



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Evaluación de la Actividad Adsorbente de un Material Inteligente y su Operabilidad para la Remoción de Contaminantes Orgánicos en Aguas de Producción**

**Juan Sebastián Flórez Varón**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá D.C., Colombia  
2024



# **Evaluación de la Actividad Adsorbente de un Material Inteligente y su Operabilidad para la Remoción de Contaminantes Orgánicos en Aguas de Producción**

**Juan Sebastián Flórez Varón**

Trabajo final de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director:

*PhD, MSc, Diego Rolando Merchán Arenas*

Codirector:

*PhD, MSc, Julio César Vargas Sáenz*

Línea de Investigación:

Procesos Catalíticos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C., Colombia

2024



*A Dios, mi guía y mi fortaleza.  
A mi madre, mi padre, mi hermano y toda mi familia  
por ser mi ejemplo y mi fuente de inspiración.  
A mi novia por su amor y su apoyo incondicional.  
A mis amigos por su motivación constante.  
A mí, por el esfuerzo, el compromiso y la paciencia.*

*La disciplina es el camino a la felicidad.*



## **Declaración de obra original**

Yo, Juan Sebastián Flórez Varón, declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

---

Juan Sebastián Flórez Varón

Fecha 29/01/2024

# Agradecimientos

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

**Ecopetrol**, la mejor empresa de Colombia, y a su **Centro de Innovación y Tecnología – ICP**, a todos los profesionales que allí se desempeñan y sus instalaciones que día tras día buscan a través de la ciencia construir país.

**Diego Rolando Merchán Arenas**, un excelente profesional, gran persona y un increíble amigo, que creyó en este proyecto desde el principio, me guió y apoyo siempre que lo necesite.

Mi *alma mater*, la **Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá**, por brindarme los conocimientos necesarios para desarrollar este trabajo y para desempeñarme a diario en las labores que me apasionan y me llenan de felicidad.

El profesor **Julio Cesar Vargas Sáenz**, cuya guía y orientación fue esencial a lo largo de este trabajo. Gracias por sus consejos en los momentos de mayor incertidumbre.

A todos mis **compañeros y colegas** del departamento de desarrollo y acceso, del clúster de sostenibilidad y economía circular, quienes cuentan con un increíble bagaje, talento y conocimiento y a diario buscan alternativas para cuidar uno de los recursos más importantes: el agua.

Mi familia: mi madre, mi padre, mi hermano, mis abuelas, mi abuelo; mi novia Moni y mis amigos, por su amor, paciencia y comprensión que me ayudaron a mantenerme enfocado, motivado y seguir adelante, especialmente en los momentos más difíciles.



## Resumen

### **Evaluación de la Actividad Adsorbente de un Material Inteligente y su Operabilidad para la Remoción de Contaminantes Orgánicos en Aguas de Producción**

En Colombia, diariamente se producen cerca de 1,5 millones de metros cúbicos de agua de producción en diversos campos petroleros. El objetivo de eliminar los vertimientos desafía el desarrollo de tecnologías que impulsen esta estrategia, asegurando la sostenibilidad y la preservación del medio ambiente sin comprometer la producción de crudo. A lo largo de este trabajo, se estudia el procedimiento para la producción y caracterización de una membrana dotada con un material inteligente en su matriz. En primera instancia, esta membrana es de naturaleza oleofílica y permite la eliminación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua de producción. No obstante, al exponer la membrana a una irradiación con luz UV durante 10 minutos, su afinidad al aceite se invierte, transformándose en oleofóbica. Esto posibilita la remoción de los contaminantes de la matriz de la membrana y la regeneración de su capacidad de remoción. Esta membrana logró retirar hasta el 90,6% de los contaminantes asociados a grasas y aceites de una muestra de agua de producción sintética con concentraciones entre 90 mg/L y 250 mg/L. Además, se confirmó la inversión de la afinidad al aceite al exponerse a un estímulo de luz UV, lo que permitió recuperar la capacidad de retención de contaminantes de la membrana. La membrana también se sometió a estudios de análisis termogravimétrico y microscopia electrónica de barrido, que facilitaron la caracterización de su naturaleza.

**Palabras clave:** Agua de producción, material inteligente, producción de membranas, proceso de filtración-adsorción, remoción de grasas y aceites

## Abstract

### **Evaluation of the Adsorbent Activity of a Smart Material and its Operability for the Removal of Organic Contaminants in Produced Waters**

In Colombia, approximately 1.5 million cubic meters of production water are generated daily in several oil fields. The goal of eliminating discharges challenges the development of technologies that drive this strategy, ensuring sustainability and environmental preservation without compromising crude oil production. Throughout this work, the procedure for producing and characterizing a membrane equipped with a smart material in its matrix is evaluated. Initially, this membrane is oleophilic and allows the removal of organic contaminants in production water. However, when the membrane is exposed to UV radiation for 10 minutes, its affinity for oil is reversed, transforming it into an oleophobic state; this enables the removal of contaminants from the membrane matrix and the regeneration of its removal capacity. This membrane successfully removed up to 90.6% of pollutants associated with fats and oils from a synthetic production water sample with concentrations between 90 mg/L and 250 mg/L. Additionally, the reversal of oil affinity was confirmed when exposed to UV radiation stimulus, allowing the recovery of the membrane's contaminant retention capacity. The membrane was also subjected to thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy studies, facilitating the characterization of its nature.

**Keywords:** Production water, smart material, membrane production, filtration-adsorption process, oil and grease removal

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XVI</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Capítulo 1: Antecedentes .....</b>	<b>7</b>
1.1 Agua de producción .....	7
1.1.1 Contaminantes del Agua de Producción (PW) .....	11
1.1.1.1 Hidrocarburos totales del petróleo (TPH).....	12
1.1.1.2 Compuestos orgánicos disueltos .....	14
1.1.1.3 Compuestos inorgánicos disueltos .....	16
1.1.1.4 Sólidos suspendidos.....	17
1.1.1.5 Gases disueltos .....	18
1.1.2 Sistemas de tratamiento de aguas de producción.....	18
1.1.2.1 Tratamiento primario .....	20
<b>1.1.2.1.1 Separadores de placas corrugadas .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2.1.2 Hidrociclones .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2.1.3 Floculación y coagulación.....</b>	<b>22</b>
1.1.2.2 Tratamiento secundario.....	22
<b>1.1.2.2.1 Flotación .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1.2.2.2 Adsorción .....</b>	<b>23</b>
1.1.2.3 Tratamiento terciario.....	24
<b>1.1.2.3.1 Intercambio iónico .....</b>	<b>24</b>
<b>1.1.2.3.2 Microfiltración .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1.2.3.3 Ultrafiltración.....</b>	<b>25</b>
<b>1.1.2.3.4 Osmosis inversa .....</b>	<b>26</b>
1.1.3 Contexto nacional.....	27
1.2 Material inteligente .....	31
1.2.1 Caracterización de los materiales inteligentes .....	36
<b>2. Capítulo 2: Metodología.....</b>	<b>41</b>
2.1 Etapas de experimentación .....	41
2.2 Diseño conceptual del MI .....	43
2.3 Síntesis del MI.....	45
2.3.1 Metodología General .....	45

