is the production of a nanointermediate composed of a micrometric base of activated carbon produced from coffee residues and functionalized on its surface with magnetite nanoparticles for the removal of emulsified crude oil in produced water. Besides, the catalytic decomposition of the adsorbed crude oil was analyzed through the application of thermal processes such as pyrolysis and gasification looking for gases generated have an energy potential, and the adsorbent material can be regenerated for later use. The activated carbon was synthesized by the chemical activation method, the magnetite nanoparticles by the co-precipitation method and the nanointermediate by impregnation. The materials obtained were characterized using Fourier transform spectrophotometry (FTIR), dynamic light scattering (DLS), and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The efficiency of the adsorbent material was determined by adsorption isotherms and packed bed. The application of thermal processes and the characterization of the obtained byproducts was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) and FTIR. The material obtained has an amorphous structure and a surface area of 763 m² / g. The adsorption isotherms obtained reflected a type I behavior according to the IUPAC, which indicates a high affinity of the nanointermediate for the hydrocarbons. Additionally, the efficiency of crude removal close to 100% was obtained, and therefore, the recovery of the material for reuse. The synthesized material has a catalytic action that allows getting a gas rich in light hydrocarbons like methane.

Keywords: Activated carbon, magnetite, adsorption, nanointermediate, catalysis, regeneration

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract	X
Lista de figuras	XVI
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
Introducción	1
1. Aspectos teóricos	7
1.1 Recurso hídrico en la industria del petróleo y gas	7
1.2 Remoción de hidrocarburos de aguas de producción	8
1.3 Técnicas aplicadas en etapa terciaria para remoción de hidrocarburos	8
1.3.1 Ultrafiltración	9
1.3.2 Filtración biológica aireada.....	9
1.3.3 Adsorción	9
1.3.4 Extracción por polímeros porosos	10
1.3.5 Hidrociclones	10
1.4 Procesos de adsorción para remoción de hidrocarburos	11
1.5 Nanotecnología.....	11
1.5.1 Nanotecnología aplicada a procesos de adsorción	11
1.5.2 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales	12
1.6 Procesos térmicos para la descomposición de hidrocarburos.....	13
2. Síntesis y caracterización de nanopartículas	15
2.1 Experimental.....	15
2.1.1 Materiales	15
2.1.2 Síntesis de nanopartículas	15
2.1.3 Caracterización de nanopartículas	16
2.2 Resultados.....	16
2.2.1 Tamaño de partícula	16
2.2.2 Área superficial	19
2.2.3 Composición química.....	19
2.3 Conclusiones parciales.....	20
3. Síntesis y caracterización de carbón activado	21

3.1	Experimental	21
3.1.1	Materiales	21
3.1.2	Síntesis de carbón activado	21
3.1.3	Caracterización de carbón activado	22
3.2	Resultados	22
3.2.1	Tamaño de partícula	22
3.2.2	Composición química.....	24
3.2.3	Área superficial	25
3.3	Conclusiones parciales.....	29
4.	Síntesis y caracterización del nanointermedio con base carbón activado.....	30
4.1	Experimental	30
4.1.1	Materiales	30
4.1.2	Síntesis del nanointermedio.....	30
4.1.3	Caracterización del nanointermedio.....	30
4.2	Resultados	31
4.2.1	Área superficial.....	31
4.2.2	Composición química.....	31
4.3	Conclusiones parciales.....	34
5.	Adsorción de crudo en el nanointermedio.....	35
5.1	Experimental	35
5.1.1	Materiales	35
5.1.2	Preparación de emulsiones.....	35
5.1.3	Isotermas de adsorción.....	35
5.2	Modelamiento.....	36
5.2.1	Isotermas de adsorción: Modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE)	36
5.3	Resultados y discusiones	37
5.3.1	Adsorción asociada a las nanopartículas de magnetita.....	37
5.3.2	Adsorción asociada al carbón activado y el nanointermedio	39
5.3.3	Pruebas dinámicas de adsorción en lecho empacado	41
5.4	Conclusiones parciales.....	43
6.	Regeneración del material adsorbente.....	44
6.1	Experimental	44
6.1.1	Materiales	44
6.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	44
6.1.3	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	44
6.2	Resultados y discusiones	45
6.2.1	Efecto sinérgico entre nanopartículas de magnetita y carbón activado.....	45
6.2.2	Conversión y caracterización de subproductos	46
6.3	Conclusiones parciales.....	48
7.	Conclusiones y recomendaciones.	49
7.1	Conclusiones.....	49
7.2	Recomendaciones.....	50
8.	Publicaciones y eventos	53
8.1	Publicaciones científicas	53
8.2	Presentaciones orales	53
8.3	Premios.....	54

Bibliografía55

Lista de figuras

Pág.

Figura 2- 1:	Relación entre la proporción de cloruro férrico FeCl_3 y el tamaño de la nanopartícula	17
Figura 2- 2:	Análisis SEM de las nanopartículas de magnetita. A) Micrográfico. B) Distribución del tamaño de partícula.	18
Figura 2- 3:	Espectro infrarrojo FT-IR de nanopartículas de magnetita sintetizadas. .	19
Figura 3- 1:	Análisis SEM del carbón activado. A) Micrográfico. B) Distribución del tamaño de partícula.	23
Figura 3- 2:	Espectro infrarrojo FT-IR de carbón activado sintetizado a partir de residuos de café.....	25
Figura 3- 3:	Residuos de café pirolizados A) Isoterma de adsorción y desorción de N_2 a una temperatura de $-195,8^\circ\text{C}$ de. B) Distribución porosa.	27
Figura 3- 4:	CA sintetizado. A) Isoterma de adsorción y desorción de N_2 a una temperatura de $-195,8^\circ\text{C}$. B) Distribución porosa.	29
Figura 4- 1:	Comparación entre los espectros infrarrojos FT-IR de nanopartículas de magnetita sintetizadas, CA y CA + Np_3 .	32
Figura 4- 2:	Análisis SEM-EDX de CA+ Np_3 . A) Micrográfico de la muestra CA + Np_3 (1). B) Micrográfico de la muestra CA + Np_3 (2).	33
Figura 4- 3:	Mapeo de elementos presentes en la superficie de la muestra CA+ Np_3 (2) mediante análisis SEM-EDX.....	34
Figura 5- 1:	Comparación entre las isotermas de adsorción de crudo en las nanopartículas de magnetita Np_1 , Np_2 y Np_3 . Emulsión o/w a $\text{pH}=7,15$, para una concentración inicial de 300 mg/L, dosis de adsorbente de 1g/L.....	38
Figura 5- 2:	Comparación entre isotermas de adsorción de crudo en: <i>Cascarilla de nuez</i> , <i>Residuo de café</i> , <i>Residuo de café pirolizado</i> , <i>CA sintetizado</i> , y <i>CA + NP_3</i> de una emulsión de crudo en agua a $\text{pH}=7.15$, concentración inicial de 300mg/l, dosificación de adsorbente de 1g/l.	40
Figura 5- 3:	Esquema de montaje experimental para pruebas de adsorción en lecho empacado	41
Figura 5- 4:	Curvas de saturación de lecho empacado para cascarilla de nuez (\blacklozenge) y CA+ Np_3 (\blacksquare). $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ y $C_i=100\text{ mg/L}$	42

Figura 5- 5: Curvas de porcentaje de remoción de crudo para para cascarilla de nuez (♦) y CA+Np3 (■).T=25°C, pH=7 y Ci=100 mg/L.....	43
Figura 6- 1: Derivada de la masa respecto a las temperatura para las muestras de <i>Crudo</i> , <i>CA + Np3</i> y <i>CA + Np3 + Crudo</i> .	46
Figura 6- 2: Hidrocarburos ligeros producidos en la combustión de <i>Crudo</i> y <i>CA+ Np3 + Crudo</i> .	47
Figura 6- 3: CH4 producido en la combustión de <i>Crudo</i> y <i>CA+Np3+Crudo</i>	47
Figura 6- 4: Conversión de masa con aumento de temperatura para las muestras de <i>Crudo</i> y <i>CA + Np3 + Crudo</i>	48

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3- 1: Índice de yodo de carbón activado y residuo de café pirolizado.....	25
Tabla 3- 2: Área superficial de carbón activado y residuo de café pirolizado	26
Tabla 4- 1: Análisis composicional EDX de las muestras CA y CA+Np3.....	33
Tabla 5- 1: Parámetros de ajuste del modelo SLE para isothermas de adsorción de nanopartículas de magnetita.....	39
Tabla 5- 2: Parámetros de ajuste del modelo SLE para isothermas de adsorción de los materiales <i>CA + Np3, CA sintetizad, Residuo pirolizado, Residuo de café, Cascarilla de nuez.</i>	40

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
d_{NP}	Diámetro hidrodinámico de partícula	nm	
C_0	Concentración inicial de crudo	mg/L	Ec. 5.1-5.2
C_E	Concentración de crudo en el equilibrio	mg/L	Ec. 5.1-5.2
H	Constante de Henry relacionada con la afinidad del adsorbato	mg/g	Ec. 5.2 -5.4
K	Constante relacionada con el grado de auto asociación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente	g/g	Ec. 5.2 -5.4
N_{ads}	Cantidad de crudo adsorbido	mg/m ²	Ec. 5.2 -5.4
V	Volumen de solución	L	Ec. 5.1
W	Peso de material usado	mg	Ec. 5.1

Subíndices

Subíndice	Término
BET	Método de determinación de área superficial Brauner-Emmett-Teller (BET)
NP	Nanopartícula
0	Inicial
E	Equilibrio
ads	Adsorbida

Abreviaturas

Abreviatura	Término
--------------------	----------------

TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Método de espectroscopia electrónica de barrido
SLE	Modelo de equilibrio sólido-líquido
NP	Nanopartícula
CA	Carbón activado

Introducción

En el proceso de extracción de petróleo, se produce petróleo, gas y agua. Cuando esta agua llega a la superficie, se contamina con trazas de aceite o gotas de aceite en el agua, ya que puede formar emulsiones, que se producen debido a la agitación y la presencia de los tensoactivos naturales en la formación [1]. Industria petrolera por ser exigente, la producción de tres fluidos es alta. Por esta razón, los volúmenes de agua producidos son muy altos, lo que se traduce en grandes cantidades de agua contaminada [1, 2]. Esta agua no puede almacenarse todo el tiempo, por lo que debe tratarse para su disposición, ya sea reinyectada en el depósito o en fuentes de agua, teniendo en cuenta las regulaciones ambientales sobre la eliminación de aguas residuales de esta industria [3]. Por ejemplo, en Colombia a fines de julio de 2016, había 843,000 barriles de petróleo por día. En la producción de esta cantidad de combustible, se producen entre 6,744,000 y 8,500,000 barriles de agua, es decir, entre 8 y 10 barriles de agua por barril de crudo [4], incluso algunos de los campos que son explotados actualmente pueden producir una cantidad mayor de agua por barril de crudo. Un ejemplo claro es el campo Castilla ubicado en los llanos orientales de Colombia, donde se espera que por 170000 barriles de crudo extraído se produzcan alrededor de 4 millones de barriles de agua, a razón de 23 barriles de agua por barril de crudo. De acuerdo con las regulaciones colombianas sobre la disposición de aguas residuales de la industria petrolera, se establece que estos derrames deben tener un contenido máximo de 10mg/L de crudo [5]. El mayor inconveniente es que se generan grandes cantidades de agua con un alto contenido de crudo emulsionado cuya concentración excede las regulaciones colombianas. El incumplimiento de la regulación se convierte en un problema de gran alcance debido al daño severo que produce el petróleo crudo en los ecosistemas y la salud humana [6] y a los costos excesivos que se pueden producir por sanciones, reprocesos y puesta en marcha de planes de mitigación y compensación.

El agua de producción se constituye por una mezcla de componentes como agua, crudo emulsionado, sales disueltas, sólidos suspendidos, metales pesados y/o radioactivos.

Debido a esta compleja composición química los sistemas de tratamiento de aguas residuales en campos petroleros debe ser completa y generalmente se compone de una combinación de tratamientos físicos, químicos, biológicos y de membranas y que constituyen un proceso de tres o incluso cuatro etapas [1]. Cuando el agua proveniente del pozo alcanza la superficie, pasa a la primera etapa del tratamiento. En ella la separación del crudo del agua se realiza considerando si el petróleo está libre o emulsionado. En el caso de que sea libre, su separación se realiza fácilmente en separadores API de dos o tres fases por segregación [7]. En el caso de que esté emulsionado, debe someterse a un proceso físico como temperatura o químico como la adición de demulsificantes con el objetivo de romper la emulsión. La etapa secundaria del tratamiento incluye procesos de flotación de gas (IGF) [8]. Para esto, se emplean tanques IGF que permiten la entrada de un determinado gas, como el aire, en el fluido a tratar y cuyas burbujas se adhieren y flotan con el crudo que se desea eliminar [9]. En cuanto a la etapa terciaria, se destacan las tecnologías de oxidación avanzada [1], membranas [10] y adsorción [1, 11, 12]

Sin embargo, este tipo de tratamientos puede tener una alta relación costo/beneficio dependiendo de los requisitos de pureza de los fluidos producidos. En Colombia, para la remoción del crudo emulsionado en la etapa terciaria se emplean procesos de adsorción empleando residuos de la agroindustria, como la cáscara de nuez o la cáscara de arroz [8, 13]. Estos a pesar de ser sistemas relativamente económicos presentan desventajas en su aplicación industrial porque los valores de concentración final de hidrocarburos totales exceden considerablemente los estándares colombianos de vertimientos estipulados en la resolución 0631 de 2015, que establece una concentración máxima de 10mg/L. Adicionalmente la regeneración del material adsorbente se realiza mediante retro lavados con agua limpia; en algunos casos estos retro lavados se deben aplicar al material cada 8 horas y en cada uno puede haber un consumo de entre 300 y 500 barriles. De lo anterior se tiene que el tratamiento de las aguas de producción representa un reto ya que además de la contaminación del agua por el proceso de extracción y su tratamiento hay problemas ambientales adicionales como la generación de desechos peligrosos adicionales y los posibles impactos negativos que pueda representar para la salud y el ambiente.[14, 15].

Con el fin de encontrar un sistema de tratamiento eficiente y reutilizable, se han realizado estudios para determinar la viabilidad del uso de nanomateriales como adsorbentes, ya que permiten la eliminación de una mayor cantidad de contaminantes en comparación con los adsorbentes tradicionales [16, 17]. Recientemente, en la literatura se ha encontrado

que los materiales con propiedades superhidrofóbicas y superoleofílicas son adsorbentes de crudo y por lo tanto, pueden usarse para remover el aceite [6]. Se ha empleado una gran variedad de materiales en la eliminación de aceite, tales como: esponjas [18], películas [19], fibra [20], grafema [21], carbón activado [12], aserrín [22], paja [23], espuma híbrida [24] y nanopartículas de magnetita [6, 25]. Por lo tanto, en varios trabajos se evaluó la combinación de estos materiales en la adsorción de hidrocarburos, así como Can Liu et al. [26]. Ellos conjugaron nanopartículas de magnetita con nanomateriales carbonosos, como películas de óxido de grafeno, para crear espumas de polímeros magnéticos a base de grafeno para llevar a cabo la separación de aceite y agua. Este material ha sido fabricado por el efecto sinérgico de la deposición de Fe_3O_4 en las láminas de grafeno y el autoensamblaje del grafeno en una esponja de poliuretano (PU). Las espumas de grafeno a base de polímeros magnéticos (MPG) sintetizados exhiben súper hidrofobicidad y súper oleo-filia con un ángulo de contacto con el agua (CA) de $158 \pm 1^\circ$ y un ángulo de contacto con el aceite de 0° . Estos métodos reportan una excelente capacidad de adsorción para una amplia variedad de aceites y solventes orgánicos, manteniendo su rendimiento después de varios ciclos de adsorción/desorción, lo que los hace materiales reciclables y estables bajo operaciones cíclicas y, por lo tanto, una alternativa fácil para la limpieza de la contaminación por crudo, productos derivados del crudo y disolventes orgánicos tóxicos [21, 26]. Haitao Wang y col. [27] sintetizaron nanotubos de carbono recubiertos con nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético con el objetivo de separar el aceite de una mezcla de aceite/agua, logrando eliminar casi el 100% del aceite presente en la mezcla. Numerosos estudios en adsorción de aceite han demostrado que los adsorbentes utilizados para esta aplicación son de naturaleza hidrófoba, como los nanosilicatos funcionalizados con un residuo de vacío de petróleo [16], nanopartículas de alúmina hidrófobas [11] y nano-sílice [28], cáscara de nuez, carbón [29], carbón activado [29] y nanopartículas de magnetita [30]. Las nanopartículas de óxido de hierro se han empleado en gran parte de los desarrollos actuales ya que son las nanopartículas más utilizadas para el tratamiento de aguas residuales por su mayor afinidad y capacidad de adsorción de múltiples contaminantes, respecto a otros materiales. Adicionalmente, se están implementando ampliamente debido a sus propiedades catalíticas por las cuales los contaminantes pueden oxidarse a menos productos tóxicos, residuos con valor agregado o convertirse en productos ecológicos [31]. Por esta razón, la nanopartícula de magnetita permite la descomposición del crudo y favorece su reutilización [32].

Por otro lado, el carbón activado es un material de uso general en diferentes tipos de industria y específicamente en el tratamiento de aguas residuales con características variadas; incluso muchos de los filtros adaptados al final de los diferentes sistemas de tratamiento de agua contienen este material. La adsorción de crudo en algunos tipos de carbono ha sido previamente estudiada por Okiel et al. [12] En este estudio, se informaron eficiencias de adsorción entre 20% y 90%, lo que lo convierte en un material atractivo para el tratamiento de aguas de producción.

En general, un material absorbente ideal para la remoción de crudo emulsionado debe tener: gran afinidad por los hidrocarburos, alta porosidad, gran área superficial, alto grado de hidrofobicidad y debe ser amigable con el medio ambiente. En línea con esas características se ha venido considerando además que el proceso de desorción para recuperar el material debe ser modificado de tal forma que los residuos generados tengan un potencial energético o un valor agregado; de ahí que Villegas y colaboradores [32] propusieran el uso de tratamientos termoquímicos como la pirólisis. En su estudio encontraron que mediante la aplicación de estos procesos se puede lograr una conversión del 100% de la masa adsorbida sobre el material.