2.3.2	Síntesis del Azoderivado Aminofenol .....	45
2.3.3	Síntesis del Derivado Carbonoso Diazotizado (AzoMCR) .....	46
2.4	Evaluación de las vías de síntesis del MI.....	47
2.5	Preparación del MI en su configuración como membrana.....	47
2.5.1	Evaluación de la permeabilidad de la membrana de MI.....	49
2.5.2	Evaluación del ángulo de contacto de la membrana de MI .....	50
2.6	Preparación de agua de producción sintética.....	51
2.7	Remoción de contaminantes orgánicos usando el MI .....	53
<b>3.</b>	<b>Capítulo 3: Resultados .....</b>	<b>59</b>
3.1	Caracterización del MI .....	59
3.1.1	Síntesis del azoderivado aminofenol .....	59
3.1.2	Síntesis del AzoMCR.....	61
3.2	Caracterización de la membrana MI.....	64
3.2.1	Análisis TGA de las membranas de MI.....	65
3.2.2	Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido SEM de las membranas de MI 67	
3.2.3	Estudio de permeabilidad de la membrana de MI.....	72
3.2.4	Estudio de ángulo de contacto de la membrana de MI .....	73
3.3	Evaluación del proceso de remoción de contaminantes orgánicos .....	76
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>85</b>
4.1	Conclusiones .....	85
4.2	Recomendaciones .....	86
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>89</b>

## Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Muestras de PW de campos productores de crudo (izquierda) y de campos productores de gas (derecha) (Dardor, y otros, 2021) .....	8
Figura 2. Tendencias de incremento en la producción de PW en el tiempo, por regiones de producción petrolera (Adaptado de (Tamunokuro, Ramirez-Canon, Molinari, & Angelis-Dimakis, 2020)) .....	10
Figura 3. Diagrama de reservorio convencional de petróleo .....	19
Figura 4. Resumen de las tecnologías correspondientes a cada una de las etapas del tratamiento de las aguas de producción (PW), con la concentración promedio de los parámetros de grasas y aceites (G&A) y solidos suspendidos totales (SST) de entrada y salida a cada etapa .....	27
Figura 5. Representación del funcionamiento inteligente de las aleaciones metálicas con memoria de forma .....	33
Figura 6. Secuencia de las etapas que componen la metodología del trabajo.....	42
Figura 7. Funcionamiento del MI para la remoción de contaminantes orgánicos en la matriz del PW .....	43
Figura 8. Síntesis del (fenildiazenil) fenol .....	45
Figura 9. Reacción de adición para la obtención del MI.....	46
Figura 10. Metodología para la producción de membranas del MI por <i>electrospinning</i> ...	48
Figura 11. Membrana de MI producidas por electrohilado .....	49
Figura 12. (a) Dispositivo de filtración lineal (o <i>dead-end</i> ), para la evaluación de membranas (b) manómetro de línea de aire, para regulación de presión (c) muestra de membrana a evaluar .....	50
Figura 13. (a) Medición de ángulo de contacto de una gota líquida afin a la superficie solida (b) medición de ángulo de contacto de una gota líquida que no es afin a la superficie solida.....	50
Figura 14. Adición de 60 $\mu\text{L}$ de crudo pesado a la matriz acuosa.....	52
Figura 15. Proceso de separación del aceite libre la PW sintética .....	53
Figura 16. (a) Inicio de proceso de remoción estática mediante agitación (b) extracción de la membrana luego de 24 horas de agitación (c) resultado del proceso de remoción estática.....	54
Figura 17. Ubicación de la membrana y el distribuidor dentro del dispositivo de filtración .....	55

Figura 18. Filtración de PW sintética, usando el dispositivo de filtración y las membranas evaluadas .....	56
Figura 19. Procedimiento de filtración de cada lote PW sintética a través de la membrana .....	57
Figura 20. Espectro IR del 4-fenilazofenol.....	60
Figura 21. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de 400 MHz .....	61
Figura 22. Comparación de los Espectros IR del MCR y el derivado Azo .....	62
Figura 23. Análisis estructural por XPS de la muestra del MI .....	63
Figura 24. Agitación por vibración orbital de la dispersión del MI y el precursor polimérico .....	64
Figura 25. Proceso de producción de la membrana del MI .....	64
Figura 26. Termograma de la membrana de MI curada .....	65
Figura 27. Termograma de la membrana de MI no curada .....	66
Figura 28. Fotografías de las membranas (a) curada (b) no curada.....	67
Figura 29. Caracterización general SEM de la muestra de membrana de MI curada. (A) Aspecto general de la membrana (B) Detalle de área de interés de la morfología de la membrana (C) Composición general de la muestra analizada (D) Abundancia relativa de elementos en su composición .....	68
Figura 30. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición de las fibras entrelazadas de la membrana (C) Composición del contaminante identificado .....	69
Figura 31. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición del contaminante identificado .....	69
Figura 32. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición del contaminante identificado .....	69
Figura 33. Caracterización general SEM de la muestra de membrana de MI no curada. (A) Aspecto general de la membrana (B) Composición general de la muestra analizada (C) Abundancia relativa de elementos en su composición .....	70
Figura 34. (A) Detalle morfológico de las fibras enrolladas (B) Composición de las fibras enrolladas de la membrana.....	70
Figura 35. (A) Detalle morfológico de las fibras enriquecidas con nitrógeno, evidenciando la presencia de compuestos azoderivados (B) Composición de las fibras enriquecidas con nitrógeno .....	71
Figura 36. Membrana sin funcionalizar después de la primera prueba de medición de permeabilidad .....	72
Figura 37. Prueba de afinidad al agua de la membrana sin funcionalizar.....	74
Figura 38. Prueba de afinidad al aceite de la membrana sin funcionalizar .....	74
Figura 39. Prueba de afinidad al agua de la membrana funcionalizada con MI.....	74
Figura 40. Evaluación del ángulo contacto para la membrana funcionalizada con el MI .	75
Figura 41. Prueba de afinidad al aceite de la membrana funcionalizada con MI .....	75
Figura 42. Prueba de afinidad al aceite de la membrana funcionalizada con MI, luego de ser estimulado con luz UV durante 10 minutos .....	76
Figura 43. Muestras de tercer ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #1 .....	79
Figura 44. Muestras de primer ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #2.....	79

---

Figura 45. Muestras de segundo ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #3.....	79
Figura 46. Isoterma de adsorción de la membrana de MI: MEMBRANA #1.....	81

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Compuestos presentes en el PW (Faraji, Cuccarese, Masi, Mancini, & Caniani, 2021) .....	9
Tabla 2. Límites por país para el parámetro de Grasas y Aceites en el vertimiento de aguas para la industria del petróleo y gas .....	14
Tabla 3. Máximo valor de concentración de contaminantes orgánicos disueltos en el PW de algunos campos de producción petroleros del mundo (Adaptado de (Lee & Neff, 2011)) .....	15
Tabla 4. Parámetros del agua de vertimiento para el sector de hidrocarburos regulados por la Resolución 0631 de 2015.....	29
Tabla 5. Cantidades de sales para la preparación de 1 litro de salmuera base para la PW sintética.....	52
Tabla 6. Especies químicas encontradas en la superficie del AzoMCR .....	63
Tabla 7. Resultados de permeabilidad obtenidos para la membrana sin funcionalizar, la cual servirá de blanco para realizar la comparación.....	73
Tabla 8. Resultados de permeabilidad para la membrana de MI.....	73
Tabla 9. Resultados de los tres primeros ciclos de filtración para cada una de las membranas.....	77
Tabla 10. Eficiencias de remoción de G&A en cada uno de los ciclos de filtración.....	80
Tabla 11. Cantidad de contaminante removido en cada uno de los ciclos de filtración....	80
Tabla 12. Concentración de efluente de proceso de regeneración en cada una de las dos muestras tomadas .....	82
Tabla 13. Resultados del ciclo de filtración realizado después del proceso de regeneración de las membranas.....	82



## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$J$	Permeabilidad de membrana	$L/(\text{bar}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$	$\frac{\Delta V}{\Delta P \Delta t A}$

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\theta$	Angulo de contacto con la superficie	$^\circ$	Sección 3.2.4.

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
AOX	Compuestos orgánicos halogenados absorbibles
AR	Agua residual
BOPD	Barriles de crudo por día
BTEX	Compuestos orgánicos volátiles: benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
BWPD	Barriles de agua por día
CONPES	Consejo Nacional de Política Económica y Social
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ECP	ECOPETROL S.A.
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
G&A	Grasas y aceites
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia
IR	Espectroscopia infrarroja
KBOPD	Miles de barriles de crudo por día
KBWPD	Miles de barriles de agua por día
MBOPD	Millones de barriles de crudo por día
MBWPD	Millones de barriles de agua por día
MCR	Material carbonoso de residuo industrial
MI	Material inteligente
Mm3	Millones de metros cúbicos
MUSD	Millones de dólares estadounidenses

ONU	Organización de las Naciones Unidas
PAH	Hidrocarburos poliaromáticos
PhOH	Fenoles
PIB	Producto Interno Bruto
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PW	Agua de producción de la industria del petróleo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SST	Sólidos suspendidos totales
STAP	Sistema de tratamiento de agua de producción
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis térmico gravimétrico
TPH	Hidrocarburos totales del petróleo
UV	Luz ultravioleta
WWDR	Informe de la ONU sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X
XRD	Difracción de rayos X

# Introducción

El agua es uno de los recursos esenciales para la vida; su calidad, accesibilidad y asequibilidad son características intrínsecas al bienestar y a la vida digna de todos los seres vivos. No obstante, la disminución de la disponibilidad de estos recursos hídricos asociados al aumento de la población humana y a la creciente demanda industrial han evidenciado la importancia de la protección y preservación de este recurso, el cual se ve constantemente amenazado por las actividades antropogénicas.

A pesar de que el agua se ha convertido en un factor de impulso socioeconómico, su uso desmedido y contaminación han provocado problemas de escasez, demostrado en diferentes informes sobre disponibilidad y calidad del agua que dejan en evidencia resultados alarmantes en diversas poblaciones, donde más de 2.000 millones de personas viven en países que atraviesan limitaciones del recurso hídrico (ONU, 2019). Adicionalmente el reciente informe mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos – WWDR, afirma que el deterioro de la calidad del agua tendrá importantes efectos negativos en la salud humana, la economía y los ecosistemas (ONU, 2020). A esto se le suman los efectos del cambio climático, que son cada vez más evidentes, e impactan directamente en las fuentes superficiales y cuencas de agua que sacian la sed de la mayoría de la población mundial.

Colombia es uno de los países que se caracteriza por su riqueza en recursos hídricos, ubicándose dentro de los 10 países con mayor abundancia de agua dulce, aun así, no es ajeno a la problemática derivada por una inadecuada gestión de dicho recurso. Esta situación se ha visto agravada por la contaminación y la deforestación, causando que el 60 % del agua consumida por los colombianos no

se encuentre dentro de las condiciones óptimas de potabilización y que solo el 46 % de los habitantes de zonas rurales puedan acceder a agua potable (Gallego, 2020), aunado a esto, el 66 % de los municipios en Colombia se encuentran en riesgo alto de desabastecimiento de agua, cifra que puede superar el 69 % en el 2025 (IDEAM, 2022).

En cuanto a la demanda de recursos hídricos en el territorio nacional, solo el 18 % en volumen se centra en el consumo humano y uso doméstico, por otro lado, el 75 % del uso del agua colombiana se concentra en tres sectores industriales: agrícola (43 %), energético (24 %) y pecuario (8 %) (IDEAM, 2019). Con base en esto, el sector energético es uno de los principales actores en los sistemas de captación de aguas en Colombia y por consiguiente en la competencia por el recurso hídrico con los demás sectores industriales y con las comunidades, a pesar de esto, el uso del agua se vindica en que el sector energético es una de las industrias de mayor importancia para la economía del país, la cual para el año 2022 a través del sector de los hidrocarburos aportó cerca de \$ 18,16 billones de pesos colombianos, representando el 1,3 % del PIB y cerca del 40 % de las exportaciones nacionales (Comité Autónomo de la Regla Fiscal, 2022). En datos, el sector energético tiene un uso anual de aproximadamente 580 Mm<sup>3</sup> de agua; de los cuales más del 90 % son retornados a los ecosistemas a través vertimientos y descargas, luego de diversos procesos de tratamiento del agua hasta llevarla a condiciones de calidad necesarias y exigidas por las diferentes regulaciones ambientales. Cabe resaltar que dentro de estos volúmenes de agua se encuentran los grandes volúmenes de agua extraídos de las profundidades del suelo por la industria de explotación de hidrocarburos, denominadas aguas de producción (PW, por sus siglas en inglés), que afloran a la superficie en lo que se conoce como fluido de producción de los pozos petrolíferos colombianos, en donde en campos de producción como el campo Castilla, de ECOPETROL S.A. (ECP), se producen a diario aproximadamente 2 MBWPD (por sus siglas en inglés), equivalente a 0,32 Mm<sup>3</sup>, cifra de gran magnitud, ya que la producción diaria de crudo de toda Colombia está alrededor de los 750 KBOPD (por sus siglas en inglés).

ECOPETROL S.A., la compañía del sector de hidrocarburos más importante de Colombia y una de las más relevantes en Latinoamérica, reconoce el agua como un recurso vital para el desarrollo de sus operaciones, así como para las comunidades y ecosistemas del país, por lo que se ha centrado en el desarrollo de iniciativas y proyectos que apalanquen su tratamiento y circularidad. Por ejemplo, en el 2020 el volumen total del agua requerida para las operaciones de la compañía minero-energética fue de aproximadamente 147 Mm<sup>3</sup>, de los cuales el 65 % provenía de la reutilización de aguas residuales y de producción internas de la empresa (ECOPETROL, 2021). Además, ECP en su estrategia corporativa 2040 se plantea la eliminación total de los vertimientos para el 2045, de este modo la compañía se proyecta hacia la disminución de captaciones y vertimientos, mejorando el aprovechamiento del recurso hídrico a través de procesos de reutilización en sus operaciones internas y reúso en diferentes actividades industriales externas. Así, ECP ha creado e implementado el plan de gestión integral del agua, cuyo objetivo principal es lograr un manejo eficiente y sostenible del recurso; reduciendo los impactos ambientales y conflictos asociados al agua y preservando la seguridad hídrica en el entorno nacional. Por lo tanto, para apalancar el cumplimiento de este objetivo, es necesario el desarrollo de tecnologías que permitan el tratamiento avanzado y efectivo de parámetros fisicoquímicos del agua de las operaciones de ECOPETROL S.A. permitiendo su reúso y reutilización, cumpliendo las regulaciones técnicas y ambientales, buscando incrementar el porcentaje de aprovechamiento de las aguas internas y por ende reducir la captación restante.

Debido a la forma natural en la que existe la mezcla de fases oleosa, acuosa y gaseosa en los pozos de producción petrolífera, el PW se encuentra contaminada con diferentes compuestos orgánicos que afectan su calidad. Por tanto, parámetros fisicoquímicos como grasas y aceites (G&A), hidrocarburos totales (TPH), fenoles (PhOH's), entre otros; se encuentran en concentraciones que impiden el reúso y reutilización de este recurso. Alineado con dicha problemática, este trabajo ilustra el diseño, obtención y evaluación de un material inteligente a escala de laboratorio

para el tratamiento de contaminantes orgánicos que se encuentran en el PW. El impacto positivo se verá reflejado en la disminución de concentraciones para los parámetros anteriormente mencionados, lo que permitirá dar cumplimiento con los requerimientos normativos ambientales, técnicos y con las exigencias de integridad de la infraestructura en los procesos de ECP llevando a cabalidad lo propuesto en el plan de gestión integral del agua y la estrategia corporativa 2040, dotando de un valor agregado al subproducto agua, que en algún momento se visualizó como un desperdicio.