En este orden de ideas, este estudio propone la evaluación de la capacidad de adsorción de crudo presente en emulsiones *OW* de un nanomaterial diseñado a partir de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en carbón activado obtenido de residuos de café. Adicionalmente se pretende evaluar la posibilidad de aplicar un proceso térmico para la descomposición catalítica del crudo adsorbido con el fin de recuperar el material adsorbente y los subproductos útiles en la producción de energía como gas de síntesis, hidrocarburos condensables e incluso sólidos vitrificados. Las nanopartículas de magnetita fueron ancladas a la superficie del carbón activado mediante la interacción entre el adsorbato/adsorbente basado en los fenómenos de adsorción física a través del método de impregnación. Para evaluar la estabilidad y el desempeño del material a escala de laboratorio se llevaron a cabo pruebas estáticas como análisis termogravimétricos e isothermas de adsorción y finalmente mediante un acople de las técnicas TGA y FT-IR se simuló la aplicación de un proceso de pirólisis y se caracterizó por composición química el gas residual de dicha operación.

1. Aspectos teóricos

1.1 Recurso hídrico en la industria del petróleo y gas.

Uno de los principales fluidos producidos y probablemente el de mayor abundancia durante todo el ciclo de vida de los pozos de petróleo es el agua de producción. Según el tipo de pozo y la etapa de desarrollo del mismo, es posible obtener de 8 a 15 barriles de agua por cada barril de crudo. Además del volumen producido, el agua tiene una mezcla de componentes tales como crudo emulsionado, gas disuelto como ácido sulfúrico o dióxido de carbono, sales disueltas, metales pesados y radioactivos, partículas suspendidas, materiales orgánicos e incluso residuos de actividad bacteriana, lo que la convierte en un fluido inestable, tóxico y corrosivo [33-35].

El manejo de este recurso representa un gran reto para las empresas operadoras ya que la normativa Colombiana para la disposición y/o reinyección de agua residual establece parámetros muy estrictos. Adicionalmente, el volumen de agua de producción generado en Colombia y su manejo no se encuentra actualmente bien definido debido a los datos de confidencialidad que maneja cada compañía, las características de cada proceso, las tecnologías de extracción aplicadas a cada pozo y su grado de desarrollo.[32]

Debido a la composición química de este residuo es necesaria la implementación de sistemas de tratamiento complejos y que acarreen grandes costos, razón por la cual gran parte del trabajo referente al manejo de agua de producción se centra en el desarrollo de alternativas innovadoras, costo-efectivas y que generen un valor agregado ambiental al proceso.

Con la implementación de nuevas tecnologías se pretende conformar métodos que aseguren una calidad de agua tal que sea posible su recirculación, reúso en esta y otras industrias y finalmente transformar el recurso hídrico asociado a la producción de petróleo

y gas en un activo valioso con un gran potencial en el desarrollo de proyectos en el ámbito energético y ambiental.[33, 36, 37]

1.2 Remoción de hidrocarburos de aguas de producción

Cuando el agua proveniente del depósito alcanza la superficie, la separación del petróleo crudo del agua se realiza considerando si el petróleo está libre o emulsionado. En el caso de que sea libre, su separación del petróleo crudo se realiza fácilmente en separadores API de dos o tres fases por segregación [7]. En el caso de que esté emulsionado, debe someterse a un proceso físico como temperatura o químico como la adición de demulsificantes con el objetivo de romper la emulsión. La etapa secundaria incluye procesos de flotación de gas (IGF) [8]. Para esto, se emplean tanques IGF que permiten la entrada de un determinado gas, como el aire atmosférico, en el fluido a tratar y cuyas burbujas se adhieren y flotan con el aceite que desea eliminar [9]. En cuanto a la etapa terciaria, se destacan las tecnologías de oxidación avanzada [1], membranas [10] y adsorción [10-12].

Los estándares colombianos establecen una concentración máxima de 10mg/L de hidrocarburos totales contenidos en aguas destinadas al vertido en cuerpos de aguas superficiales y sistemas públicos de alcantarillado y una concentración máxima de 5mg/L en aguas destinadas a reinyección [5, 38]. Llevar el agua de producción a cumplir con dichos estándares se dificulta debido a que los sistemas de filtración disponibles actualmente se saturan rápidamente y su regeneración no es 100% efectiva. Con el objetivo de mejorar la etapa terciaria del tratamiento correspondiente a la filtración se vienen desarrollando diferentes materiales en reemplazo de los filtros de cascarilla de nuez y que ofrecen una mayor adsorción y diferentes alternativas para la regeneración del mismo[11, 16, 17, 32].

1.3 Técnicas aplicadas en etapa terciaria para remoción de hidrocarburos

El agua de producción puede contener hidrocarburos disueltos o dispersos, entre los cuales se encuentran BTEX (Bencina, tolueno, etilbenceno y xileno), PAHs (Hidrocarburos

poliaromáticos) y fenoles. Los aceites disueltos son compuestos orgánicos constituyentes polares en el agua de producción, los cuales son BTEX, fenoles, hidrocarburos alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular; a diferencia de los disueltos, los hidrocarburos dispersos se presentan como pequeñas gotitas de aceite suspendidas en la fase acuosa, entre los cuales están los PAHs menos solubles y alquilfenoles pesados. Sin embargo, disuelto o disperso, el contenido de hidrocarburos es nocivo para el medio ambiente. Por ende, una vez el agua está en las instalaciones de superficie es sometida a procesos fisicoquímicos para la eliminación de los restos de hidrocarburos hasta lograr un nivel compatible de acuerdo a los requisitos exigidos para su disposición. Para la remoción de hidrocarburos de agua de producción se han desarrollado diferentes técnicas a nivel industrial [18].

1.3.1 Ultrafiltración

Tipo de filtración en el que se emplean membranas dispuestas en forma de capilares para la separación de sólidos suspendidos. Es un proceso altamente eficiente pero usualmente se emplea como pretratamiento en sistemas más complejos debido a las saturaciones que se generan en el filtro.

Esta técnica consiste en el paso del fluido a través de un filtro de tamaño entre 0.01 – 1 micrómetro. Método efectivo para la remoción de aceite con presiones de trabajo entre 1-30psi. Adicional, sirve como pretratamiento para la desalación parcial del agua de producción. Puede tener un ciclo de vida mayor a 7 años [39].

1.3.2 Filtración biológica aireada

Paso de fluido a través de un medio permeable en condición aeróbica para facilitar la oxidación bioquímica y eliminación de componentes orgánicos. Además del aceite, la técnica puede remover sólidos en suspensión, el nitrógeno, los metales pesados, hierro, compuestos orgánicos solubles y el sulfuro de hidrógeno. Tiene una eficiencia de remoción de aceite de 80% [40, 41].

1.3.3 Adsorción

La presencia de un adsorbente permite la eliminación parcial o total del contenido de aceites en el agua de producción. Entre los adsorbentes más comunes están el carbón

activado, arcillas, zeolitas y cascara de nuez. El proceso de adsorción es aplicable al tratamiento del agua independientemente de la salinidad. El sistema requiere de flujo contracorriente para autolavar el lecho de forma periódica y eliminar las partículas atrapadas en el sistema. Rendimiento de eliminación hasta del 99% [42].

1.3.4 Extracción por polímeros porosos

Utilizado para la eliminación de hidrocarburos disueltos o dispersos. En la unidad de polímero poroso, el agua de producción se hace pasar a través de una columna empaquetada con polímeros que eliminan los hidrocarburos. Dos columnas permiten un funcionamiento continuo con extracción y regeneración simultáneas. Sin embargo, la unidad en superficie tiene alto costo y requiere de mayor consumo de energía a diferencia de otras tecnologías. Tiene un rendimiento de remoción mayor al 99% [43].

1.3.5 Hidrociclones

Método físico de separación por medio de la diferencia de densidades de los componentes presentes en el agua de producción. Los hidrociclones pueden eliminar partículas en el rango de 5-15 μ m. Utilizado como un proceso de pretratamiento para posterior aplicación de otras tecnologías. Tienen una larga vida útil y no requiere el uso de aditivos químicos. El rendimiento del hidrociclón está determinado por el ángulo de su sección cónica [44].

En general, el rendimiento de remoción de cada tecnología permite el mejoramiento de la calidad de agua de producción, sin embargo, los procesos de remoción adsorptiva se destacan por su simplicidad en términos de instalaciones en superficie y por su relación costo-beneficio. Adicional, el fenómeno de adsorción ha desarrollado una fuerte línea de investigación impulsada por accidentes o prácticas inadecuadas en la industria, caso puntual, derrames de crudo en fuentes hídricas, dichas eventualidades han acarreado retos a nivel global desafiando la ciencia a escala nanométrica y su aplicabilidad.

1.4 Procesos de adsorción para remoción de hidrocarburos

La adsorción se ha convertido en uno de los métodos más empleados para la remoción de contaminantes en aguas residuales industriales [45-47]. Esta tecnología resulta sumamente atractiva por su bajo costo, facilidad, simplicidad, alta eficiencia y sobre todo por la degradabilidad de los materiales naturales que pueden ser empleados como adsorbentes [45]. Particularmente en la industria de petróleo y gas su uso se ha extendido debido a que existe una gran variedad de materiales con una alta afinidad por compuestos oleosos como los hidrocarburos y que presentan gran selectividad de compuestos por su naturaleza química.

Recientemente se han desarrollado algunas investigaciones a nivel de laboratorio con micro y nano materiales polares y no-polares funcionalizados [11, 12, 16, 29, 48]. Los materiales evaluados presentan grandes capacidades de adsorción comparadas con las tecnologías disponibles en campo actualmente. Los investigadores interesados en el tema han encontrado que a menor tamaño de partícula mejor capacidad adsorptiva debido a su alta área superficial [28, 49, 50].

1.5 Nanotecnología

El uso de la nanotecnología para diferentes aplicaciones industriales ha tomado gran fuerza en los últimos años [49, 51-54]. Concretamente el diseño y fabricación de nanopartículas es el centro de atención de múltiples grupos de investigación alrededor del mundo ya que por su tamaño (entre 1 y 100nm), las nanopartículas tienen propiedades que varían considerablemente respecto al mismo material en escala convencional o microscópica como grandes áreas superficiales por unidad de volumen, mayor conductividad y magnetismo, agregación, selectividad de compuestos por su naturaleza química, etc., y que pueden ser de gran utilidad en procesos complejos como transporte de medicamentos en el organismo, materiales de alta resistencia, producción y almacenamiento de energía y adsorción de contaminantes.

1.5.1 Nanotecnología aplicada a procesos de adsorción

Una de las grandes aplicaciones de las nanopartículas es la de adsorción de compuestos químicos en su superficie presentes en diferentes fases e incluso el proceso puede ocurrir

en la interface de un sistema compuesto por dos fases (líquido-líquido, gas-sólido, líquido-sólido) [55]. La adsorción de compuestos es de gran utilidad en áreas como medicina, alimentos, y tratamiento de contaminantes.

La nano-medicina es la disciplina cuyo objetivo principal es el desarrollo de herramientas para diagnosticar, prevenir y tratar enfermedades cuando están todavía en estados poco avanzados o en el inicio de su desarrollo. En ella se emplean con frecuencia bio-sensores útiles para la adsorción de bio-moléculas que pueden emplearse para la detección [56]. Por otra parte la adsorción y la nanotecnología se conjugan para el desarrollo de alimentos con mayor estabilidad física y microbiológica evitando y/o retardando su degradación por medio de la captura de agua en nanoporos y limitando su disponibilidad para crecimiento microbiano [54, 57].

Finalmente en cuanto al tratamiento o captura de sustancias contaminantes por medio de adsorción se han desarrollado diferentes materiales tanto para el tratamiento de sustancias en estado gaseoso como para contaminantes disueltos en cuerpos de agua. Mediante el uso de nanotubos de carbono funcionalizados y sin funcionalizar se lleva a cabo la captura de contaminantes en el aire como CO₂ [58] y se ha logrado la remoción de contaminantes como colorantes, metales, grasas y aceites de cuerpos de agua y aguas residuales de diferentes industrias [59-61].

1.5.2 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales

Con el fin de establecer sistemas de tratamiento de agua residual más eficientes, costo-efectivos, innovadores y sustentables se ha propuesto el uso de materiales a escala nanométrica que permitan la remoción de contaminantes de difícil separación como metales pesados, colorantes, grasas y aceites [62, 63]. Este tipo de contaminantes gracias a su tamaño de partícula y las interacciones químicas que tienen tanto con el agua como con otras sustancias presentes hacen que sea necesaria la aplicación de una tecnología con alto grado de selectividad y afinidad. Los nanomateriales tienen la capacidad de remover por adsorción grandes cantidades de ciertas especies químicas según su naturaleza.

Estrella, S. y colaboradores sintetizaron nanopartículas de hierro cerovalentes para la remoción de cuatro colorantes sintéticos logrando eficiencias que varían entre un 83.3% y un 98.71% [61]. Por su parte López, A. y colaboradores sintetizaron nanopartículas de hierro soportadas en escoria volcánica de óxido de hierro para remoción de Tartrazina y Azul Índigo con eficiencias del 80% y 100% respectivamente [59]. De igual forma se han desarrollado nanomateriales para tratar compuestos tóxicos como plomo y cromo VI [60, 64].

Específicamente en el tratamiento de aguas de producción se han logrado grandes avances en cuanto a la adsorción de crudo emulsionado. Martínez M. y colaboradores [65] encontraron que nanopartículas de sílice y zeolita funcionalizadas con residuo de refinería permiten remover hasta en un 100% del crudo emulsionado. Adicionalmente Franco, C. [17] y colaboradores evaluaron el desempeño de las nanopartículas de alumina funcionalizadas con residuo de refinería. La adsorción obtenida muestra una gran afinidad por el crudo incluso variando condiciones como pH, temperatura, tiempo de contacto y salinidad [11]. Villegas, J. y colaboradores mostraron que la remoción de crudo de agua de producción puede mejorarse mediante la producción de nanointermedios compuestos por una parte micro y otra nanométrica y que esta composición puede favorecer el aumento de área superficial del material adsorbente además de aportarle características útiles como magnetismo y capacidad catalítica [32].

1.6 Procesos térmicos para la descomposición de hidrocarburos

El grado de contaminación que genera el crudo emulsionado en aguas residuales o cuerpos de agua en los que se presentan derrames es de gran importancia por los impactos negativos que puede generar a la vegetación, el entorno y los sistemas vivos que se encuentren en contacto. Su remoción por medio de adsorción en diferentes materiales, a pesar de ser exitosa en algunos casos, conlleva a la producción de un residuo peligroso que debe tratarse por medio de procesos térmicos y disposición como residuo peligroso y/o especial dependiendo de las características del material. Es por esta razón que se ha venido explorando la posibilidad de remover el crudo presente en residuos como lodos, suelos contaminados y material filtrante de aguas de producción mediante tratamientos termoquímicos como pirólisis o gasificación. Con el uso de este tipo de técnicas se pretende no solo la remoción del crudo de forma limpia sino también la generación de

residuos con valor agregado como gases de síntesis, hidrocarburos condensables y sólidos vítreos. Adicionalmente los gases generados a partir de estas técnicas no producen dioxinas, furanos o dióxido de carbono, uno de los grandes retos de la industria en el manejo de desechos.

Strubinger, A. y colaboradores reportan que mediante la aplicación de pirólisis a suelos petrolizados y a sus mezclas con biomasa se puede obtener biocarbón y reducir la materia orgánica contaminante a menos de 10g/kg de suelo contaminado [66]. Así mismo Villegas y colaboradores estudiaron la remoción de crudo adsorbido sobre un nanointermedio de SiO₂ y nanopartículas de magnetita, mediante la aplicación de procesos de oxidación térmica como pirólisis. En el estudio se reporta que la aplicación de esta técnica lleva a una conversión del 100% del crudo y que se ven favorecida por el uso de un material de base con características catalíticas ya que reduce considerablemente la temperatura de descomposición de los hidrocarburos [32].

A diferencia de la pirólisis que emplea un gas inerte en la oxidación, la gasificación se lleva a cabo en presencia de agentes gasificantes como aire, vapor, CO₂ o sus mezclas. La presencia de oxígeno en los agentes gasificantes favorece la producción de un único residuo llamado gas de síntesis o Syngas compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano y trazas de otros componentes. Esta composición le proporciona características combustibles al gas y un gran potencial energético para su uso en otros procesos industriales [67, 68]. Una acercamiento al uso de la gasificación para tratamiento residuos de petróleo es considerada por Liévalo, G [69]. En su trabajo Liévalo propone el uso de residuos como coque en ciclos combinados con gasificación para la generación de un combustible alternativo al gas natural [70]. Adicionalmente la gasificación para producción de Syngas se ha aplicado en asfaltenos, con rendimientos que varían entre 61 y 77% [69, 71]

2. Síntesis y caracterización de nanopartículas

2.1 Experimental

2.1.1 Materiales

Los materiales empleados en la síntesis de las nanopartículas fueron: cloruro de hierro (III) hexahidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) CAS 10025-77-1 y cloruro de hierro (II) tetrahidrato de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chem) CAS 10025-77-1 como precursores. Además, NH_3 (25%, MERK) CAS 1336-21-6, HCL (33%, MERK) CAS 7647-01-0, etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (98%, Panreac Applichem ITW Companies) CAS 64-17-5 y agua desionizada.

2.1.2 Síntesis de nanopartículas

La síntesis de estas nanopartículas se realiza mediante el método de co-precipitación [72, 73]. Las sales utilizadas para llevar a cabo la síntesis son $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mezclados en un medio saturado con NH_3 para mantener un pH básico (pH: 12). La solución se prepara disolviendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada y mezclándola con una solución previamente preparada de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en HCl al 0.2%. El volumen de las soluciones depende de la cantidad de magnetita a sintetizar. La relación molar empleada varía entre 0.5 y 3 de $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$. A esta solución se le agrega exceso de NH_4OH y se agita vigorosamente durante 10 minutos. Posteriormente se realiza una filtración además de un lavado con agua desionizada y múltiples lavados con etanol para eliminar el exceso de ion férrico y amoníaco. Finalmente, el filtrado se seca a 80°C durante 24 horas.