El tratamiento de aguas residuales industriales ha tomado fuerza gracias a la búsqueda de disminuir la captación y el cierre de ciclos hídricos por parte de las empresas a lo largo del mundo, esto impulsado por el Objetivo de Desarrollo Sostenible 6, de la ONU, que busca garantizar agua limpia y su saneamiento para todos. En el caso del tratamiento del PW, de la industria petrolera, durante el 2020 obtuvo un mercado cercano a los 8.100 MUSD y se proyecta un crecimiento anual de 4,8 %, lo que significaría un valor de 11.200 MUSD para el 2027. Solo en Estados Unidos se invierten al año más de 2.000 MUSD para el tratamiento de estas aguas de producción, bien sea para su reinyección o su reúso (Global Industry Analysts, 2021). No obstante, la alta demanda de métodos para el tratamiento del PW y el incremento de sus volúmenes asociado a una bonanza petrolera consecuencia de la reactivación energética y económica después de la pandemia del COVID-19, puede causar bien sea la escasez o el encarecimiento de estas tecnologías.

De este modo, la síntesis de un material inteligente (MI) para la remoción de parámetros orgánicos en el PW generado por ECP, permitiría a la compañía cumplir las metas de sostenibilidad planteadas para la reutilización del agua producida en sus operaciones, la reducción de captación de agua y diversificación de los métodos de tratamiento, dándole valor agregado al agua de las operaciones e impulsando el desarrollo tecnológico, el cual no sería de aplicación exclusiva a este sector industrial.

A lo largo de este documento se presenta la síntesis y evaluación del desempeño de un material inteligente para la remoción de contaminantes orgánicos en el PW. Para lo cual se realiza un recorrido por el estado del arte tanto de las aguas de producción, su tratamiento y disposición, como de los materiales inteligentes, su funcionalidad y aplicación. Posteriormente se presenta la estrategia de producción del MI, donde se podrá establecer la relación entre su capacidad adsorbente con sus propiedades fisicoquímicas adquiridas mediante las diferentes rutas de síntesis. Finalmente se estudia en escala laboratorio el impacto del régimen fluidodinámico y las condiciones de operación en el desempeño del material como agente adsorbente de contaminantes orgánicos de la matriz acuosa. Adicionalmente este trabajo contribuirá al estudio de los materiales inteligentes, su producción como membranas adsorbentes y la síntesis de aguas de producción sintéticas.





# **1. Capítulo 1: Antecedentes**

## **1.1 Agua de producción**

El petróleo y el gas han sido la principal fuente de energía e ingresos para muchos países desde hace más de 50 años, por lo que su explotación y transformación han sido reconocidas como una de las principales actividades industriales del siglo XXI. Estos recursos naturales tienen una alta demanda, bien sea para su uso como energético o como materia prima de la industria petroquímica en la que se utilizan para la producción de polímeros, asfaltos, resinas y otros productos de uso cotidiano. Químicamente el petróleo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados por átomos de carbono e hidrogeno) con una variada composición, cuyo origen se dio hace miles de años, gracias a la materia orgánica enterrada por rocas sedimentarias que la protegieron de la oxidación y descomposición.

El petróleo se puede encontrar como una mezcla de gases, líquidos, semisólidos y sólidos; como gas natural, petróleo crudo, bitúmenes y ceras, respectivamente (Riazi, 2005). Es importante mencionar que los reservorios geológicos de petróleo contienen también cantidades considerables de agua subterránea que se filtra por las cavidades porosas de las rocas junto con el petróleo. Esta mezcla parcialmente inmiscible es extraída de los pozos y posteriormente ingresada a diferentes etapas de transporte, tratamiento y separación. Como consecuencia, se obtienen corrientes de petróleo y gas que son dirigidas hacia procesos de refinación, y corrientes de agua residual. Esta última se denomina agua de producción (PW), y en su matriz cuenta con una serie de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos, dispersos y libres por lo que debe ser tratada con el fin de remover estos contaminantes y permitir su disposición como vertimiento en cuerpos de agua

superficiales, cumpliendo regulaciones ambientales con el fin de conservar los ecosistemas, o como fluido de reinyección en pozos inyectores, cumpliendo normas técnicas para preservar su integridad.

Cabe resaltar que la relación volumétrica entre crudo y agua varía según el yacimiento del cual fue extraído el fluido de producción, por ejemplo, en Colombia esta relación es en promedio de 1 a 15, es decir, por cada barril de crudo producido en el país, se extraen aproximadamente 15 barriles de agua. Debido a estas altas cantidades de agua generadas durante los procesos de extracción, la industria colombiana del petróleo y gas es considerada como una de las ocho industrias con un uso e impacto más intensivo de los recursos hídricos, (Gutiérrez Rico, 2018). Como se puede apreciar en la Figura 1 el PW, después de ser separado del petróleo crudo y antes de ser sometido a tratamiento, es un agua con alta turbidez y salinidad debido a los compuestos que se encuentran dentro de la matriz de esta bien sea disueltos, dispersos o libres, los cuales migran desde el crudo y las rocas de yacimiento, como se mencionará más adelante.



Figura 1. Muestras de PW de campos productores de crudo (izquierda) y de campos productores de gas (derecha) (Dardor, y otros, 2021)

Como consecuencia de la profundidad, la geoquímica de la formación, la biogénesis de las fases del petróleo en el yacimiento, los productos químicos agregados para el proceso de extracción y las condiciones de operación del pozo, el PW contiene diferentes compuestos químicos que se encuentran como

sustancias libres, disueltas o dispersas, entre estos se puede mencionar: hidrocarburos, materia orgánica, fenoles, metales, cianuros, sulfuros, cloruros, entre otros (Faraji, Cuccarese, Masi, Mancini, & Caniani, 2021) que se clasifican en la Tabla 1 según su naturaleza fisicoquímica. Adicionalmente, debido a la interacción del crudo y el agua en el subsuelo, la presencia de microorganismos adquiere gran importancia en algunos procesos biológicos que suceden dentro de la fase acuosa. Estas sustancias presentes en el PW tienen la capacidad de generar una afectación ambiental para los ecosistemas de la superficie de la tierra y para la salud de los seres vivos, así como la integridad de la infraestructura de los procesos, por lo que se catalogan como sustancias contaminantes. Por este motivo, luego de la extracción del fluido de producción, el PW debe ser separada de la fase oleosa y tratada a niveles de calidad necesarios para poder ser finalmente dispuesta.