2.1.3 Caracterización de nanopartículas

Los diámetros hidrodinámicos de las nanopartículas de magnetita se determinaron utilizando la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) con un Nanoplus-3 (Micromeritics, Norcross, GA). Se usó agua desionizada como disolvente para la dispersión de las nanopartículas. El análisis FTIR se realizó para confirmar la presencia de óxido de hierro en la superficie de las nanopartículas a través de la evidencia de la banda característica en $640\text{-}580\text{cm}^{-1}$. Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro infrarrojo IRAffinity-1S (Shimadzu, Japón). Para su obtención, primero se preparó la muestra mezclando 10mg de la misma con 30mg de KBr. La celda se colocó en la ruta de exploración del FTIR en la que se somete a una luz infrarroja que barre, generalmente, desde longitudes de onda de 5000cm^{-1} a 400cm^{-1} . El proceso se realizó a temperatura ambiente.

Se llevó a cabo el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en el equipo Zeiss, modelo EVO 50 para mostrar la estructura de las nanopartículas de hierro sintetizadas y determinar su tamaño de partícula.

2.2 Resultados

2.2.1 Tamaño de partícula

Con el fin de evaluar el mejor desempeño a nivel adsorptivo de las nanopartículas de magnetita se sintetizaron de diferentes tamaños. Las 5 nanopartículas obtenidas se caracterizaron y se evaluó su desempeño adsorptivo. Los tamaños obtenidos por DLS para las 5 nanopartículas son: 103nm, 98.9nm, 78.9nm, 72.9nm y 56,8nm. La nanopartícula seleccionada para la funcionalización es la Np3 que corresponde a la de menor tamaño.

Inicialmente, la proporción de sales de cloruro férrico y cloruro ferroso fue variada, con el fin de determinar la relación existente entre la proporción de las sales precursoras y el tamaño de nanopartícula obtenido aplicando el método de co-precipitación. La relación de sales empleada fue de 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1 $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ obteniendo así 5 tamaños de nanopartícula de magnetita, que se caracterizaron por dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de barrido SEM.

La figura 2-1 muestra el tamaño de partícula en función de la concentración de la sal de cloruro férrico en la solución precursora. Se observa que la relación entre la concentración de FeCl_3 en la síntesis y el tamaño de partícula es inversamente proporcional; ya que a medida que aumenta la cantidad de FeCl_3 agregada, disminuye el tamaño de las partículas sintetizadas, lo que nos permite concluir que esta sal tiene un efecto significativo en el tamaño de las nanopartículas.

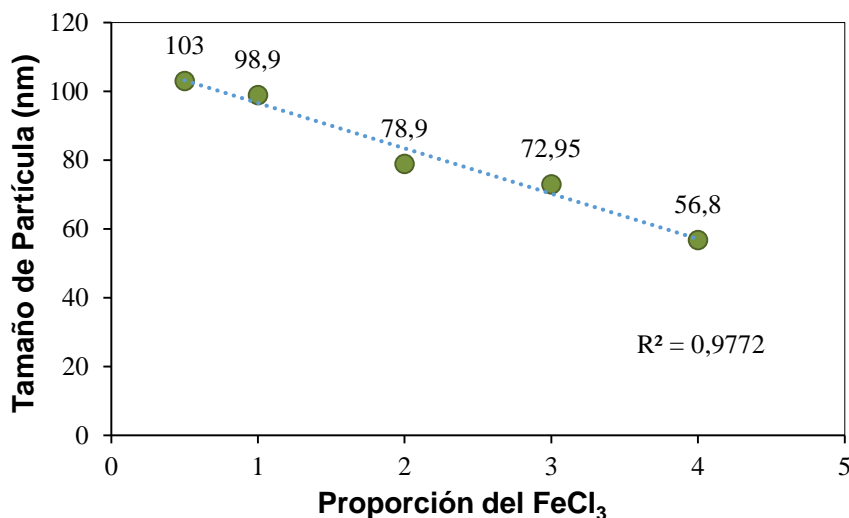
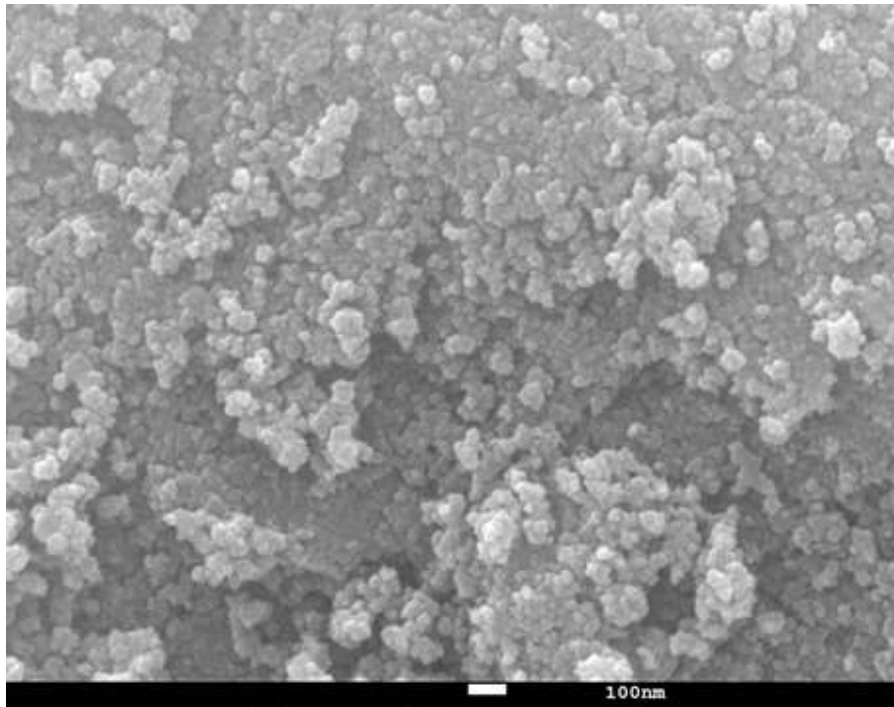


Figura 2- 1: Relación entre la proporción de cloruro férrico FeCl_3 y el tamaño de la nanopartícula

En la Figura 2-2 se evidencia que la medida en SEM coincide con el valor obtenido mediante la técnica DLS. El valor del tamaño de partícula reportado en ambos casos es diferente ya que la medida del DLS corresponde al tamaño de radio hidrodinámico que es mayor que el tamaño de partícula ya que corresponde al tamaño de agregado que se forma en la solución en la que se dispersa la muestra.

A.



B.

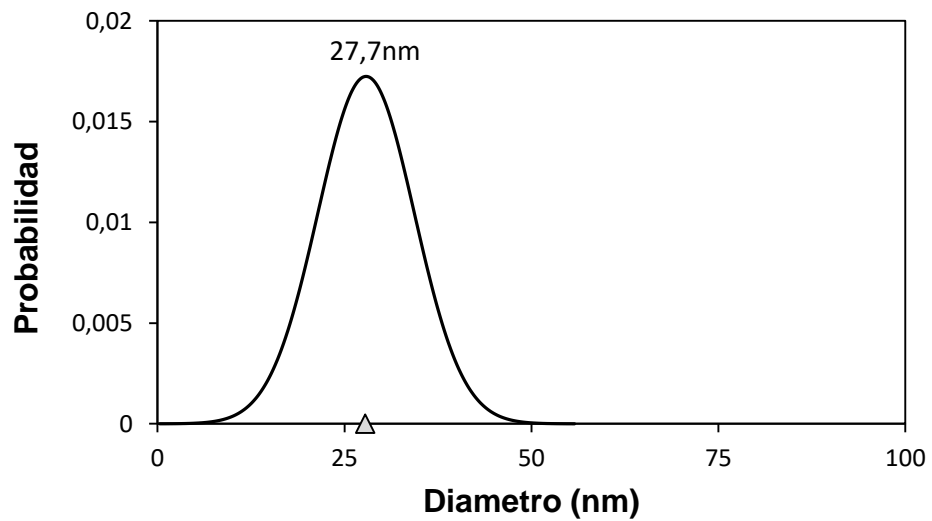


Figura 2- 2: Análisis SEM de las nanopartículas de magnetita. A) Micrográfico. B) Distribución del tamaño de partícula.

2.2.2 Área superficial

El área superficial S_{BET} de las nanopartículas Np3 se estimó a través del método BET. El área obtenida fue de $32.5086\text{m}^2/\text{g}$, valor que se encuentra en el rango presentado por autores como Bobik y col. [74] e Iconaru y col. [75] quienes encontraron que para nanopartículas con tamaños de 23.2nm el área superficial S_{BET} es de $55.64\text{m}^2/\text{g}$ y para tamaños de 10nm el área superficial S_{BET} es de $100\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente.

2.2.3 Composición química

La composición química de la muestra se analizó de manera cualitativa empleando el método de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FT-IR. El espectro infrarrojo de las muestras de nanopartículas de magnetita se presenta en la figura 2-3

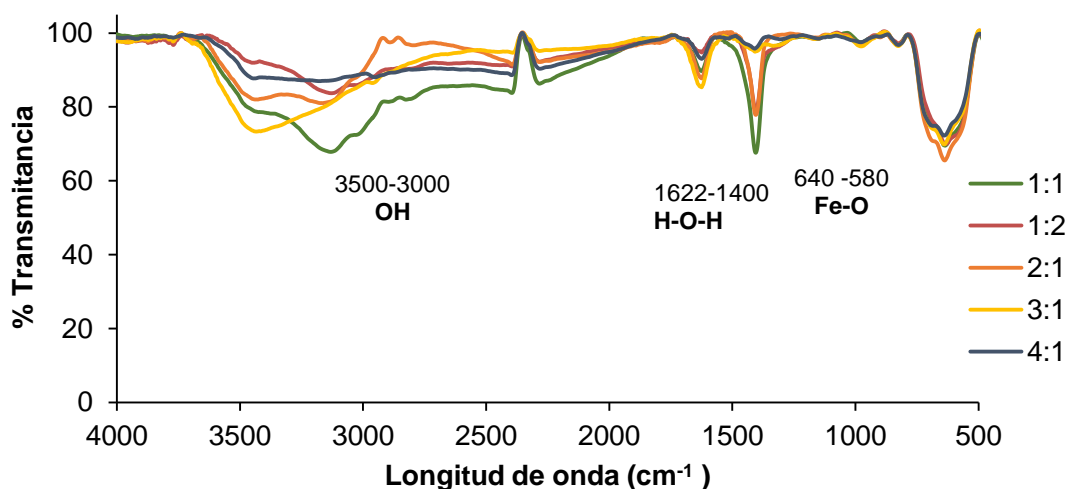


Figura 2- 3: Espectro infrarrojo FT-IR de nanopartículas de magnetita sintetizadas.

Las bandas del espectro infrarrojo para las nanopartículas sintetizadas analizadas fueron las siguientes: la intensidad de la banda de $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ corresponde a los grupos hidroxilo unidos a la superficie del óxido de hierro por enlaces de hidrógeno, así como a las moléculas de agua adsorbidas químicamente a la superficie de las partículas magnéticas. Las bandas 1757cm^{-1} , 1678cm^{-1} , que pueden observarse en baja intensidad, pueden atribuirse al estiramiento de los grupos H-O-H. Finalmente, se produce un pico en la banda $640\text{-}580\text{cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de las moléculas M-O (metal-oxígeno), donde el metal es Fe [76].

2.3 Conclusiones parciales

Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron con éxito mediante el método de co-precipitación. Los materiales obtenidos se caracterizaron por el tamaño de partícula, la composición química y el área de superficie. Las nanopartículas magnetita obtenidas dieron como resultado diámetros medios de partículas en la nanoescala, es decir entre 1 y 100nm, y con una tendencia decreciente a medida que aumentó la cantidad del precursor Cloruro férrico.

3. Síntesis y caracterización de carbón activado

3.1 Experimental

3.1.1 Materiales

Los materiales empleados en la síntesis de carbón activado fueron: residuos de café tipo borra, Cloruro de Zinc $ZnCl_2$ (95%, Panreac Applichem ITW Companies) CAS 7646-85-7 como agente químico y Nitrógeno gaseoso de grado industrial para la activación química. Adicionalmente para el lavado del carbón activado se empleó ácido clorhídrico HCL (33%, MERK) CAS 7647-01-0, C_2H_5OH , etanol (98%, Panreac Applichem ITW Companies) CAS 64-17-5 y agua desionizada.

3.1.2 Síntesis de carbón activado

El método empleado para la síntesis de carbón activado fue el de activación química con cloruro de Zinc [77-80]. El precursor empleado para la obtención del carbón fue el residuo de café tipo borra. Los residuos de café se lavaron con agua y se secaron a $110^\circ C$ durante 24 horas. Los restos de café seco se dividieron en dos partes. La primera parte se mezcló con $ZnCl_2$ en forma de polvo y suficiente agua desionizada manteniendo una relación de residuos de $ZnCl_2$ /café de 2:1. La mezcla se deshidrató en un horno a $110^\circ C$ durante 12 horas. La segunda parte del residuo de café se dejó intacta. Ambas porciones de residuos de café se trataron con pirólisis en un tubo de acero inoxidable mantenido en un horno tubular horizontal (Thermo Scientific Lindberg / Blue M) bajo un flujo de nitrógeno de $100\text{cm}^3/\text{min}$. La velocidad de calentamiento de la pirólisis fue de $10^\circ C/\text{min}$ y la temperatura de activación se mantuvo constante a $600^\circ C$ durante 4 horas. El carbón activado obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra que fue impregnada con $ZnCl_2$ se lavó secuencialmente con agua desionizada, HCl 0.1M y agua desionizada caliente para eliminar el zinc y el cloruro residual. Finalmente, las muestras se secaron a $110^\circ C$ durante 12 horas.

3.1.3 Caracterización de carbón activado

Se analizó el tamaño de partícula de las muestras de carbón mediante microscopía electrónica de barrido en el equipo Zeiss, modelo EVO 50 y se realizaron análisis FTIR para confirmar la presencia de carbono en la superficie del material.

El índice de yodo se determinó mediante la norma ASTM D4607 con el objetivo de tener una idea acerca de su capacidad de adsorción o nivel de activación relativo por adsorción de yodo de una solución acuosa, es decir, entre mayor es el número, mayor es el grado de activación [81]. Este parámetro se puede emplear como una aproximación del área superficial y la porosidad del carbón activado con alta precisión. El número de yodo es la cantidad de yodo absorbido (en miligramos) por 1g de carbón usando las condiciones de prueba mencionadas en la norma. En general, el índice de yodo oscila entre 500 y 1200mg/g, lo que equivale a un área superficial entre 900 y 1200m²/g.

La distribución porosa y el área superficial del carbón activado se determinaron mediante un método multipunto utilizando un analizador de área superficial por adsorción de gas, TriStar II PLUS (Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, GA). La prueba se realizó por fisisorción de nitrógeno a -196°C a las muestras de residuo de café pirolizado, carbón activado sintetizado y carbón activado de carácter comercial. El área superficial se calculó siguiendo el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). La distribución de tamaños de poro de las muestras y el volumen de poro de las mismas se determinó mediante la aplicación del modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH).

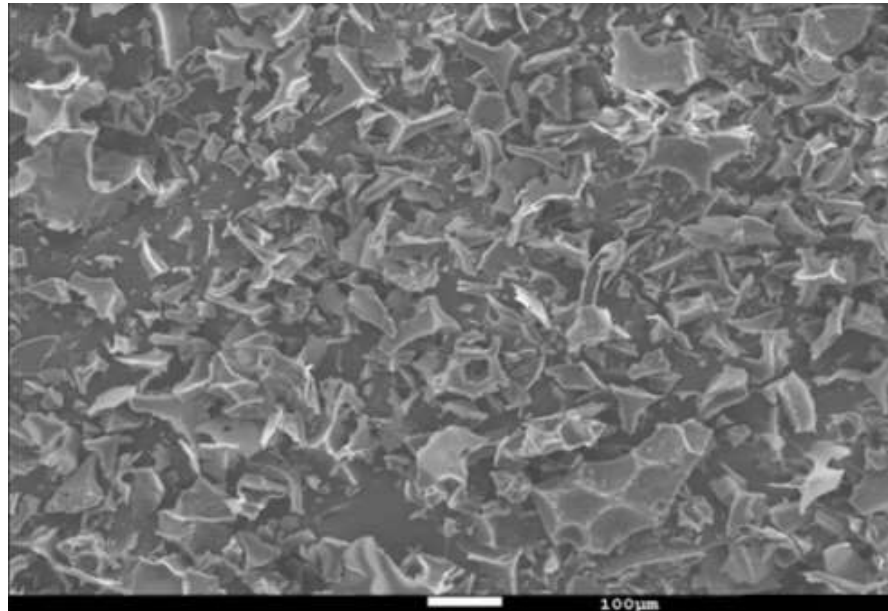
3.2 Resultados

3.2.1 Tamaño de partícula

Inicialmente la muestra se tamizó a través de la malla 325 que retiene partículas y tamaño superior a 45µm (4500nm). De acuerdo a la regulación del carbón activado ASTM D5158, independientemente de su naturaleza, el tamaño de partícula debe ser menor que 80mesh (180µm). El carbono activado sintetizado pasa a través de la malla 325, es decir, que el material sintetizado tiene un tamaño inferior a 45µm y por lo tanto, cumple con dicha especificación.

La morfología del carbón activado sintetizado y su tamaño de partícula se analizó a través de imágenes SEM. En la Figura 3-1 se muestra un micrográfico donde se puede detallar su microestructura. Se observa que la CA sintetizado tiene una estructura amorfa inherente al proceso de síntesis empleado. Según la Figura 3-1, el carbón activado sintetizado tiene un tamaño de $39,6\mu\text{m}$. Es importante tener en cuenta que está por debajo de $180\mu\text{m}$, cumpliendo así con el tamaño propuesto en ASTM D5158.

A.



B.