Tabla 1. Compuestos presentes en el PW (Faraji, Cuccarese, Masi, Mancini, & Caniani, 2021)

Aniones inorgánicos	Compuestos orgánicos	Ácidos orgánicos	Hidrocarburos de petróleo	Metales (cationes)	Radioisótopos
Cloruros	Ácidos orgánicos	Ácido fórmico	Benceno	Arsénico	<sup>224</sup> Ra
			Tolueno	Bario	
Sulfatos	Hidrocarburos totales	Ácido acético	Etilbenceno	Cadmio	<sup>226</sup> Ra
			Xileno	Cromo	
Bromuros	BTEX	Ácido propanóico	Naftaleno	Cobre	<sup>228</sup> Ra
			Acenaftileno	Hierro	
Bicarbonatos	PAH	Ácido butanóico	Bifenilo	Plomo	<sup>228</sup> U
			Fluoreno	Manganeso	
Yoduros	Cetonas	Ácido pentanóico	Acenaftileno	Mercurio	<sup>232</sup> Th
			Fluoreno	Molibdeno	
Carbonatos	Fenoles	Ácido hexanóico	Antraceno	Níquel	<sup>210</sup> Pb
			Fenantreno	Vanadio	
Carbonatos	Fenoles	Ácido oxálico	Fenantreno	Zinc	<sup>210</sup> Po
			Fenantreno	Magnesio	
Carbonatos	Fenoles	Ácido malónico	Fenantreno	Estroncio	<sup>210</sup> Pb
			Fenantreno	Sodio	
Carbonatos	Fenoles	Ácido malónico	Fenantreno	Calcio	<sup>210</sup> Po
			Fenantreno	Potasio	
Carbonatos	Fenoles	Ácido malónico	Fenantreno	Boro	<sup>210</sup> Po
			Fenantreno	Boro	

En la Tabla 1, se pueden apreciar los diferentes tipos de contaminantes que se encuentran en la PW, es importante resaltar que no todos están siempre presentes y que su concentración varía con base en el tipo de crudo, de pozo y de reservorio del cual es extraída el agua, no obstante, es importante mencionar que la mayoría de estos contaminantes son perjudiciales para los ecosistemas. El tratamiento y disposición del PW es intrínseco a la producción de crudo, por lo que es necesario y obligatorio la remoción de estos contaminantes para poder darle una correcta disposición al agua y así mantener la producción petrolífera.

Actualmente la producción global de PW es aproximadamente de 250 millones de barriles de agua por día (MBWPD). Sin embargo, se espera que esta producción aumente debido a la creciente demanda del petróleo y al crecimiento de la producción global, alcanzando valores estimados en 600 MBWPD para el 2030 (Tamunokuro, Ramirez-Canon, Molinari, & Angelis-Dimakis, 2020). A continuación, se presenta las tendencias globales de aumento de producción de PW por regiones productoras de petróleo.

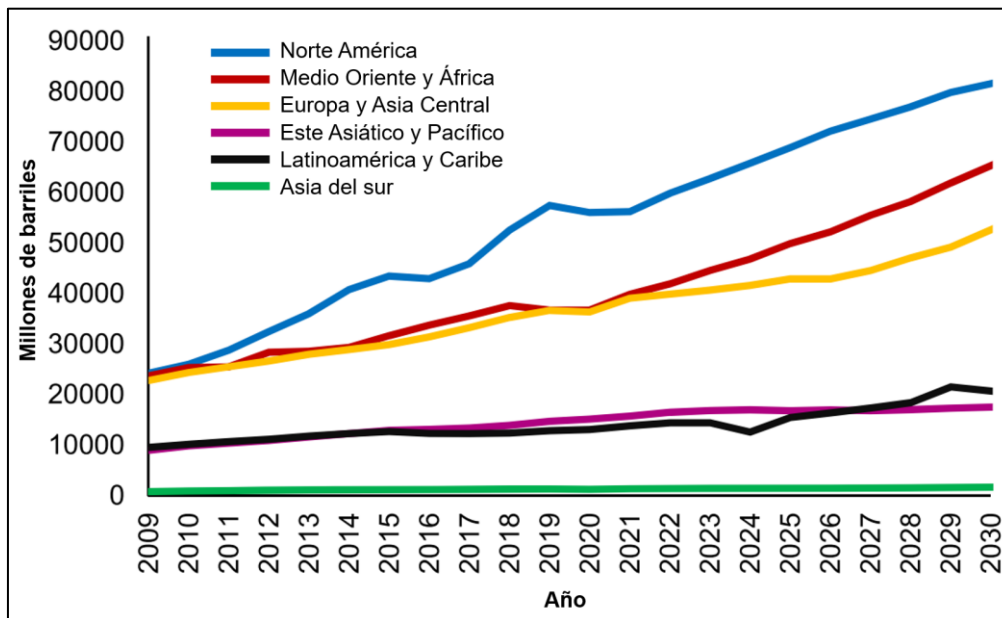


Figura 2. Tendencias de incremento en la producción de PW en el tiempo, por regiones de producción petrolera (Adaptado de (Tamunokuro, Ramirez-Canon, Molinari, & Angelis-Dimakis, 2020))

En Colombia, se producen cerca de 7 MBWPD, volumen que aumentará con el paso del tiempo consecuencia de un aumento de producción de crudo, de la conificación de los reservorios y como resultado del recobro secundario por inyección de agua, ya que a medida que se extrae el petróleo, se crea un espacio vacío en la capa del reservorio, haciendo que el agua circundante se desplace hacia ese espacio, aumentando la producción de agua, por lo que asegurar su tratamiento y disposición es un reto que se debe asumir para asegurar la producción de petróleo del país. El volumen de PW producido actualmente es equivalente a la necesidad hídrica diaria de una ciudad de 10 millones de habitantes, como Bogotá.

### **1.1.1 Contaminantes del Agua de Producción (PW)**

El PW contiene dentro de su matriz una mezcla de contaminantes insolubles suspendidos, y compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos, tal como se describió en la Tabla 1. La composición de estos contaminantes varía en función de diversos factores, como las características geológicas del yacimiento, la región de producción, del tipo de hidrocarburos que componen el crudo, de la formación donde se extrae y de otros factores, como, por ejemplo, las técnicas de extracción empleadas y el historial de inyección de agua (Tamunokuro, Ramirez-Canon, Molinari, & Angelis-Dimakis, 2020). Es importante señalar que la reinyección de agua de producción en las formaciones, empleada como estrategia de recobro secundario, no solo aumenta el contenido de agua en el reservorio, sino que arrastra consigo contaminantes que pudo haber adquirido en la superficie y en el trayecto poroso del reservorio.

A lo largo de esta sección, se llevará a cabo un análisis detallado de los contaminantes específicos presentes en el PW, así como su naturaleza y el impacto que ejercen sobre los ecosistemas circundantes.

### **1.1.1.1 Hidrocarburos totales del petróleo (TPH)**

Los hidrocarburos provenientes del petróleo son el mayor contaminante del agua de producción, ya que representan los residuos aceitosos que permanecen remanentes debido al contacto entre la fase oleosa y la fase acuosa a lo largo de los procesos de producción, transporte y tratamiento del petróleo. Este tipo de contaminantes tienen su origen en el yacimiento de los hidrocarburos en sí o resultar de la interacción de los fluidos de producción con las formaciones rocosas suprayacentes.

La gravedad de este tipo de contaminantes radica en su capacidad para generar problemas ecosistémicos en los cuerpos de agua donde sea descargado, por ejemplo: inhibir el crecimiento de algas, destruir las plantas acuáticas y reducir el nivel de oxígeno, afectando la vida en el agua. Asimismo, su presencia en el PW utilizada en los pozos inyectores puede ocasionar la obstrucción las gargantas porales del yacimiento donde se está llevando a cabo la inyección del agua, lo que compromete la integridad del yacimiento, disminuyendo la inyectividad del pozo y por consiguiente los volúmenes que se pueden disponer allí.

Debido a estas razones los hidrocarburos totales del petróleo (TPH) presentes en el agua, es un parámetro constantemente medido y regulado tanto por las autoridades ambientales como por las compañías productoras. Normalmente su medición se realiza a través de la cuantificación de grasas y aceites (G&A), partiendo de la premisa de que todas las grasas y aceites presentes en el PW provienen de los hidrocarburos.