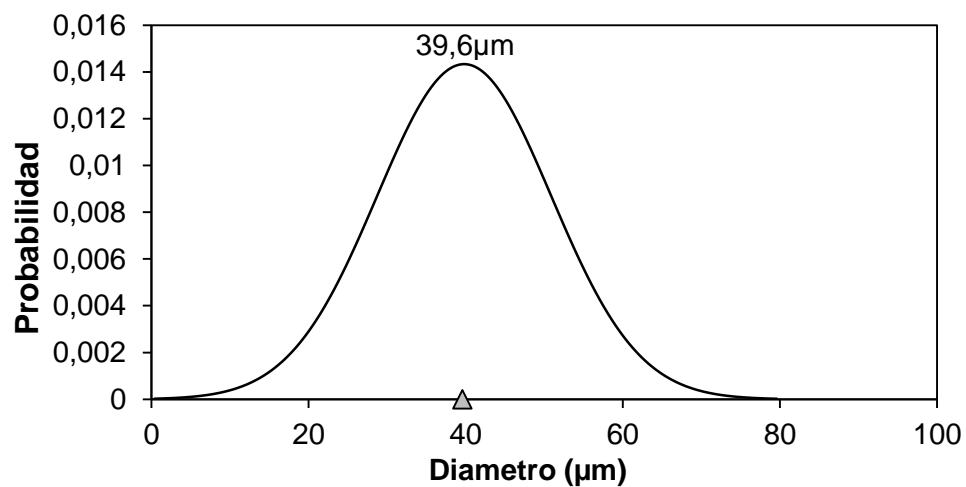


Figura 3- 1: Análisis SEM del carbón activado. A) Micrográfico. B) Distribución del tamaño de partícula.

3.2.2 Composición química

De igual forma que con la muestra de nanopartículas de magnetita, la composición química de la muestra se analizó de manera cualitativa empleando el método de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FT-IR. El espectro infrarrojo correspondiente al carbón activado sintetizado a partir de residuos de café se muestra en la Figura 3-2. Las bandas presentes en el espectro y analizadas coinciden con las obtenidas anteriormente para carbones activados producidos a partir de residuos de café [80, 82], carbones activados producidos a partir de otros residuos [83, 84] y carbones activados a partir de cloruro de zinc [82, 85, 86]. En el espectro se evidencia la presencia a $3890\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ y a $3200\text{-}2900\text{cm}^{-1}$ de la banda característica de estiramiento del enlace O-H de fenoles y la presencia de humedad en la superficie del carbono, respectivamente. Adicionalmente las bandas de estiramiento de O-H observadas entre 3300 y 3400cm^{-1} se atribuyen a la presencia de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos. Las bandas a $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ se asignan a bandas simétricas de C-H y asimétricas de C-H, respectivamente, presentes en compuestos alifáticos, olefínicos y aromáticos [83]. La banda a 2312cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos $\text{C}\equiv\text{C}$ en alquinos. La banda de $1600\text{-}1530\text{cm}^{-1}$ indica la presencia de un estiramiento del anillo aromático en el grupo $\text{C}=\text{C}$, lo que indica la formación de grupos carbonilos. La banda a 1153cm^{-1} evidencia las vibraciones de estiramiento C-O en alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos o grupos éter o éster [80, 83, 85, 87].

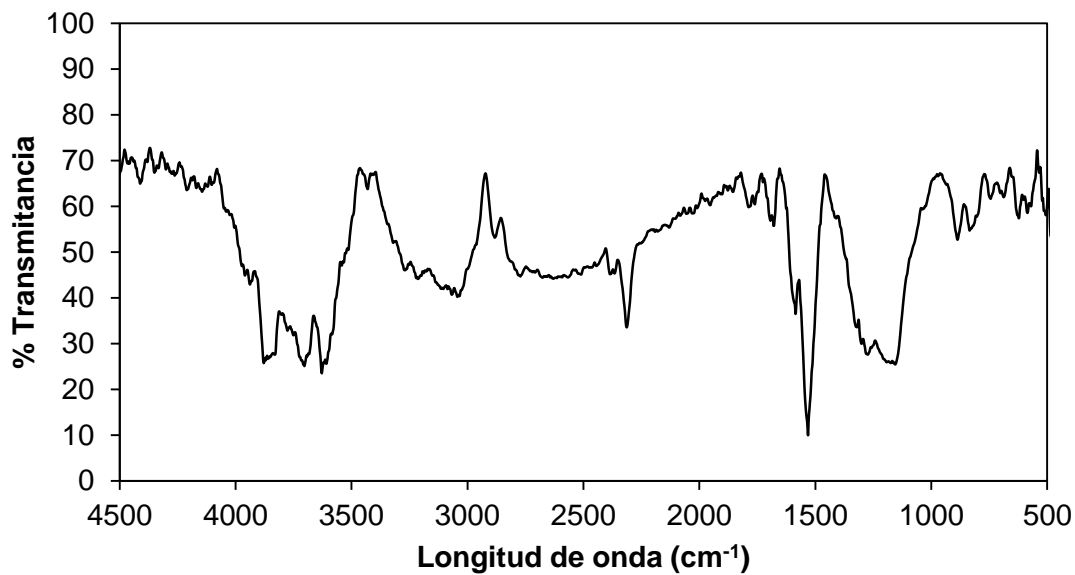


Figura 3- 2: Espectro infrarrojo FT-IR de carbón activado sintetizado a partir de residuos de café

3.2.3 Área superficial

El área superficial del material se determinó mediante dos técnicas; índice de yodo e isothermas de adsorción de N_2 . Se analizaron tanto el residuo de café pirolizado como el carbón activado sintetizado para evaluar el efecto del proceso de activación química sobre el área superficial de la muestra. La Tabla 3-1 muestra que el mayor índice de yodo corresponde al carbón activado sintetizado, seguido del residuo de café pirolizado. Según la literatura, el índice de yodo para los carbones activados generalmente está en el rango de 500 a 1,200mg/g [85]. En este caso, el índice de yodo del carbono activado sintetizado está dentro de este rango; Por lo tanto, es de acuerdo con esta norma.

Tabla 3- 1: Índice de yodo de carbón activado y residuo de café pirolizado

Índice de yodo [mg/g]	
Residuo de café pirolizado	6
CA sintetizado	821

Comparando el residuo de café pirolizado con el carbón activado sintetizado, el índice de yodo aumenta. Este aumento podría atribuirse a la acción $ZnCl_2$ en el proceso de

activación. El $ZnCl_2$ actúa como un agente deshidratante que puede alterar el efecto del proceso de pirólisis en los materiales carbonosos. Una vez mezclado residuo de café con $ZnCl_2$, este puede mezclarse en la matriz del carbón y, durante la pirólisis, eliminar los átomos de hidrógeno y oxígeno del material de origen, como compuestos volátiles o en fase líquida, creando así poros. Durante la pirólisis, se produce una interacción fuerte entre los compuestos de zinc y los átomos de carbono. Por lo tanto, las capas atómicas del carbono pueden ensancharse y los poros pueden formarse en la matriz del CA [80, 87]. Por lo tanto, se espera que el área superficial específica y los volúmenes de poros del carbón activado con $ZnCl_2$ sean más altos que el carbono sin $ZnCl_2$. Estos resultados están en concordancia con Ospina y col.[88] quienes estudiaron la preparación de carbones activados mediante procesos de activación física y química obteniendo áreas superficiales hasta 4.76 veces mayor cuando se da el proceso de activación química en comparación con la activación física.

Tabla 3- 2: Área superficial de carbón activado y residuo de café pirolizado

Área superficial [m²/g]	
Residuo de café pirolizado	4
CA sintetizado	905

Los resultados obtenidos del índice de yodo son congruentes con los valores de área superficial de los materiales, expresados en la Tabla 3-2, lo que permite confirmar la relación directa entre ellos. Además, se puede afirmar que el carbón activado sintetizado tiene un área superficial alta y superior al otro material estudiado. El área incrementa excesivamente para el material tratado con $ZnCl_2$. Esta información es consistente con las isotermas de adsorción de nitrógeno y la distribución de los poros, presentadas las figuras 3-3 y 3-4.

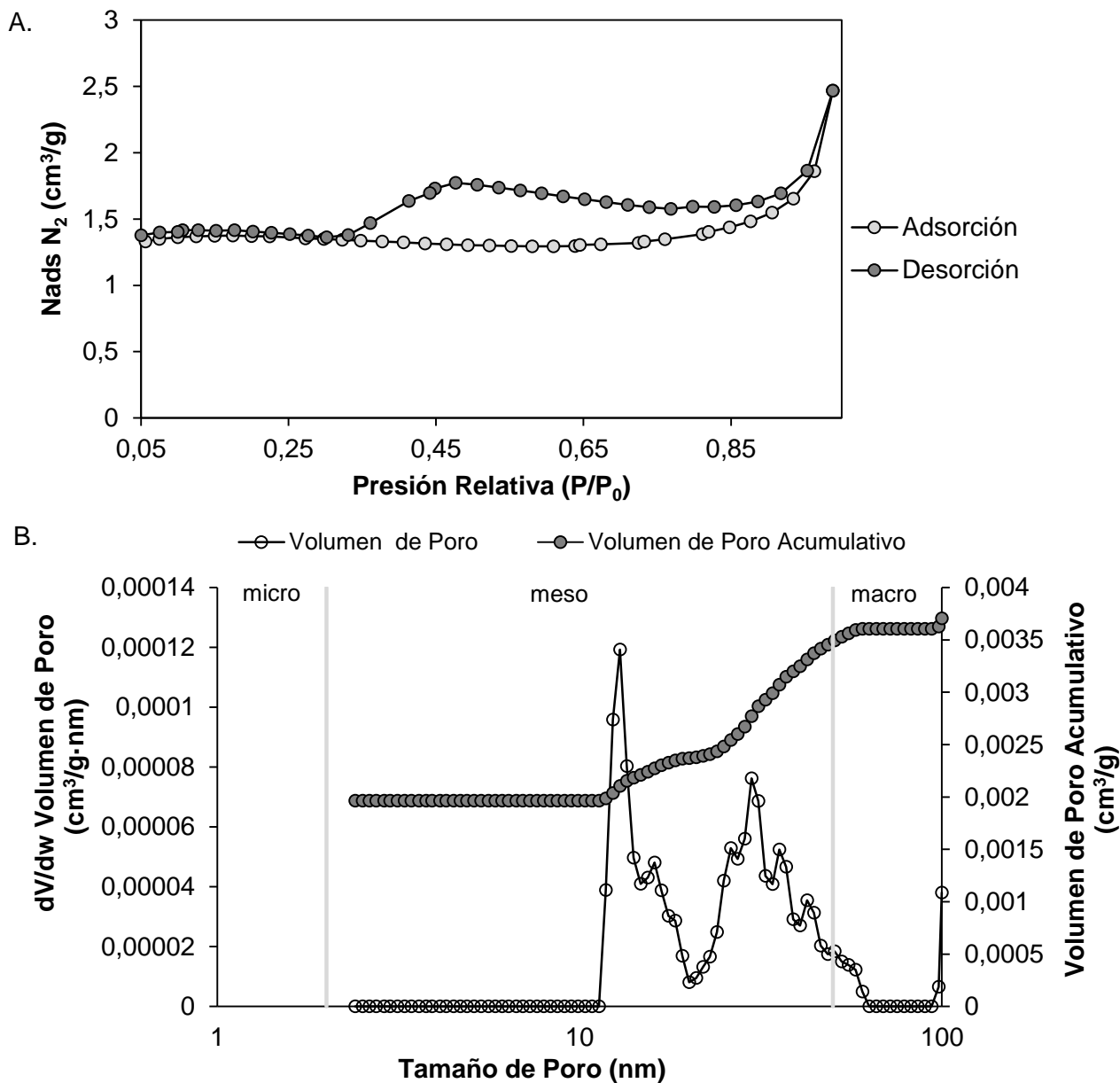


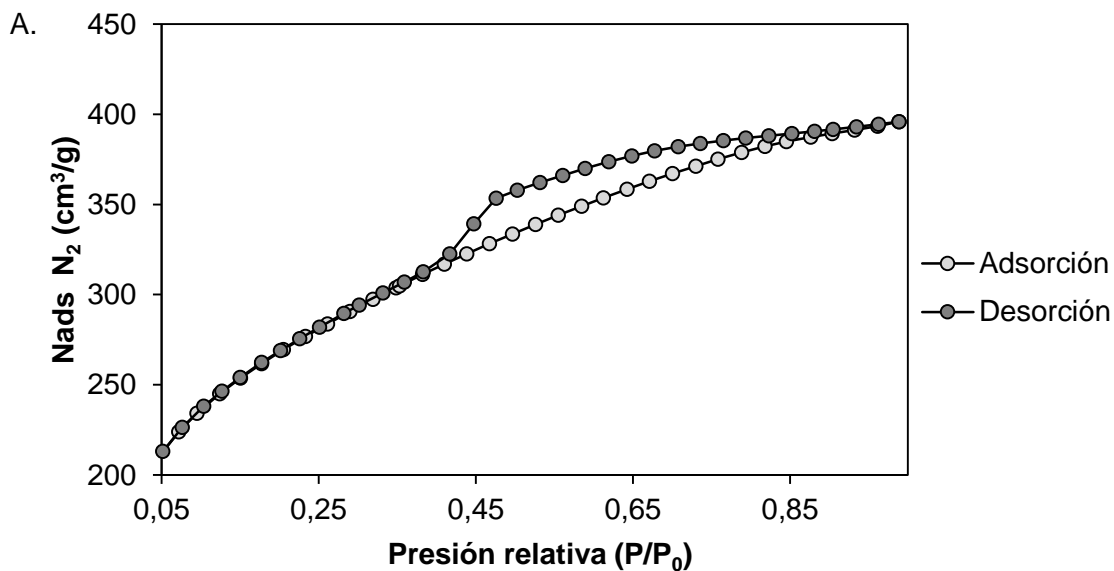
Figura 3-3: Residuos de café pirolizados A) Isotherma de adsorción y desorción de N₂ a una temperatura de -195,8 ° C de. B) Distribución porosa.

De acuerdo con la clasificación IUPAC, la isoterma de adsorción de N₂ en el residuo de café pirolizado que se muestra en la Figura 3-3.A es de tipo II, que es propio de sólidos no porosos o macroporosos [89-91]. Las moléculas de N₂ debido su tamaño no presentan retención en los macroporos, razón por la cual la presente técnica no es apropiada para determinar si el sólido es mayormente macroporoso ni las principales características de los macroporos presentes en la muestra como el volumen de poro o tamaño. Sin embargo, la

isoterma de adsorción tipo II hace pensar que hay una presencia importante de macroporos en la muestra.

La cantidad adsorbida en el residuo de café pirolizado es bastante baja, lo que se debe a la baja área superficial y capacidad de adsorción del material, lo que es consistente con los resultados presentados por Apaydin-Varol y col. [83] quienes aplicaron procesos de pirólisis a diferentes tipos de biomasa bajo atmósferas inertes y consiguieron que los materiales base con áreas superficiales de 0,5 y 2m²/g presentaran un aumento de área superficial a 2.1 y 11.8m²/g. Los bajos aumentos en el área superficial se deben a que el material pirolizado no se somete a reacción con una atmósfera de gases oxidantes como el vapor de agua, el CO₂ o una mezcla de ellos; que es lo que permite extraer átomos de carbón de la estructura del material y favorecer la formación de poros tal como lo presentan Ioannidou y col.[92], Marsh y col.[93] y Ospina y col.[88]. El volumen de los poros de la muestra de residuo pirolizado es de 0,0036cm³/g.

En la Figura 3-3.B, la distribución porosa muestra la presencia de mesoporos y macroporos. Respecto al carbón activado sintetizado, el material de referencia presenta una menor densidad de poros. Esto demuestra que no se genera un alto nivel de activación cuando se aplica solo temperatura a los residuos de café. Por lo tanto, el nivel de activación depende en gran medida del químico deshidratante.



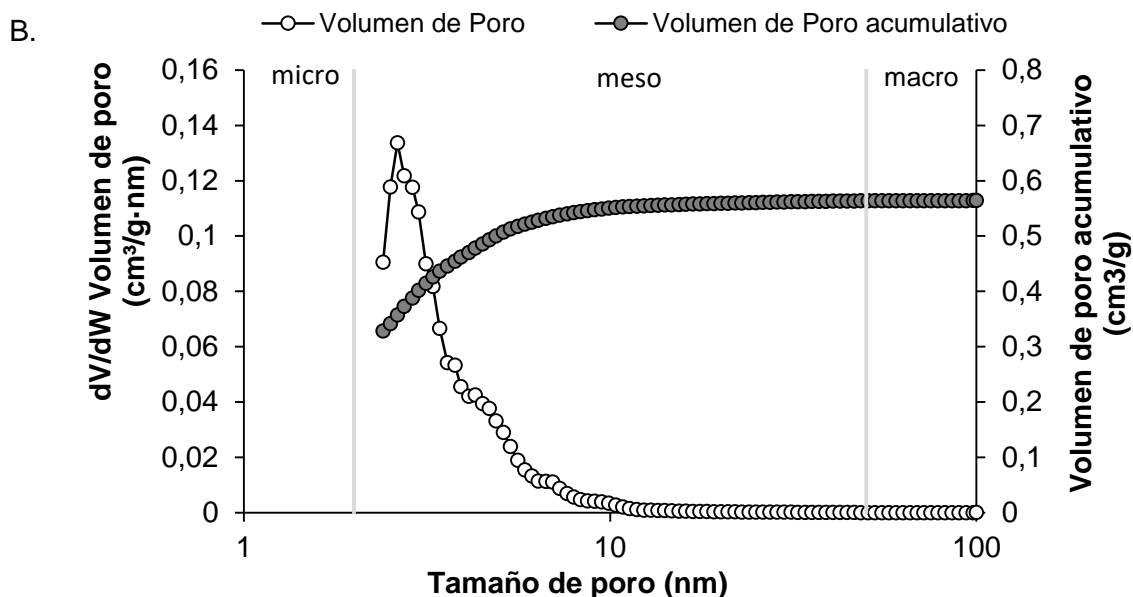


Figura 3- 4: CA sintetizado. A) Isotherma de adsorción y desorción de N_2 a una temperatura de $-195,8^\circ\text{C}$. B) Distribución porosa.

En la Figura 3-4.A se muestra la isoterma de adsorción del carbón activado sintetizado, que presenta la forma de isoterma tipo I [89-91], característica de los materiales con estructuras de microporos. Adicionalmente el material presenta una alta densidad de mesoporos como se observa en la Figura 3-4.B, característica que le permite al carbón activado sintetizado presentar una alta área superficial. El CA sintetizado es claramente mesoporoso con una capacidad de adsortiva alta y un volumen de poro de $0,56\text{ cm}^3/\text{g}$ con un tamaño de poro que varía de 2 a 10 nm en oposición al residuo de café R. que presenta tamaños de poro entre 10 y 50 nm en el rango de tamaño analizado.

3.3 Conclusiones parciales

El carbón activado elaborado a partir de residuos de café tipo borra se sintetizó con éxito mediante el método de activación química. El material obtenido se caracterizó por el tamaño de partícula, la composición química, el área superficial y la porosidad. El carbón activado obtenido tiene un tamaño de partícula que está dentro de la escala micrométrica con un valor de $39,6\mu\text{m}$. El área superficial obtenida de $905\text{ m}^2/\text{g}$ supera el área de muchos carbones activados de origen mineral que se pueden encontrar a nivel industrial con valores que oscilan entre los 600 y los $1200\text{ m}^2/\text{g}$; lo que permite concluir que el carbón activado obtenido a partir de residuos de café tiene un gran potencial comercial.

4. Síntesis y caracterización del nanointermedio con base carbón activado

4.1 Experimental

4.1.1 Materiales

Los materiales empleados en la síntesis de carbón activado fueron: carbón activado de origen vegetal sintetizado a partir de residuos de café tipo borra, nanopartículas de magnetita de síntesis propia con tamaño de partícula de 27.7nm. Para el proceso de impregnación se emplearon hidróxido de amonio (NH_4OH) (25%, MERK) y con concentración de solución de 8.50% v/v y etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (98%, Panreac Applichem ITW Companies) CAS 64-17-5 en concentración 45.75% v/v y agua desionizada (45.75% v / v).

4.1.2 Síntesis del nanointermedio

El carbón activado se secó a 120°C durante 2 horas para eliminar el contenido de agua restante. Para la impregnación con la magnetita sintetizada, el material se trató previamente en una solución de agua desionizada (45.75% v / v), hidróxido de amonio (NH_4OH) (8.50% v / v) y etanol (45.75% v / v); en una proporción de 4 ml de solución por gramo de soporte. Todo esto se dejó en agitación durante 1 hora a 1500 RPM. Posteriormente, se agregaron las nanopartículas de magnetita, en una proporción del 5% con respecto a la masa del soporte y se dejó agitar durante 4 horas a 1500 RPM. Al finalizar la agitación, la mezcla se calentó a 150°C para evaporar el NH_4OH y el etanol presentes. Se añadió etanol periódicamente como agente de limpieza, asegurando que el material estuviera libre de NH_4OH residual.

Finalmente, el material funcionalizado se secó nuevamente durante 2 horas a 120°C para eliminar la humedad restante del proceso

4.1.3 Caracterización del nanointermedio

De manera análoga a la caracterización del carbón activado, la caracterización del nanointermedio se llevó a cabo mediante el tamaño de partícula usando microscopía

electrónica de barrido en el equipo Zeiss, modelo EVO 50 y análisis de espectro infrarrojo FTIR para confirmar la presencia de grupos funcionales propios del carbón activado y óxidos de hierro en la superficie del material.

Adicionalmente se llevó a cabo el análisis SEM para mostrar la estructura del nanointermedio. En este caso se empleó el acople con el analizador de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) para corroborar la presencia de hierro en la superficie de la muestra posterior a la funcionalización con nanopartículas. En este caso se analizó la composición porcentual y la composición por mapeo superficial.

4.2 Resultados

4.2.1 Área superficial

Se determinó el área superficial BET del nanointermedio compuesto por carbón activado y nanopartículas de magnetita. El área S_{BET} obtenida fue de $763\text{m}^2/\text{g}$. Comparándola con el área superficial del carbón activado sin funcionalizar hubo una pérdida del 15.6%. Claramente la presencia de las nanopartículas Np3 recubriendo la superficie del carbón activado se confirma por la clara disminución de la superficie específica del sistema.

La importante disminución en el valor de S_{BET} indica que existe un taponamiento de microporos del carbón que puede deberse no solo al tamaño de las nanopartículas sino también a la asociación de las mismas, propia de dicho tamaño de partícula, lo que genera un bloqueo de los túneles y canales estructurales del carbón de menor tamaño. Este fenómeno fue estudiado por Ganzáles A. [94]

4.2.2 Composición química

La composición química de la muestra de nanointermedio se analizó teniendo en cuenta las bandas características analizadas tanto para la muestra de nanopartículas de magnetita como para la muestra de carbón activado. La muestra CA + Np3 conserva las mismas bandas características analizadas para la muestra CA como puede observarse en la figura 4-1. Además presenta la banda característica para el enlace Fe-O, también presente en la muestra de magnetita analizada, y que se refiere a los óxidos de hierro. Debido a esto es posible concluir que la funcionalización por impregnación incipiente fue efectiva.

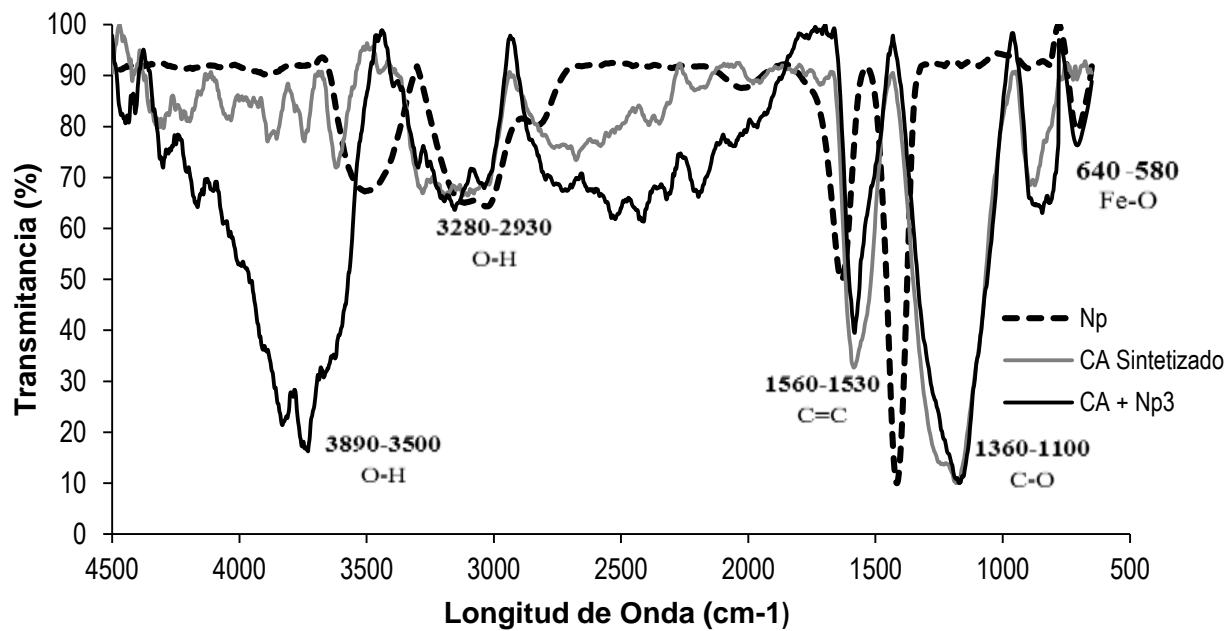


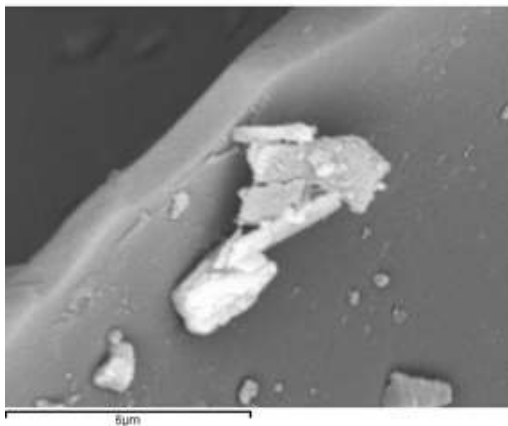
Figura 4- 1: Comparación entre los espectros infrarrojos FT-IR de nanopartículas de magnetita sintetizadas, CA y CA + Np3.

Mediante análisis EDX, se determinó la composición de las muestras CA y CA + 5% Np3. Se llevó a cabo el análisis de dos muestras de carbón funcionalizadas diferentes con el fin de determinar la efectividad del método de impregnación. Como se puede ver en la Tabla 3-3, tanto la muestra de CA como las muestras de CA + 5% Np3 tienen un contenido de hierro. En el carbón activado, el porcentaje de hierro encontrado corresponde al 0,12%, mientras que en las muestras CA + 5% Np3 el porcentaje corresponde al 5,42% para la muestra (1) y 4,21% para la muestra (2); del mismo modo, el contenido de oxígeno presente en la muestra también aumenta. Con estos valores se puede concluir que el CA se funcionalizó efectivamente con magnetita. El porcentaje de hierro encontrado en el carbón activado sin funcionalizar probablemente se deba a la contaminación generada en la síntesis debido a que el material del tubo en el que se llevó a cabo la pirolisis es acero inoxidable; material constituido por una aleación entre hierro y otros metales según el tipo de acero.

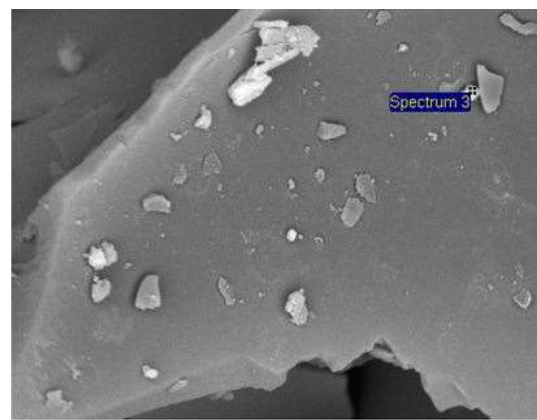
Tabla 4- 1: Análisis composicional EDX de las muestras CA y CA+Np3

Elemento	CA	CA + Np3 (1)	CA + Np3 (2)
C	92,62	76,98	86,11
O	6,58	8,65	7,72
Cl	0,42	8,95	1,96
Fe	0,12	5,42	4,21

A.



B.

**Figura 4- 2:** Análisis SEM-EDX de CA+ Np3. A) Micrográfico de la muestra CA + Np3 (1). B) Micrográfico de la muestra CA + Np3 (2).

El mapeo superficial de la muestra presentado en la figura 4-3 ratifica la presencia de hierro en toda la superficie del carbón funcionalizado.

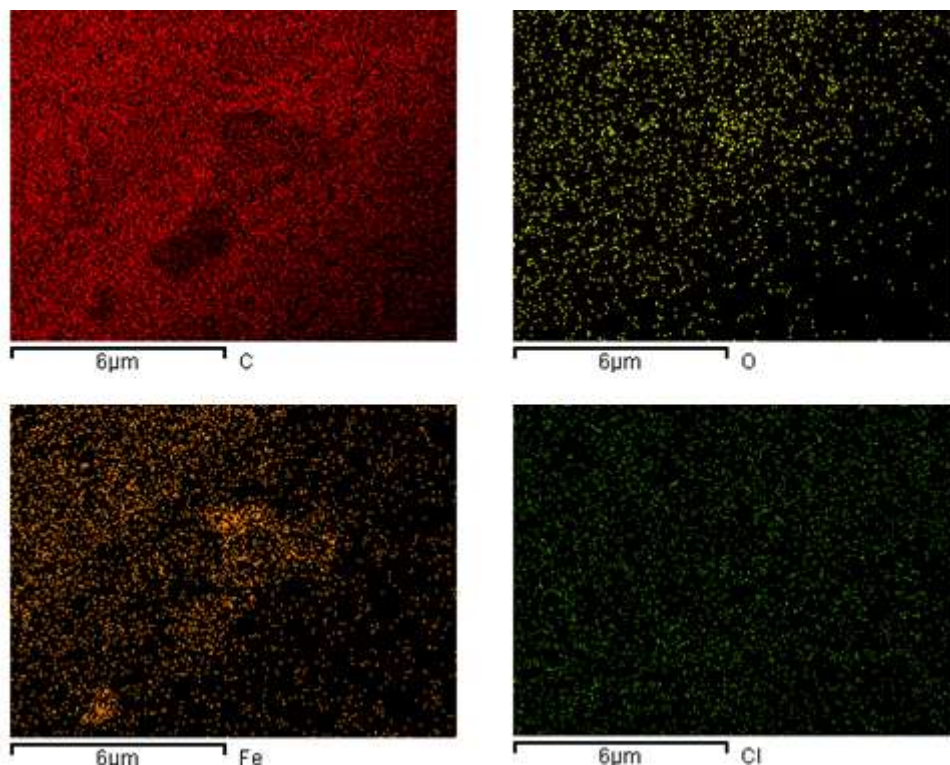


Figura 4- 3: Mapeo de elementos presentes en la superficie de la muestra *CA+ Np3 (2)* mediante análisis SEM-EDX

4.3 Conclusiones parciales

El nanointermedio producido a partir de nanopartículas de magnetita y carbón activado se sintetizó con éxito mediante el método de impregnación incipiente. El material obtenido se caracterizó por la composición química y el área superficial. Los métodos empleados para evaluar la composición química permitieron establecer que el carbón activado producido tiene en su superficie un contenido de óxidos de hierro proporcional al porcentaje agregado durante el proceso de impregnación. El área superficial obtenida para el nanointermedio es menor que la del carbón activado sin funcionalizar debido a procesos de taponamiento de microporos que se dan en este tipo de síntesis de acuerdo a lo que han estudiado anteriormente otros autores.

5. Adsorción de crudo en el nanointermedio

5.1 Experimental

5.1.1 Materiales

5.1.2 Preparación de emulsiones

La salmuera (agua salada) se preparó mezclando KCl (99.5%, R.A. Chemicals) y agua dulce a 600rpm y una temperatura de 25°C para obtener una concentración de 500mg/L. Las emulsiones de aceite y salmuera se prepararon mezclando aceite crudo y salmuera a 16,000rpm durante 45 minutos de acuerdo al procedimiento de Villegas y colaboradores [32].

5.1.3 Isotermas de adsorción

Se realizaron experimentos de adsorción por lotes para evaluar la adsorción de aceite en las nanopartículas (Np), el residuo de café, el residuo de café pirolizado (modificado por pirólisis), carbón activado con y sin nanopartículas (CA sintetizado y CA + Np) y por último carbón activado de tipo comercial (CA Comercial). La curva de adsorción se construyó variando la concentración de crudo en agua con 50, 100, 200 y 300 ppm a una relación fija de masa del material y a un volumen de solución de 1 g/L a 25°C. La cantidad adsorbida se estimó mediante análisis colorimétrico. Luego de poner en contacto el material con la solución, este se mantuvo en reposo durante 8h para permitir la precipitación de las partículas. Posteriormente, se midió la absorbancia del sobrenadante en un espectrofotómetro UV-Visible 60S (Thermo Fisher Scientific MA, EE. UU.) a una longitud de onda de 300nm. Finalmente se construyó una curva de calibración con un gráfico de absorbancia UV-vis contra concentración de crudo, utilizando soluciones con concentraciones conocidas.

Se utilizó agua destilada fresca o agua salada como referencia en la medida de absorbancia respectiva y, mediante una curva de calibración, se calculó la concentración en equilibrio con la que se determina la cantidad adsorbida.

La cantidad de crudo adsorbido (mg de crudo/g de material) se determinó utilizando el siguiente balance de masa:

$$Q = \frac{C_o - C_E}{W} V \quad (5.1)$$

donde C_o (mg/L) es la concentración inicial de petróleo crudo en la solución, C_E (mg / L) es la concentración de equilibrio del petróleo crudo, V (L) es el volumen de solución y W (mg) es el peso del material utilizado.

5.2 Modelamiento

5.2.1 Isotermas de adsorción: Modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE)

Diferentes tipos de isotermas de adsorción se han reportado en la literatura, por ejemplo, Langmuir [95], Freundlich [96], modelo de equilibrio sólido-líquido (SLE por sus siglas en inglés) [97, 98], entre otros. El presente estudio empleó el modelo SLE para describir las interacciones entre el petróleo crudo y un nanointermedio de nanopartículas de magnetita sobre carbón activado. Este tipo de análisis ha sido reportado con éxito por Franco y colaboradores [48] y por Guzman y colaboradores en [99] con RMS <13%. Este modelo de isoterma de adsorción describe el comportamiento de moléculas autoasociativas en una superficie sólida y se expresa de la siguiente manera:

$$C_E = \frac{\psi H}{1+K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{N_{ads,m}}\right) \quad (5.2)$$

donde, los parámetros K (g/g) y H (mg/g) son las constantes de adsorción relacionadas con el coeficiente de auto-asociación del crudo sobre la superficie del adsorbente y la afinidad del petróleo crudo adsorbido en la superficie del nanointermedio, respectivamente. N_{ads} (mg/m²) es la cantidad de crudo adsorbido en la superficie del nanointermedio, y $N_{ads,m}$ (mg/m²) es la capacidad máxima de adsorción del nanointermedio en el rango de las concentraciones evaluadas, C_E (mg/g) es la concentración de equilibrio del crudo libre en la fase acuosa. Los otros parámetros se definen de la siguiente manera:

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (5.3)$$

$$\xi = \frac{N_{ads,m} * N_{ads}}{N_{ads,m} - N_{ads}} \quad (5.4)$$

Los parámetros del modelo se obtienen minimizando el error entre los datos teóricos y los datos experimentales obtenidos para C_E . De acuerdo a esto se empleó el error cuadrático medio (%RSM por sus siglas en inglés) determinado por la ecuación 2.5 y R^2 para verificar el ajuste del modelo. Los cálculos se llevaron a cabo usando el paquete de software de Microsoft Excel [97].

$$\%RSM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{experimental,i} - C_{modelo,i})^2}{m}} * 100 \quad (5.5)$$

5.3 Resultados y discusiones

5.3.1 Adsorción asociada a las nanopartículas de magnetita

Con el fin de determinar los posibles tipos de interacciones presentes en la adsorción de crudo en las nanopartículas de magnetita, se realizaron isotermas de adsorción en 3 tamaños diferentes de nanopartículas denominadas Np1 (52.2nm), Np2 (36.3nm) y Np3 (27.7nm), respectivamente. Las isotermas de adsorción de crudo realizadas con estas nanopartículas se muestran en la Figura 3-10, donde se visualiza que la magnetita es un buen adsorbente y que no hay una diferencia significativa en la cantidad adsorbida entre los diferentes tipos de nanopartículas. Sin embargo, la nanopartícula más pequeña (Np3) es la que tiene una capacidad de adsorción ligeramente mayor, por esta razón se seleccionó para funcionalizar el carbón activado sintetizado.