Es importante resaltar que la fase oleosa del fluido de producción incluye hidrocarburos como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (conocidos como BTEX), naftaleno, fenantreno, hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) y algunos fenoles. La composición de estos compuestos aceitosos en el PW depende de los siguientes factores:

- Composición del crudo extraído
- pH, salinidad, sólidos suspendidos totales (SST), temperatura y presión
- Relación agua – crudo
- Tipo y cantidad de compuestos químicos usados en la estimulación y estabilización de la extracción de petróleo

A pesar de que la gran mayoría de los hidrocarburos no son solubles en agua, cuando estas dos fases entran en contacto, pueden surgir diferentes fenómenos, como la dispersión en forma de emulsión, la separación libre de dos fases o la dilución de los componentes (Ekins, Vanner, & Firebrace, 2007).

En cuanto a la fase oleosa dispersa, esta incluye los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y alquiflenoles pesados con más de seis carbonos en su estructura, que al estar dispersos se presentan como pequeñas gotas de aceite que se encuentran suspendidas en el agua de producción y son fácilmente detectables en comparación con la fase disuelta (Faksness, Grinir, & Daling, 2004).

La fase libre comprende los hidrocarburos más pesados, que se separan rápidamente debido a las diferencias de densidad y se desplazan hacia la parte superior del líquido. La velocidad de separación depende de la cantidad de fase libre oleosa presente y de la tensión superficial entre el agua y el crudo.

Por último, cuando se menciona la fase aceitosa soluble, se hace referencia a los compuestos presentes en el petróleo que pueden disolverse realmente en agua. Ejemplos de estos son los compuestos BTEX, fenoles, ácidos carboxílicos y compuestos de bajo peso molecular. Estos compuestos polares, debido a su reducido número de átomos de carbono, pueden disolverse completamente en la fase acuosa. Cabe destacar que las condiciones de operación, como el pH, la temperatura y la presión tanto en el pozo del reservorio como en el proceso de extracción, pueden aumentar la solubilidad de estos compuestos.

Como se mencionó anteriormente, la medición de grasas y aceites (G&A) atrae la atención en los campos de producción tanto en tierra firme (*onshore*) como a mar

abierto (*offshore*). Asimismo, es uno de los parámetros clave para los entes de control legislativos y ambientales, ya que con base en este parámetro se establecen los límites aceptables de los efluentes de agua de la industria del petróleo que son descargados en cuerpos de agua superficiales, con el fin para preservar la salud de los organismos acuáticos y seguridad del medio ambiente. En la Tabla 2 se presentan los valores límites de concentración de G&A en el vertimiento en diferentes países.

Tabla 2. Límites por país para el parámetro de Grasas y Aceites en el vertimiento de aguas para la industria del petróleo y gas

País	Límite aceptable en muestra compuesta diaria (mg/L)
Colombia	15,0
Brasil	20,0
Noruega	20,0
Rusia	40,0
Reino Unido	40,0
Estados Unidos	42,0
Australia	50,0
Canadá	60,0
Nigeria	72,0
Iraq	100,0
Libia	100,0
Grecia	100,0

Como se puede observar en la Tabla 2, Colombia cuenta con una regulación estricta en cuanto a la concentración de G&A, esto debido a que es una de las regulaciones más recientes y la mayoría de los países basan sus restricciones en las tecnologías de tratamiento costo-efectivas existentes en el momento de su emisión.

### 1.1.1.2 Compuestos orgánicos disueltos

Como se presentó en la Tabla 1, existen ciertos componentes contaminantes derivados del petróleo, de carácter orgánico, y que son solubles en la matriz acuosa debido a su estructura química y las condiciones del agua. Dentro de estos



componentes se encuentran fenol, benceno, xileno, tolueno y etilbenceno. Este tipo de compuestos han sido clasificado por los organismos de control mundial de salud y medio ambiente como compuestos químicos altamente nocivos y de prioridad para su control (World Health Organization, 2019). De este modo su seguimiento y control son necesarios para el vertimiento de volúmenes de PW en cuerpos de agua.

En la Tabla 3 se puede observar cómo los valores para un mismo contaminante varían significativamente de un reservorio a otro. Es por esta razón que es importante caracterizarlos y cuantificarlos con el fin de que cada compañía proponga estrategias para su remoción y control según sea el escenario. Tomando como ejemplo los fenoles, se trata de compuestos orgánicos de bajo peso molecular que provienen de los procesos de producción y estimulación de hidrocarburos. Dado que son contaminantes disueltos en el PW su remoción supone un reto tecnológico considerable en comparación con los contaminantes que se encuentran dispersos o libres en la matriz del agua.

Tabla 3. Máximo valor de concentración de contaminantes orgánicos disueltos en el PW de algunos campos de producción petroleros del mundo (Adaptado de (Lee & Neff, 2011))

		Concentración de compuesto (mg/L)				
		Benceno	Xileno	Etilbenceno	Tolueno	Fenol
Lugar de producción	Golfo de México	2,80	0,72	0,11	1,70	0,723
	Malay Basin, Malasya	21,0	24,0	22,0	24,0	0,07
	Placa continental, Noruega	4,0	Sin datos	2,30	2,77	5,10
	Región Delta, Nigeria	2,98	2,10	1,50	2,60	7,90
	Samarang, Indonesia	3,64	0,48	0,056	0,80	0,20
	Sergipe, Brasil	1,397	0,096	0,148	1,263	2,1

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) y otros entes regulatorios han clasificado a este tipo de contaminantes dentro de la categoría de preocupación prioritaria debido a su alta toxicidad, incluso en bajas concentraciones. Esto se debe a que su capacidad de bioacumulación y la exposición prolongada están vinculadas a enfermedades en los seres humanos, como el cáncer, anomalías reproductivas, disrupciones endocrinas y más (Lee & Neff, 2011).

Es importante mencionar que los compuestos fenólicos poseen uno o varios grupos hidroxilo unidos a uno o más anillos aromáticos. También, debido a la interacción con otros compuestos químicos, es común encontrar el fenol en formas como clorofenoles, aminofenoles, metilfenoles y nitrofenoles, los cuales también poseen características tóxicas. Además, pueden presentarse alquilfenoles con cadenas carbonadas de más de seis carbonos, cuya concentración está estrechamente relacionada con la cantidad de gotas de aceite dispersas en la fase acuosa, esto quiere decir que la remoción de los hidrocarburos presentes en el PW contribuye también a la eliminación de compuestos fenólicos.

### **1.1.1.3 Compuestos inorgánicos disueltos**

Al igual que existen contaminantes de naturaleza orgánica en el agua de producción (PW), también se presentan algunos de carácter inorgánico, como cationes y aniones derivados de sales solubles en el agua, por ejemplo, cloruros de sodio y calcio, así como sulfatos y carbonatos de bario, calcio, magnesio, sodio y potasio, las cuales se originan de las formaciones minerales de los yacimientos de crudo. Estos compuestos, debido a su naturaleza, influyen en otros parámetros de calidad del PW, tales como la salinidad, la conductividad y la posibilidad de precipitaciones.

Además, es importante destacar la presencia de iones de metales pesados como mercurio, plomo, cadmio, cromo, zinc y níquel. Estos metales se caracterizan por ser peligrosos para la salud y el medio ambiente, debido a su capacidad de

bioacumulación en los organismos vivos. Los contaminantes inorgánicos también se distinguen por su impacto en la integridad de las estructuras de proceso como tuberías y equipos, ya que son precursores de corrosión y precipitación (*scaling*) (Jiménez, 2017).

#### **1.1.1.4 Sólidos suspendidos**

Existen diversas fuentes de sólidos presentes en la matriz del agua de producción (PW), los cuales pueden ser de origen natural o artificial, que se presentan en estado suspendido dentro de la matriz acuosa. En su mayoría, estos sólidos se generan durante el proceso de extracción de crudo. Entre los naturales se encuentran las arenas, arcillas, limos y otros sedimentos propios de la formación, así como microorganismos como plancton y algas. Por otro lado, los sólidos artificiales son aquellos asociados al completamiento del pozo, como cementos y lodos, así como a la estimulación y control de la corrosión en pozos productores (Stewart & Arnold, 2011).

La cantidad de sólidos depende de la antigüedad y la naturaleza de la formación del campo productor. Si se trata de campo antiguo, habrá pasado por varios procesos de mejora y búsqueda de sostenibilidad de la producción, lo que puede llevar a la presencia de agentes químicos que posteriormente se manifiestan como sólidos suspendidos en el PW. Esto también ocurre en función del tipo de pozo, ya que, si la formación no está consolidada, la presencia de sólidos asociados a la arena y otros materiales de reservorio aumentará.

Los sólidos suspendidos constituyen un parámetro esencial para el control y seguimiento, ya que una alta carga de sólidos no solo podría comprometer la integridad de la tubería y del punto de descarga, sino que también puede impactar negativamente los cuerpos de agua superficiales al aumentar la turbidez y la introducción de sólidos contaminantes que no sean compatibles con el ambiente acuático en el cual se realiza la descarga.

### **1.1.1.5 Gases disueltos**

Debido al contacto entre las fases en el reservorio, así como a las condiciones de presión y temperatura, es común encontrar gases disueltos en el agua de producción (PW). En su mayoría, estos gases pueden ser derivados de la biogénesis del petróleo como metano, etano, propano, butano y dióxido de carbono. Sin embargo, también es frecuente hallar gases tóxicos y corrosivos, como el sulfuro de hidrógeno (Stewart & Arnold, 2011). La separación y control de los gases disueltos suponen soluciones que van desde equipos de separación bifásica hasta controles microbiológicos, como el uso de biocidas para la eliminación de bacterias sulfato reductoras que se encargan de la síntesis del sulfuro de hidrogeno.

En las condiciones termodinámicas del reservorio, es común que la fase acuosa esté saturada de estos gases. No obstante, a medida que el fluido asciende hacia la superficie y la presión disminuye, los gases tienden a separarse de esta fase y se pueden aislar con facilidad en las instalaciones de superficie, que se presentarán en etapas posteriores.

Habiendo identificado los tipos de contaminantes presentes en el agua de producción, en la siguiente sección se tratarán los mecanismos de tratamiento para la separación y eliminación de estos contaminantes. El objetivo es cumplir con los estándares de calidad requeridos para los distintos destinos finales de estos grandes volúmenes de agua, ya sea la reinyección en el reservorio o el vertimiento en cuerpos de agua naturales.

### **1.1.2 Sistemas de tratamiento de aguas de producción**

Los sistemas de tratamiento de aguas de producción son instalaciones operativas que se encargan de centralizar los fluidos provenientes del subsuelo, separar las fases de gas, crudo y agua, y luego almacenar y distribuir estos productos hacia los diversos destinos correspondientes a la explotación de hidrocarburos.

Como se puede observar en la Figura 3, en el reservorio coexisten las tres fases del petróleo en un equilibrio termodinámico, determinado por las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran el gas, el crudo y el agua almacenados en el subsuelo. Estas condiciones pueden superar los 6.000 psi (más de 400 atm) y los 500°F (casi 250°C) (Huerta Quiñones, 2015). Esta mezcla en equilibrio se extrae mediante métodos de perforación del suelo y completamiento con tuberías, lo que resulta en la creación de pozos de producción petrolera. Estos pozos se encargan de conducir el fluido de producción hacia la superficie. La fuerza motriz que permite el desplazamiento de este fluido es la diferencia de presiones, que puede ser natural, asociada a los pozos de producción jóvenes con altas presiones en el reservorio, o artificial, impuesta mediante dispositivos de bombeo, correspondiente a los pozos maduros.

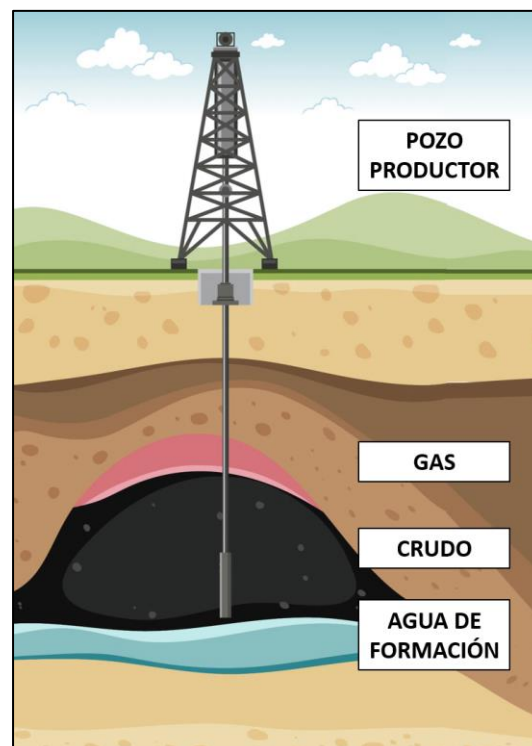


Figura 3. Diagrama de reservorio convencional de petróleo

En la superficie, los fluidos extraídos a través de los pozos de producción petrolíferos son centralizados en colectores de tuberías o *manifolds*, encargados de reunir la producción de diversos pozos y canalizarla hacia las estaciones de

tratamiento. En estas instalaciones, los fluidos de producción son sometidos en primera instancia a procesos de extracción de gas, en caso de ser pertinente, ya que, en algunos campos de producción, los reservorios carecen de producción de gas, especialmente los campos maduros donde el gas fue extraído en su mayoría en los años iniciales de operación. A continuación, la fase líquida es dirigida hacia tanques de lavado, donde la mezcla de agua y crudo es sometida a prolongados tiempos de residencia. Esto se realiza con el propósito de llevar a cabo una separación de fases basada en las diferencias de densidad. En la medida en que el crudo es más pesado, es decir, su densidad es mayor y similar a la del agua, es necesario implementar intervalos de tiempo más extensos en estos tanques, asimismo, es posible emplear la adición de reactivos químicos o la dilución con crudos de menor peso para potenciar el proceso de separación.

La corriente de agua segregada es dirigida desde la parte inferior de los tanques de lavado hacia los sistemas de tratamiento de agua de producción (STAP). Estos sistemas están diseñados con el propósito específico de separar los contaminantes que persisten en la matriz del agua tras el período en que la fase oleosa y la fase acuosa estuvieron en contacto, contaminantes que fueron descritos en la sección anterior. En otras palabras, la disposición de los equipos comprendidos en el STAP es directamente influenciada por la concentración de estos contaminantes. Múltiples tecnologías y métodos de separación son abordados en el marco de los STAPs, los cuales pueden ser categorizados en tratamientos primarios, secundarios y terciarios, y serán descritos en las siguientes secciones.