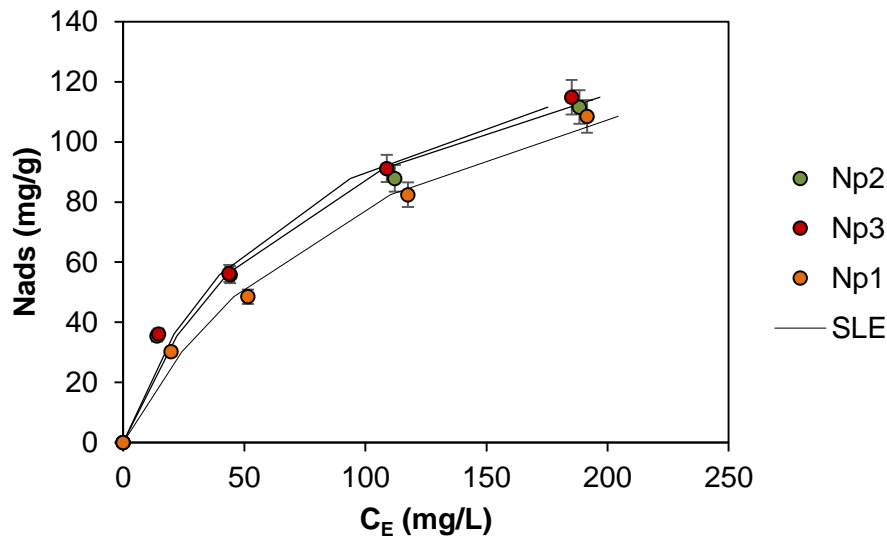


Figura 5- 1: Comparación entre las isotermas de adsorción de crudo en las nanopartículas de magnetita Np1, Np2 y Np3. Emulsión o/w a pH=7,15, para una concentración inicial de 300mg/L, dosis de adsorbente de 1g/L.

Las isotermas de adsorción son de tipo I, que se asocia a materiales no porosos o microporosos y donde predomina la adsorción en monocapa. En la zona de Henry se evidencia que las nanopartículas tienen una alta afinidad por el petróleo crudo. Los puntos experimentales se ajustaron usando el modelo SLE desarrollado para el proceso de adsorción sólido-líquido, estos parámetros se muestran en la Tabla 3-4. Donde se corrobora que la interacción adsorbato-adsorbente es alta ($\downarrow H$). Además, se observa que entre los parámetros H, K y Q no hay una diferencia significativa en la afinidad y la adsorción de las nanopartículas a pesar de la diferencia de tamaño. Por lo tanto, se puede decir que en la adsorción predomina la naturaleza química y la interacción de las nanopartículas de petróleo crudo con el tamaño de partícula. Esta interacción se da principalmente porque la magnetita presenta una alta afinidad por los compuestos no polares como petróleo crudo por su naturaleza hidrófoba [100]. La adsorción de crudo en nanopartículas se da probablemente por fuerzas de atracción electrostáticas y de van der Waals y por complejación de hierro[16, 17, 31].

Tabla 5- 1: Parámetros de ajuste del modelo SLE para isothermas de adsorción de nanopartículas de magnetita

Nanomaterial	H [mg/g]	K [g/g]	Q [mg/g]	%RSM	R ²
Np1	0.0006	0.0004	259.7849	1.1640	0.99
Np2	0.0004	0.0001	259.9849	3.3423	0.99
Np3	0.0004	0.0000	262.7235	2.4038	0.99

5.3.2 Adsorción asociada al carbón activado y el nanointermedio

La Figura 3-11 muestra las isothermas de adsorción de residuos de café, residuos de café pirolizado, carbón activado sintetizado y cascarilla de nuez; donde se observa que el carbón activado funcionalizado es el material con mayor capacidad de adsorción y mayor afinidad y que es coherente con los parámetros del modelo SLE presentados en la Tabla 3-5. En orden ascendente según su capacidad de adsorción, se tiene: Cascarilla de nuez <Residuo de café <Residuo pirolizado <CA sintetizado <CA + Np3. La isoterma de adsorción del CA sintetizado y el CA funcionalizado es de tipo I, lo que indica que la adsorción se da en monocapa y la cantidad de aceite adsorbido aumenta con la concentración inicial de crudo en la emulsión. El resto de los materiales presentan isothermas de tipo V, asociados a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. Las muestras de carbón activado, por ser un sólidos porosos y tener una mayor área superficial (905.0433 m²/g) que los demás materiales, tienen un área mayor expuesta para entrar en contacto con el crudo y promover su eliminación. Por lo tanto, el mecanismo de adsorción se basa en tres pasos: 1) Adsorción del petróleo crudo en la superficie externa del material, 2) difusión intrapartícula a través de los poros del adsorbente y 3) la etapa final del equilibrio de adsorción. El CA presenta una alta afinidad por los compuestos no polares debido a su carácter hidrofóbico [29].

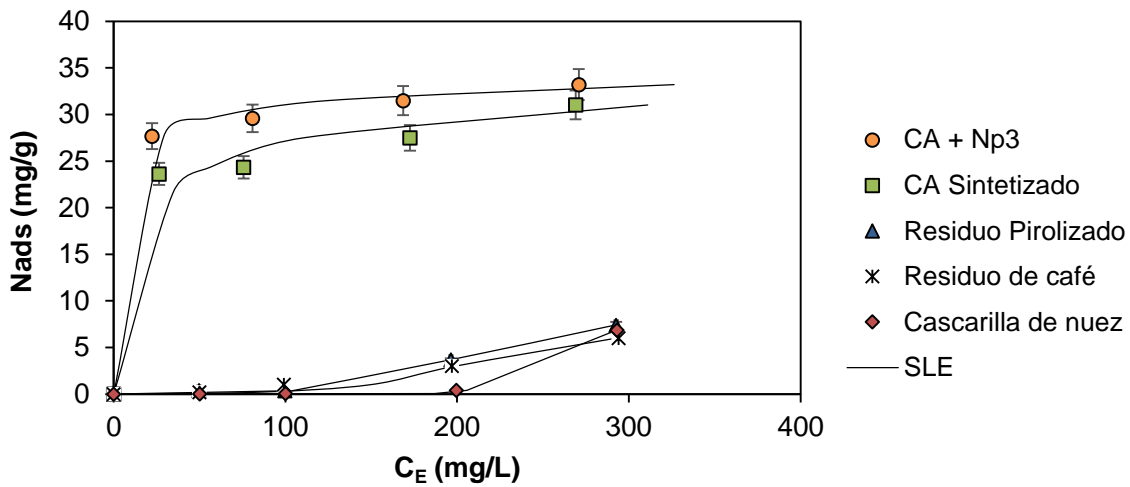


Figura 5- 2: Comparación entre isoterma de adsorción de crudo en: *Cascarilla de nuez*, *Residuo de café*, *Residuo de café pirolizado*, *CA sintetizado*, y *CA + NP3* de una emulsión de crudo en agua a pH=7.15, concentración inicial de 300mg/l, dosificación de adsorbente de 1g/l.

Tabla 5- 2: Parámetros de ajuste del modelo SLE para isoterma de adsorción de los materiales *CA + Np3*, *CA sintetizado*, *Residuo pirolizado*, *Residuo de café*, *Cascarilla de nuez*.

Nanomaterial	H	K	Q	%RSM	R ²
CA + Np3	0,00005	0,00030	41,80000	8,47250	0.98
CA sintetizado	0,00032	0,00360	40,20000	9,62441	0.98
Residuo pirolizado	0,97000	5,20000	8,35000	5,49859	0.97
Residuo de café	1,00000	5,20000	7,00000	5,68040	0.98
Cascarilla de nuez	190	970	6,85	7,3012	0.98

Finalmente de la figura 3-11 se puede observar que el material modificado con nanopartículas de magnetita tiene una mejora del 17,8% en relación con el material sintetizado de CA, lo que permite concluir que existe un efecto combinado del carbón activado con las nanopartículas de magnetita, produciendo una mejora considerable en la adsorción de crudo tal y como se esperaba inicialmente.

5.3.3 Pruebas dinámicas de adsorción en lecho empacado

Con el fin de establecer el desempeño del material en condiciones dinámicas se llevaron a cabo pruebas en un lecho empacado con el material de referencia a escala de laboratorio. El esquema del montaje se presenta en la figura 5-3.

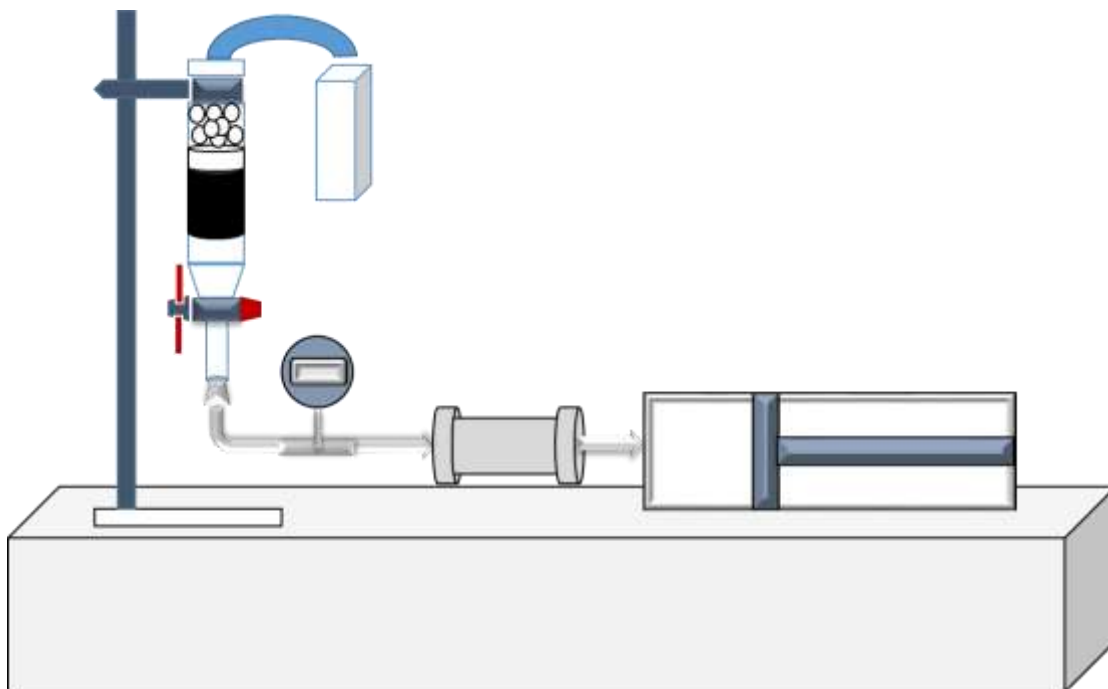


Figura 5- 3: Esquema de montaje experimental para pruebas de adsorción en lecho empacado

Para llevar a cabo las pruebas se fluyó una emulsión de crudo en agua en contra flujo a un caudal determinado de 10ml/min. El caudal establecido se mantuvo uniforme con válvulas estranguladoras de flujo garantizando una saturación uniforme y completa del lecho y evitando la formación de canales preferenciales. La metodología consiste en pasar emulsión con una concentración de 100 mg/L en contra flujo a través de un lecho empacado vertical del material a evaluar. Las dimensiones del lecho usado son: 6.5cm de diámetro y 19.5cm de altura.

Una vez la emulsión es fluida a través del lecho, se produce un efluente el cual es medido por espectrofotometría UV-vis a una longitud de onda de 300nm. Inicialmente, se mide cada 10mL el efluente hasta completar 50mL, posteriormente se mide el efluente cada 50mL hasta que la absorbancia observa sea igual a la absorbancia de la emulsión de 100mg/L, lo cual indica que el lecho empacado a esas instancias no está reteniendo nada de crudo de la emulsión. Finalmente, los datos de absorbancia son convertidos en

concentración de efluente mediante la curva de calibración realizada previamente. El desempeño adsorptivo se evaluó tanto para el CA + Np3 como para la cascarilla de nuez que es el material empleado actualmente en la industria.

A partir de los resultados obtenidos se elaboró una curva de saturación para evaluar el tiempo requerido para que el lecho se sature con crudo. Como puede observarse en la figura 5-4 el CA+Np3 tiene un efluente con una concentración mayor a 10ppm, que es el límite máximo establecido por la regulación Colombiana, a partir del minuto 170; en cambio de esto para el lecho de cascarilla de nuez esta condición nunca se da ya que el efluente desde el primer minuto sale con una concentración de 68ppm aproximadamente. Adicionalmente el lecho de cascarilla de nuez se satura casi en un 100% a partir del minuto 30 mientras que el de la muestra de CA+Np3 llega a un porcentaje de saturación máximo de 12% para el momento en el que se finalizó la prueba al minuto 200.

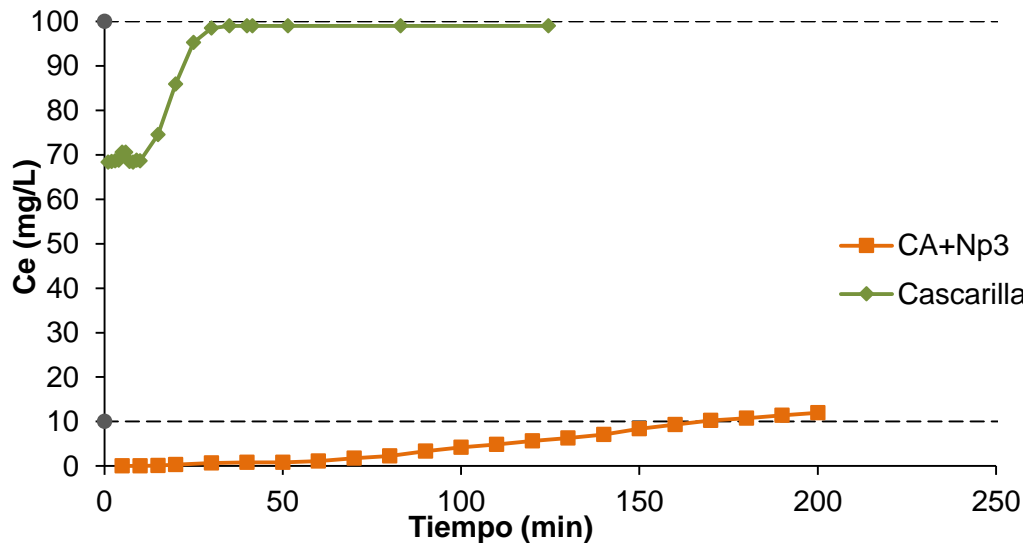


Figura 5- 4: Curvas de saturación de lecho empacado para cascarilla de nuez (◆) y CA+Np3 (■). T=25°C, pH=7 y Ci=100 mg/L.

Finalmente se construyó una curva de porcentaje de remoción para ambos materiales y se encontró que mientras la cascarilla de nuez remueve una cantidad máxima de 32%, el CA+Np3 permite lograr remociones de crudo del 100% para muestras con una contaminación de 10ppm.

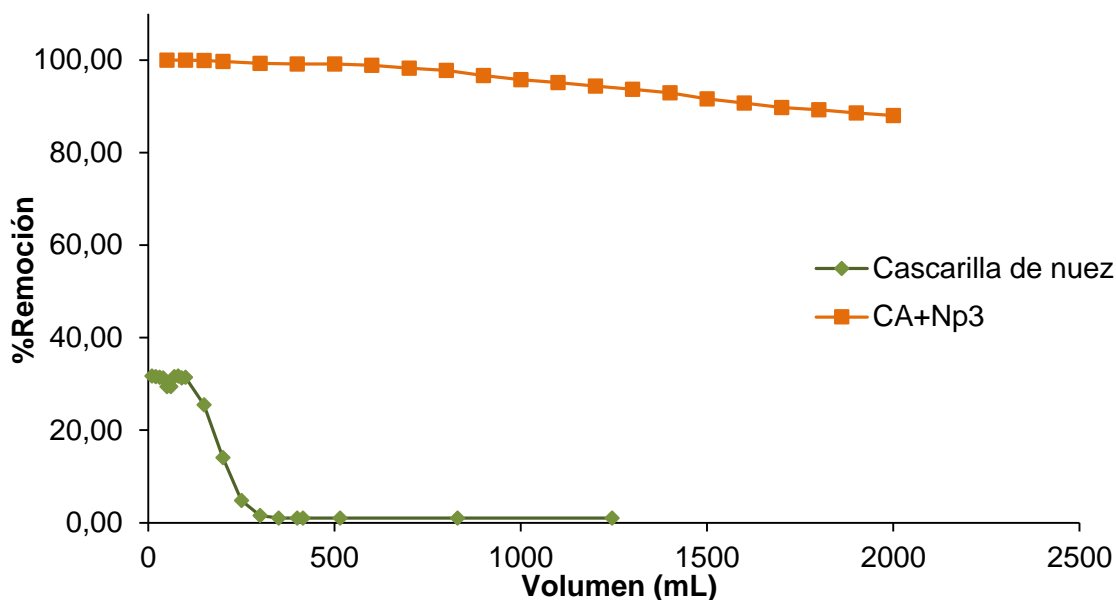


Figura 5- 5: Curvas de porcentaje de remoción de crudo para para cascarilla de nuez (♦) y CA+Np3 (■). T=25°C, pH=7 y Ci=100mg/L.

5.4 Conclusiones parciales

Las ventajas de la nanotecnología en la remoción de crudo emulsionado en aguas de producción se pueden establecer con claridad tras el presente trabajo. Se elaboraron isotermas de adsorción de crudo sobre el carbón activado, las nanopartículas de magnetita, el nanointermedio y la cascarilla de nuez como material de referencia industrialmente. En los 3 materiales sintetizados se observó un comportamiento Tipo I de acuerdo con el IUPAC y el modelo SLE mostró un buen ajuste con los resultados experimentales. Adicionalmente se puede observar que los parámetros de afinidad hacia el crudo y la cantidad máxima adsorbida son mejores para la muestra CA+Np3; lo que permite concluir que el material con mejor desempeño es el nanointermedio.

Finalmente se realizaron pruebas dinámicas a escala de laboratorio en las que se puede verificar que el uso del nanointermedio permite obtener mayores porcentajes de remoción y mayor durabilidad del ciclo de funcionamiento.

6.Regeneración del material adsorbente

6.1 Experimental

6.1.1 Materiales

6.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos para evidenciar el efecto catalítico de las nanopartículas de magnetita. Para esto, la pérdida de masa generada por el nanomaterial (CA + Np) con el aceite crudo adsorbido debe compararse con la pérdida de masa del nanomaterial sin aceite y del petróleo crudo de referencia. Los análisis termogravimétricos se realizaron con un analizador TGA (Q50, TA Instruments, Inc., New Castle, DE) con inyección de nitrógeno (caudal: 100cm³/min) de 25°C a 600°C a una velocidad de 50°C/Min. Las muestras se secaron previamente durante tres horas en un horno (Thermo Scientific Hera Therm). La masa de la muestra se mantuvo durante aproximadamente 5mg. Antes de realizar cualquier experimento, el analizador TGA se calibró para lecturas de temperatura y cambios de masa utilizando níquel como material de referencia. El analizador TGA se adaptó al FTIR para rastrear los gases producidos durante el proceso de pirólisis para determinar su tipo y potencial de producción de energía.

6.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de determinar la composición química de las muestras sintetizadas se empleó la técnica de análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Esta técnica permite mediante los principios de la espectroscopía molecular determinar de forma cualitativa los grupos funcionales presentes en un compuesto, es decir, que las moléculas presentes absorben energía de la luz en longitudes de onda específicas, conocidas como frecuencias de resonancia (o vibración) que en la región infrarroja del espectro se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares [101-103].

El método se basa en colocar una muestra en una celda, que se somete a una luz infrarroja que barre, generalmente, desde longitudes de onda de 4000cm^{-1} hasta 400cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra se mide en cada número de onda, lo que permite calcular la cantidad de luz absorbida por la muestra por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar a través de la celda de la muestra. Tal media corresponde al espectro infrarrojo de la muestra [102, 103].

6.2 Resultados y discusiones

6.2.1 Efecto sinérgico entre nanopartículas de magnetita y carbón activado

Para recuperar el material adsorbente y evaluar su capacidad catalítica se aplicó el proceso de pirólisis utilizando el analizador termogravimétrico Q50 (TGA, Tinta de instrumentos TA) junto con el IRAffinity-1 FTIR (Shimadzu, Japón).

Las muestras analizadas fueron: Crudo, CA+Np3 y CA+Np3+Crudo. Usando el análisis termogravimétrico se determinaron los puntos de mayor cambio de masa en las tres muestras. Como se puede ver en la Figura 6-1, para la muestra de CA + Np3 no hay un cambio significativo en la masa con el aumento de la temperatura. Por el contrario, tanto para la muestra de crudo como para la de CA+Np3+Crudo hay un importante cambio de masa. En el caso del crudo, la mayor pérdida de masa ocurre a aproximadamente 495°C , mientras que en la muestra de CA+Np3+Crudo se produce a 430°C . Lo anterior se debe a que el carbón activado funcionalizado con la magnetita tiene características catalíticas para la conversión del crudo adsorbido en su superficie.

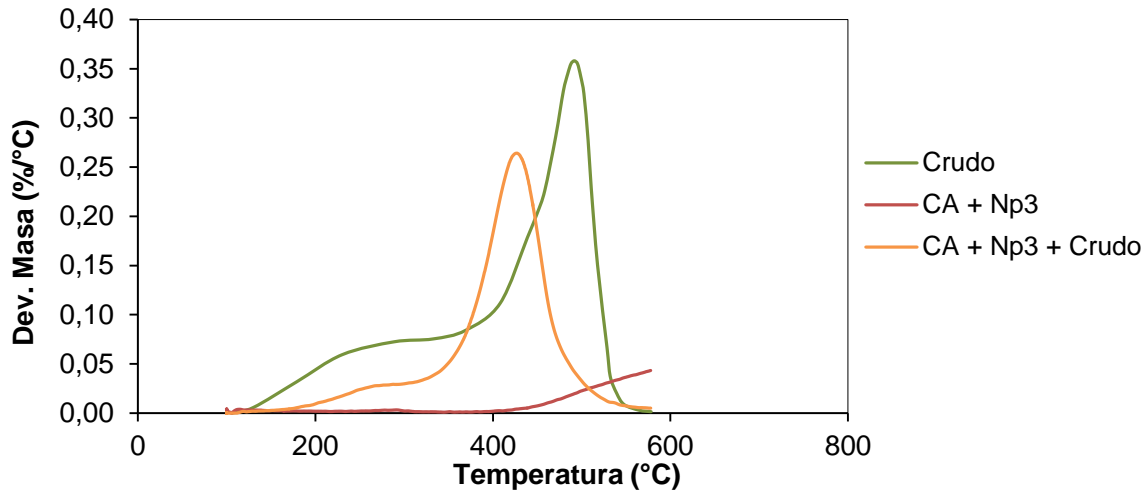


Figura 6- 1: Derivada de la masa respecto a las temperatura para las muestras de *Crudo*, *CA + Np3* y *CA + Np3 + Crudo*.

6.2.2 Conversión y caracterización de subproductos

Debido al acoplamiento de la TGA y el FT-IR utilizado, fue posible determinar tanto la conversión de masa de las muestras analizadas como la naturaleza de los gases generados por la combustión. En los espectros IR obtenidos se observan bandas características en 2143, 2349, 2975 y 3016 correspondientes a gases CO, CO₂, hidrocarburos volátiles (HC) y CH₄, respectivamente. Los cambios más notables ocurrieron tanto en HC como en CH₄. Como se puede ver en la Figura 6-2 de la producción de HC y la Figura 6-3 de la producción de CH₄, hay una alta producción de ambos gases a temperaturas cercanas a los 100 grados que comienza a reducirse a cero alrededor de 480°C para el material de adsorción. En la combustión de crudo solo se puede observar un comportamiento creciente en la producción de ambos gases con el aumento de la temperatura; Lo que refleja una capacidad catalítica favorable del material en el proceso de desorción del crudo adsorbido ya que al emplear el material de referencia hay una reducción en la temperatura a la que se producen las mayores cantidades de los gases residuales.

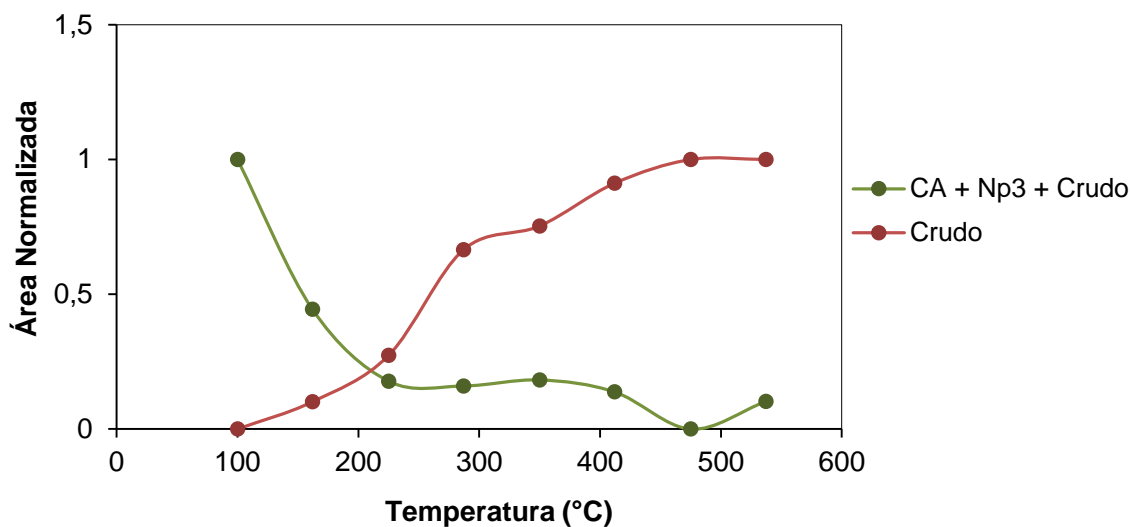


Figura 6- 2: Hidrocarburos ligeros producidos en la combustión de Crudo y CA+ Np3 + Crudo.

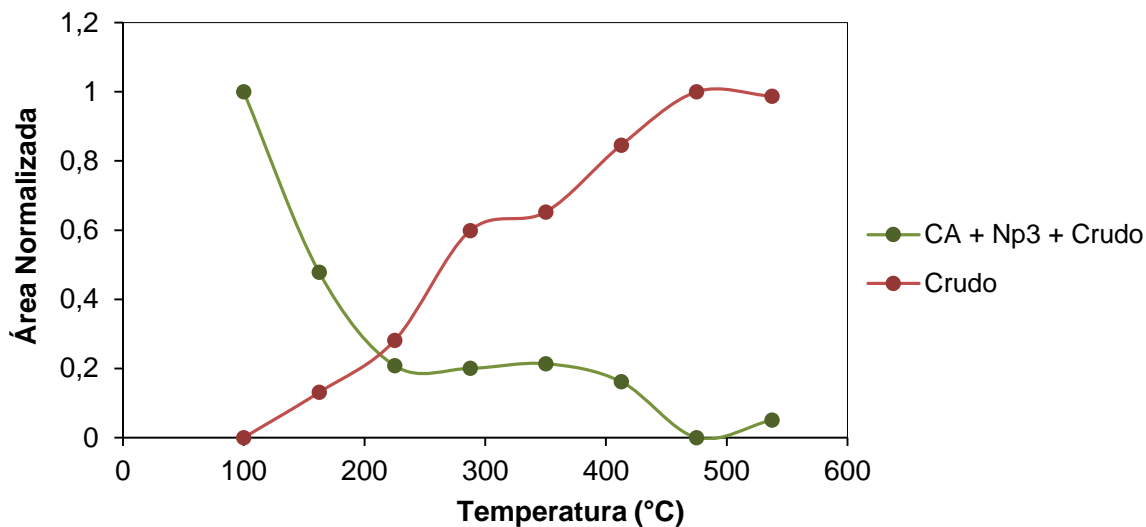


Figura 6- 3: CH4 producido en la combustión de Crudo y CA+Np3+Crudo.

Finalmente, es posible observar en la Figura 6-4 la conversión de masa para las muestras de crudo y CA+Np3+Crudo. Debido a las características catalíticas del material adsorbente, se observa que para la muestra de CA+Np3+Crudo hay un mayor grado de conversión de la masa que se somete al proceso de pirólisis comparada con la muestra de crudo. Así mismo es de notar que para conversiones mayores al 50% se requieren mayores temperaturas en ausencia del nanointermedio. Con la muestra de crudo se

alcanza una conversión del 90% de la masa adsorbida, lo que es señal de generación de coque; mientras que con el nanointermedio se obtiene una conversión del 100%.

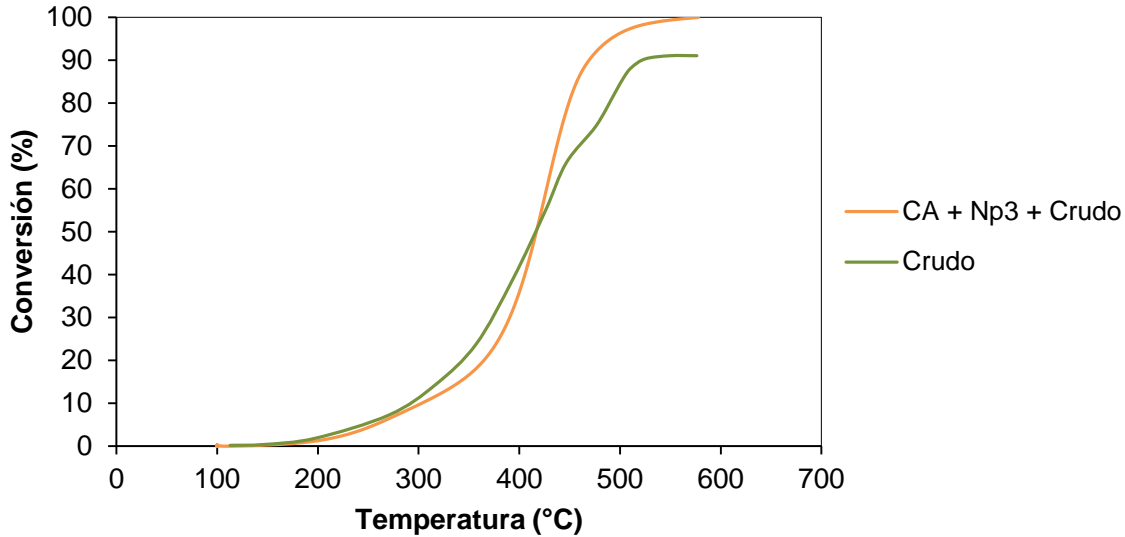


Figura 6- 4: Conversión de masa con aumento de temperatura para las muestras de *Crudo* y *CA + Np3 + Crudo*.

6.3 Conclusiones parciales

Al material con crudo adsorbido se le aplicó el proceso de pirólisis en atmósfera inerte de N_2 . De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que existe un efecto sinérgico entre el carbón activado y las nanopartículas que permite reducir la temperatura de descomposición del crudo debido a la disminución de la temperatura de descomposición de los asfaltenos contenidos en él. Adicionalmente se observó que en el caso de la pirólisis, el nanointermedio puede aumentar la producción de hidrocarburos livianos que tienen un potencial deseable para posteriores aplicaciones energéticas.

7. Conclusiones y recomendaciones.

7.1 Conclusiones

- Se sintetizó de manera exitosa un nanointermedio utilizando carbón activado producido a partir de residuos de café como soporte y nanopartículas de magnetita como material funcionalizante.
- El cloruro de zinc juega un papel vital en el proceso de activación ya que se demostró que su función como agente deshidratante es expandir los micro y mesoporos.
- El tamaño de las nanopartículas de magnetita se ve fuertemente afectado por la relación en la que se agregan las sales de hierro: cloruro férrico y cloruro ferroso. A mayor proporción de cloruro férrico en la síntesis, menor es el tamaño de la nanopartícula producida.
- Independientemente del tamaño de las nanopartículas de magnetita, tienen una fuerte afinidad por el crudo debido a su naturaleza química, lo que los hace buenos adsorbentes para la eliminación de hidrocarburos en las aguas.
- El carbón activado sintetizado a partir de residuos de café, a través de la activación química con cloruro de zinc, tiene un buen desempeño en la adsorción de crudo. Con la adición de nanopartículas al material, la adsorción de crudo mejora considerablemente.
- En general se observó que los materiales con base en carbón activado producidos a partir de residuos de café presentan un buen desempeño en la adsorción de crudo y que comparados con la cascarilla de nuez, que es el material empleado en la industria actualmente, presentan rendimientos mayores al 100% respecto a los observados para este material a escala de laboratorio.

- Mediante termogravimetría se observó que el material propuesto presenta una alta estabilidad térmica bajo atmósferas inertes y una gran actividad catalítica para la descomposición de crudo.
- El CA sintetizado modificado con nanopartículas de magnetita, puede convertirse en un material muy prometedor para la eliminación de hidrocarburos de aguas de producción.
- El material sintetizado puede llevarse a escalas piloto de acuerdo a las eficiencias presentadas en pruebas dinámicas.
- El material propuesto en este trabajo presenta un desempeño más de 3 veces mejor que el que se puede obtener mediante el uso de materiales como la cascarilla de nuez lo que abre la posibilidad de emplear nanotecnología para aplicaciones como el tratamiento de aguas de producción.

7.2 Recomendaciones

A continuación, se recomiendan una serie de pasos que conllevarían a un acercamiento con el desarrollo a escala de este tipo de tecnologías aplicadas en campo.

- Evaluar el desempeño del nanointermedio mediante pruebas dinámicas en lechos empacados tanto a condiciones de laboratorio como a condiciones cercanas a las de operación.
- Establecer las condiciones óptimas del material como tamaño de partícula para realizar pruebas dinámicas a escala piloto.
- Hacer una caracterización completa del agua de producción antes y después del tratamiento para establecer qué otros contaminantes están siendo tratados durante el proceso de modo que la aplicación de la tecnología sea más atractiva.
- Evaluar la producción de gas de síntesis bajo la aplicación de otros procesos térmicos como gasificación para determinar el potencial energético que tiene el residuo.

8. Publicaciones y eventos

8.1 Publicaciones científicas

Artículo publicado: "Optimization of magnetite nanoparticles supported on activated carbon for the treatment of waste water from oil industry and energy production." ACIPET
Autores: Acosta, L.; Causil, M. Franco, C. A.; Cortés, F. B.

8.2 Presentaciones orales

- Presentación Nacional - XVII Congreso Colombiano de Petróleo y Gas, Bogotá– Colombia."Optimization of magnetite nanoparticles supported on activated carbon for the treatment of waste water from oil industry and energy production". Octubre 2017.
- Presentación internacional-II Energy, Efficiency and Environmental Sustainability Conference, La Serena-Chile. "Nanointermediate materials based on activated carbon from coffee residue for the treatment of wastewater from oil industry". Noviembre 2017.
- Presentación Nacional – Escuela de Verano. New technologies in productivity and enhanced recovery of oil and gas. VII edición. Medellín-Colombia. "Potential energy production from thermal processes applicated to adsorbed crude oil from produced water. A comparison between gasification and pyrolysis processes" Mayo 2019.
- Presentación Nacional – 40a Edición Enhanced Oil Recovery Technology Collaboration Programm IEA TCP-EOR. Cartagena-Colombia. "Potential energy production from thermal processes applicated to adsorbed crude oil from produced water." Septiembre 2019.

8.3 Premios

Primer puesto en la categoría área de negocio entorno - XVII Congreso Colombiano de Petróleo y Gas, Bogotá–Colombia. "Optimization of magnetite nanoparticles supported on activated carbon for the treatment of waste water from oil industry and energy production".
Octubre 2017

Bibliografía

- [1] A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L. C. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, and Z. Z. Abidin, "Review of technologies for oil and gas produced water treatment," *Journal of hazardous materials*, vol. 170, pp. 530-551, 2009.
- [2] M. Ebrahimi, D. Willershausen, K. S. Ashaghi, L. Engel, L. Placido, P. Mund, *et al.*, "Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment," *Desalination*, vol. 250, pp. 991-996, 2010.
- [3] A. Alkhudhiri, N. Darwish, and N. Hilal, "Produced water treatment: application of air gap membrane distillation," *Desalination*, vol. 309, pp. 46-51, 2013.
- [4] A. N. d. H. ANH. (2019, 15/07/2019). *Estadísticas de producción de petróleo en Colombia* Available: <http://www.anh.gov.co/Operaciones-Regalias-y-Participaciones/Sistema-Integrado-de-Operaciones/Paginas/Estadisticas-de-Produccion.aspx>
- [5] *Por el cual se establecen los parámetros límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.*, 0631, 2015.
- [6] L. Yu, G. Hao, J. Gu, S. Zhou, N. Zhang, and W. Jiang, "Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 394, pp. 14-21, 2015.
- [7] A. d. J. Naranjo Agudelo, "Manejo de producción en campos de petróleo."
- [8] S. Judd, H. Qiblawey, M. Al-Marri, C. Clarkin, S. Watson, A. Ahmed, *et al.*, "The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection," *Separation and Purification Technology*, vol. 134, pp. 241-246, 9/25/ 2014.
- [9] J. Saththasivam, K. Loganathan, and S. Sarp, "An overview of oil–water separation using gas flotation systems," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 671-680, 2016.
- [10] S. Alzahrani and A. W. Mohammad, "Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: a review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 4, pp. 107-133, 2014.

- [11] C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue," *Journal of colloid and interface science*, vol. 433, pp. 58-67, 2014.
- [12] K. Okiel, M. El-Sayed, and M. Y. El-Kady, "Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon," *Egyptian journal of petroleum*, vol. 20, pp. 9-15, 2011.
- [13] C. H. Rawlins and F. Sadeghi, "Experimental Study on Oil Removal in Nutshell Filters for Produced-Water Treatment," *SPE Production & Operations*, vol. 33, pp. 145-153, 2018.
- [14] A. Srinivasan and T. Viraraghavan, "Removal of oil by walnut shell media," *Bioresource technology*, vol. 99, pp. 8217-8220, 2008.
- [15] J. D. Arthur, B. G. Langhus, and C. Patel, "Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies," *All Consulting, LLC, Tulsa, OK*, 2005.
- [16] C. A. Franco, M. Martínez, P. Benjumea, E. Patiño, and F. B. Cortés, "Water remediation based on oil adsorption using nanosilicates functionalized with a petroleum vacuum residue," *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, pp. 197-207, 2014.
- [17] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue," *Journal of colloid and interface science*, vol. 425, pp. 168-177, 2014.
- [18] Q. Zhu, Q. Pan, and F. Liu, "Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 17464-17470, 2011.
- [19] K. M. Seeni Meera, R. Murali Sankar, S. N. Jaisankar, and A. B. Mandal, "Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol–gel process," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, pp. 2682-2694, 2013.
- [20] T. Annunciado, T. Sydenstricker, and S. Amico, "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills," *Marine pollution bulletin*, vol. 50, pp. 1340-1346, 2005.
- [21] L. C. Sudong Yanga, Lei Mu, Peng-Cheng Ma, "Magnetic graphene foam for efficient adsorption of oil and organic solvents," *Colloid and Interface Science*, vol. 430, pp. 337-344, 2014.
- [22] S. S. Banerjee, M. V. Joshi, and R. V. Jayaram, "Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust," *Chemosphere*, vol. 64, pp. 1026-1031, 2006.
- [23] H. M. Choi and R. M. Cloud, "Natural sorbents in oil spill cleanup," *Environmental science & technology*, vol. 26, pp. 772-776, 1992.
- [24] X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M. B. Chan-Park, X. Liu, *et al.*, "Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water," *Chemical communications*, vol. 48, pp. 10660-10662, 2012.

- [25] S. Mirshahghassemi and J. R. Lead, "Oil recovery from water under environmentally relevant conditions using magnetic nanoparticles," *Environmental Science & Technology*, vol. 49, pp. 11729-11736, 2015.
- [26] C. Liu, J. Yang, Y. Tang, L. Yin, H. Tang, and C. Li, "Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil–water separation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 468, pp. 10-16, 3/5/ 2015.
- [27] H. Wang, K.-Y. Lin, B. Jing, G. Krylova, G. E. Sigmon, P. McGinn, *et al.*, "Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes," *Water research*, vol. 47, pp. 4198-4205, 2013.
- [28] S. Syed, M. Alhazzaa, and M. Asif, "Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica," *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, pp. 99-103, 2011.
- [29] L. Xiaobing, C. ZHANG, and L. Jiongtian, "Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism," *Mining Science and Technology (China)*, vol. 20, pp. 778-781, 2010.
- [30] A. Atta, H. Al-Lohedan, and S. Al-Hussain, "Functionalization of magnetite nanoparticles as oil spill collector," *International journal of molecular sciences*, vol. 16, pp. 6911-6931, 2015.
- [31] N. Nassar, "Iron Oxide Nanoadsorbents For Removal Of Various Pollutants From Wastewater: An Overview., Appl. Adsorbents Water Pollut. Control.(2012) 81–118. Doi: 10.1073," *Pnas*, vol. 703993104.
- [32] J. P. Villegas, N. Arcila, D. Ortega, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Remoción de hidrocarburos de aguas de producción de la industria petrolera utilizando nanointermedios compuestos por SiO₂ funcionalizados con nanopartículas magnéticas," *Dyna*, vol. 84, pp. 65-74, 2017.
- [33] D. B. Burnett, "Potential for beneficial use of oil and gas produced water," *Global Petroleum Institute, Texas Water Resources Institute*, pp. 1-11, 2004.
- [34] S. o. p. engineers. (2011, 17/07/2019). *Challenges in Reusing Produced Water*. Available: <https://www.spe.org/tech/2011/10/challenges-in-reusing-produced-water/>
- [35] L. Nabzar, "Panorama 2011: Water in fuel production Oil production and refining."
- [36] R. Arnold, D. Burnett, J. Elphick, T. Feeley, M. Galbrun, Z. Jiang, *et al.*, "Manejo de la producción de agua: de residuo a recurso," *Oilfield Review*, vol. 16, pp. 30-45, 2004.
- [37] M. Abdou, A. Carnegie, S. G. Mathews, K. McCarthy, M. O'Keefe, B. Raghuraman, *et al.*, "Valor del agua de formación," *Oilfield Review*, vol. 23, p. 14, 2011.
- [38] G. d. Colombia, "DECRETO 3930 DE 2010," *Bogota: Diario Oficial*, vol. 47837, 2010.
- [39] J. García Ivars, "Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación," 2015.

- [40] F. X. M. i Valls, "Depuración y reutilización de las aguas residuales urbanas mediante filtros biológicos sumergidos aireados con tratamiento terciario," *Tecnología del agua*, pp. 93-96, 2000.
- [41] C. J. Larrea Vargas, "Aplicación de un filtro de zeolita para potabilización del agua a nivel domiciliario en el sitio la Palestina, cantón el Guabo, provincia de El Oro," 2015.
- [42] C. H. Rawlins, A. E. Erickson, and C. Ly, "Characterization of deep bed filter media for oil removal from produced water," in *SME Annual Meeting, Phoenix*, 2010.
- [43] J. S. G. Reyes, S. L. H. Velasco, and M. E. C. Simancas, "Manejo del agua de producción para proyectos de gas en aguas profundas y ultra-profundas del Caribe Colombiano," *Revista Fuentes*, vol. 15, pp. 89-105, 2017.
- [44] H. Trawinski, "Aplicaciones y funcionamiento práctico de los hidrociclones," *Adaptación: Juan Luis Bouso Aragonés. ERAL, Equipos y Procesos, SA Fecha de consulta mayo del*, 2010.
- [45] M. G. Valladares-Cisneros, C. Valerio-Cárdenas, P. de la Cruz-Burelo, and R. M. Melgoza-Alemán, "Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales," *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 16, pp. 55-73, 2017.
- [46] J. H. R. Franco, Ó. M. M. Ávila, and L. M. F. Ospina, "Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula," *Avances: Investigación en Ingeniería*, vol. 10, pp. 42-49, 2013.
- [47] S. Álvarez-Torrellas, Rodríguez, A.1, Ovejero, G., García, J. (2018) La adsorción como alternativa de tratamiento de contaminantes emergentes en agua. *aguasresiduales.info*. 7. Available: <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/la-adsorcion-como-alternativa-de-tratamiento-de-contaminantes-emergentes-en-agua>
- [48] C. A. Franco-Ariza, J. D. Guzmán-Calle, and F. B. Cortés-Correa, "Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity," *Dyna*, vol. 83, pp. 171-179, 2016.
- [49] D. Wang, E. McLaughlin, R. Pfeffer, and Y. Lin, "Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels," *Separation and purification technology*, vol. 99, pp. 28-35, 2012.
- [50] M. Najafi, Y. Yousefi, and A. Rafati, "Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel," *Separation and Purification Technology*, vol. 85, pp. 193-205, 2012.
- [51] N. P. Castro, J. O. Verbel, and J. R. Padilla, "Nanotecnología aplicada a la medicina," *Revista Guillermo de Ockham*, vol. 11, pp. 125-133, 2013.
- [52] M. F. Goddio, S. I. Mancini, S. G. Gervasio, and G. D. López, "NANOTECNOLOGIA APLICADA A LA PRESERVACIÓN DE MADERAS," 2013.

- [53] H. F. Pastrana, A. Ávila, and G. Moreno, "Nanotecnología, patentes y la situación en América Latina," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 5, 2012.
- [54] J. Santiago, "Nanotecnología y alimentos funcionales," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 80, pp. 155-155, 2014.
- [55] J. Leiva-Mas, P. d. I. C. Martínez-Nodal, G. Esperanza-Pérez, I. L. Rodríguez-Rico, and C. E. Gordiz-García, "Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible," *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 46, pp. 36-44, 2012.
- [56] L. M. Lechuga, "Nanomedicina: aplicación de la nanotecnología en la salud," 2011.
- [57] G. F. Gutiérrez, L. Alamilla, E. Azuara, L. A. Pascual, and E. Flores, "APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA Y LA TERMODINÁMICA A LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS."
- [58] A. S. Merlano Manotas, "Estudio AB-Initio sobre diferentes mecanismos para modificar la capacidad de adsorción de nanotubos de carbono hacia el gas CO₂," Escuela de Ingenierías, 2016.
- [59] V. M. Alamillo López and R. A. Morales Luckie, "Remoción de Colorantes Orgánicos azul índigo y Tartrazina, en Solución Acuosa, empleando Nanopartículas de Hierro aportadas en Piedra Volcánica de Óxido de Hierro (Tezontle)," 2013.
- [60] E. Murgueitio, W. Pinto, and J. Landivar, "Remoción de cromo (VI) a partir de agua sintética a nivel de laboratorio, mediante el uso de hidróxidos dobles laminares (HDL)," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 81, pp. 160-170, 2015.
- [61] S. Estrella and C. Valeria, "Síntesis de nanopartículas de hierro cerovalentes (FeNPs) usadas para la remoción de colorantes en agua," PUCE, 2016.
- [62] L. Saldivar and C. Walsh, "Nanotecnología para el tratamiento de agua. Claves sobre la investigación en México," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 8, pp. 53-69, 2015.
- [63] S. L. Gelover Santiago, "Nanotecnología, una alternativa para mejorar la calidad del agua," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 8, pp. 40-52, 2015.
- [64] A. Guerra Alarcón and G. V. Hiyagon Arroyo, "Tratamiento de agua para remoción de plomo aplicando nanotecnología," 2012.
- [65] M. M. Aguilar, F. B. Cortés, and C. A. F. Ariza, "Tratamiento de agua basado en la adsorción de crudo en nanopartículas polares y no polares," *Informador técnico*, vol. 77, p. 59, 2013.
- [66] A. Strubinger, J. Landaeta, G. Márquez, and D. Alizo, "Estudio de los efectos de variables operacionales de la pirólisis en suelo petrolizado y su mezcla con biomasa," *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, vol. 32, pp. 43-52, 2019.

- [67] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah, and E. J. Anthony, "Progress in biofuel production from gasification," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 61, pp. 189-248, 2017.
- [68] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, *et al.*, "An overview of advances in biomass gasification," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, pp. 2939-2977, 2016.
- [69] L. S. M. ARCINIEGAS and F. E. R. CORREDOR, "FACTIBILIDAD DE PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE ASFALTENOS."
- [70] G. S. Liévano and H. B. Mora, "Residuos del petróleo como parte de una Transición Energética. Ciclos Combinados con Gasificación Integrada, captura y secuestro de CO₂."
- [71] D. López, L. J. Giraldo, J. P. Salazar, D. M. Zapata, D. C. Ortega, C. A. Franco, *et al.*, "Metal Oxide Nanoparticles Supported on Macro-Mesoporous Aluminosilicates for Catalytic Steam Gasification of Heavy Oil Fractions for On-Site Upgrading," *Catalysts*, vol. 7, p. 319, 2017.
- [72] K. Petcharoen and A. Sirivat, "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 177, pp. 421-427, 2012.
- [73] S. F. Betancur, Camilo A.; Cortés, Farid B., "Magnetite-Silica Nanoparticles With A Core-Shell Structure For Inhibiting The Formation Damage Caused By The Precipitation/Deposition Of Asphaltene," in *Asphaltenes Fundamentals, Applications and Future Developments*, S. R. Pittman, Ed., ed New York: Nova Science Publishers, 2016, pp. 95-96.
- [74] M. Bobik, I. Korus, and L. Dudek, "The effect of magnetite nanoparticles synthesis conditions on their ability to separate heavy metal ions," *Archives of Environmental Protection*, vol. 43, pp. 3-9, 2017.
- [75] !!! INVALID CITATION !!!
- [76] H. El Ghandoor, H. Zidan, M. M. Khalil, and M. Ismail, "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, pp. 5734-5745, 2012.
- [77] C. C. Virole BOONAMNUAYVITAYA, "The Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Residue."
- [78] W. Tongpoothorn, M. Sriuttha, P. Homchan, S. Chanthai, and C. Ruangviriyachai, "Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, pp. 335-340, 2011.
- [79] K. J. Peña, L. Giraldo, and J. C. Moreno, "PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM ORANGE PEEL BY CHEMICAL ACTIVATION PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION," *Revista Colombiana de Química*, vol. 41, pp. 311-323, 2012.
- [80] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, and W. Tanthapanichakoon, "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of

- formaldehyde," *Separation and purification technology*, vol. 42, pp. 159-168, 2005.
- [81] A. i. s. worldwide. (2014, 15/08/2019). *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon ASTM D4607*. Available: <https://mazraehgroup.webs.com/Downloads/ASTM%20D4607-94%20Iodine%20test%20method.pdf>
- [82] L. C. Oliveira, E. Pereira, I. R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, J. P. Mesquita, *et al.*, "Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 87-94, 2009.
- [83] E. Apaydın-Varol and A. E. Pütün, "Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 98, pp. 29-36, 2012.
- [84] J. D. Silva Muñoz, "producción y caracterización de carbón activado a partir de residuos agroindustriales (fibra de nopal) para la remoción de arsénico en agua," 2017.
- [85] C. Saka, "BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 95, pp. 21-24, 2012.
- [86] T. Thuan, B. Quynh, D. Tam, and L. Bach, "Production of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse by chemical activation with ZnCl₂: Preparation and characterization study, Res," *J. Chem. Sci*, vol. 5, pp. 42-47, 2016.
- [87] L. Khenniche and F. Aissani, "Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, pp. 728-734, 2009.
- [88] V. M. Ospina-Guarín, R. Buitrago-Sierra, and D. P. López-López, "Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera," *TecnoLógicas*, vol. 17, pp. 75-84, 2014.
- [89] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and applied chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [90] J. Seifert and G. Emig, "Studies of the Microstructure of Porous Solids by Physisorption Measurements," *CHEMIE INGENIEUR TECHNIK*, vol. 59, pp. 475-484, 1987.
- [91] F. B. Cortés Correa, "Modelamiento del proceso de adsorción y desorción de metanol en un lecho de carbón activado para la aplicación en sistemas de refrigeración solar por adsorción intermitente," Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2006.
- [92] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, pp. 1966-2005, 2007.
- [93] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinonso, "Activated carbon Elsevier Science & Technology Books," *Amsterdam*, pp. 89-100, 2006.

- [94] Y. González Alfaro, "Ensamblado de nanopartículas de magnetita a sólidos porosos por interacción con ferrofluidos para el desarrollo de materiales multifuncionales," 2016.
- [95] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [96] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 57, pp. 385-470, 1907.
- [97] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A novel solid-liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the "chemical theory"," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963-4975, 2014.
- [98] O. Talu and F. Meunier, "Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon," *AIChE journal*, vol. 42, pp. 809-819, 1996.
- [99] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Importance of the adsorption method used for obtaining the nanoparticle dosage for asphaltene-related treatments," *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 2052-2059, 2016.
- [100] N. N. Nassar, "Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview," *Application of adsorbents for water pollution control*, pp. 81-118, 2012.
- [101] E. G. Segovia, "Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier," *Química e industria: Qel*, pp. 689-696, 1989.
- [102] T. F. Scientific. (2019, 15/08/2019). *Introduction to FTIR spectroscopy*. Available:
<https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [103] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*: CRC press, 2011.