### **1.1.2.1 Tratamiento primario**

Los tratamientos primarios constituyen la fase inicial de separación de los contaminantes en el agua, y en esta etapa se encuentran las concentraciones más significativas de los mismos. Dado que este es el primer paso en el proceso de tratamiento, su objetivo es eliminar, mediante procesos físicos de separación, las gotas de aceite y los sólidos suspendidos de tamaños que oscilan entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ . Estas partículas se encuentran dispersas en el agua, pero no están disueltas en

ella. Se aprovecha la diferencia de densidad entre la fase acuosa y sus contaminantes para llevar a cabo esta separación. A continuación, se describen los principales equipos empleados en la ejecución del tratamiento primario.

#### **1.1.2.1.1 Separadores de placas corrugadas**

Este tipo de separadores dirigen el flujo de agua de producción a través de placas corrugadas con el propósito de lograr, mediante las diferencias de densidad, que los contaminantes con menor densidad que el agua asciendan hacia la parte superior del equipo. En este proceso, a lo largo de un recorrido tortuoso a lo largo de las placas, los contaminantes coalescen en gotas de mayor tamaño. El propósito fundamental de las placas corrugadas es permitir que las gotas contaminantes puedan coalescer hasta alcanzar tamaños de gota superiores a 40  $\mu\text{m}$ . Simultáneamente, los sólidos se sedimentan y se depositan en la parte inferior del equipo. El efluente resultante de los separadores de placas corrugadas posee una concentración de grasas y aceites inferior a los 100 ppm.

#### **1.1.2.1.2 Hidrociclones**

Los hidrociclones son dispositivos que no cuentan con componentes móviles, que emplean la presión inherente al flujo del fluido de producción para generar una fuerza centrífuga que intensifica la separación, basándose en las diferencias de densidad de los contaminantes dispersos en la matriz del PW. Estos equipos consisten en un cuerpo cónico, por el cual fluye el fluido, conectado a una cámara cilíndrica de longitud variable, ajustada en función del grado de separación deseado. En el caso de separación de aceite o *deoilng*, la fase liviana de los hidrociclones corresponde a la fase oleosa, mientras que la fase pesada comprende el agua y los sólidos. Por otro lado, cuando el objetivo es separar los sólidos o *desanding*, la fase liviana incluye el agua y el aceite, mientras que la fase pesada consiste en los sólidos concentrados en una fracción mínima de agua. La configuración de la separación depende de la relación de presiones entre la corriente de entrada y las dos corrientes de salida del hidrociclón. Los hidrociclones permiten reducir la concentración de grasas y aceites desde 2000 ppm hasta valores de 100 ppm. Es relevante mencionar que estos equipos pueden operar en

serie, lo que mejora la eficiencia de remoción al emplear el efluente de una etapa de hidrociclones como entrada para una etapa subsiguiente.

#### **1.1.2.1.3 Floculación y coagulación**

La floculación y coagulación son dos procesos separados, comúnmente usados en serie, para sacar provecho de las fuerzas que estabilizan las partículas suspendidas en el agua. A modo de síntesis la coagulación es el proceso de neutralización de las cargas en las partículas, evitando que se repelan entre sí, mientras que el proceso de floculación permite que las partículas se unan aumentando su tamaño y facilitando su separación.

Los procesos de coagulación tienen como propósito la eliminación de sólidos suspendidos presentes en la matriz del agua de producción, a través de su agregación y coagulación mediante la adición de agentes coagulantes como sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfato férrico o polímeros. Estos agentes reducen el potencial zeta del sistema a un nivel que permite que las partículas coloidales en suspensión coalescan de manera efectiva (Abu Hassan, Ariffin, Pei Lin, & Zainon Noor, 2009).

Luego de la coagulación, se da el crecimiento de las partículas pequeñas y neutras y se forman partículas agregadas que adquieren tamaños que les permiten sedimentar en la parte inferior del agua y ser separadas con facilidad, proceso denominado floculación.

Si bien esta metodología es recomendable como alternativa para la remoción de sólidos suspendidos, es importante mencionar que su enfoque se centra en la eliminación de iones y materia inorgánica presentes en el agua. Por lo tanto, no constituye una solución completa como tratamiento primario.

#### **1.1.2.2 Tratamiento secundario**

El tratamiento secundario se orienta hacia la eliminación de la materia orgánica soluble y la remoción del 90% del aceite que no pudo ser separado durante el



tratamiento primario. El efluente resultante del tratamiento secundario ya alcanza una calidad adecuada para ciertas aplicaciones de gestión del agua de producción, como la inyección en pozos para su disposición. A continuación, se describen las principales tecnologías que forman parte del tratamiento secundario.

#### **1.1.2.2.1 Flotación**

La flotación emplea burbujas de gas como mecanismo de transporte y eliminación de partículas de sólidos y grasas. Esto se logra mediante la inyección de gas en la parte inferior de un tanque que contiene el agua de producción. Durante un periodo de tiempo específico, el gas circula por todo el tanque y genera burbujas de tamaño preciso, las cuales desplazan los contaminantes suspendidos en el agua hacia la parte superior de la matriz acuosa. Este tanque, conocido como tanque de flotación, facilita el desnatado de los contaminantes a través de su separación mecánica hacia un tanque lateral. La operación de este equipo se basa en la ley de Stokes, que establece que cuanto mayor sea el tamaño de la gota de aceite o el floculo de sólido a separar, mayor será su velocidad de ascenso (Saththasivam, Loganathan, & Sarp, 2016). Tradicionalmente, se ha empleado aire para generar burbujas, aunque también se han desarrollado tecnologías de micro burbujeo mediante nitrógeno puro, que permiten un ascenso más rápido de las burbujas y mejoran considerablemente las eficiencias de remoción. La tecnología de flotación logra separaciones desde 100 ppm de grasas y aceites (efluente de la separación primaria) hasta valores de 10 ppm.

#### **1.1.2.2.2 Adsorción**

El mecanismo de remoción basado en la adsorción se fundamenta en la afinidad entre el sólido adsorbente y las especies contaminantes presentes en el agua de producción, generalmente en forma disuelta. En este proceso, el fluido atraviesa un lecho filtrante sólido y el material adsorbente retiene, acumula y elimina selectivamente las sustancias objetivo con alta eficiencia y a costos reducidos. Un ejemplo de ello es el carbón activado, uno de los materiales adsorbentes más utilizados para mejorar la calidad del agua, el cual tiene la capacidad de retener metales pesados como el cadmio y compuestos orgánicos como el fenol,

alcanzando eficiencias de remoción superiores al 60% (Qu, Alvarez, & Li, 2013). Otro aspecto crucial en la adsorción es la regeneración del material adsorbente, tanto en términos de la metodología como en la recuperación de la capacidad de adsorción. Estos factores permiten la selección adecuada de un material para la remoción de contaminantes del agua de producción.

### **1.1.2.3 Tratamiento terciario**

El tratamiento terciario constituye un proceso enfocado en la refinación de las bajas concentraciones de contaminantes que no pudieron ser eliminados durante los tratamientos primario y secundario, en particular aquellos contaminantes diluidos como grasas, iones e hidrocarburos policíclicos solubles. Es importante resaltar que una de las principales fuerzas impulsoras para la eliminación de impurezas radica en la diferencia de concentración del contaminante entre la fase a tratar (el agua de producción, PW) y el mecanismo de remoción. Por lo tanto, la fuerza impulsora es más pronunciada en las etapas primaria y secundaria debido a las altas concentraciones de contaminantes. Sin embargo, en esta etapa del proceso, la concentración de estas impurezas es tan reducida (inferior a 10 ppm) que su eliminación se dificulta considerablemente. Por esta razón, el tratamiento terciario involucra tecnologías más sólidas, tales como el intercambio iónico, microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa, entre otras.

#### **1.1.2.3.1 Intercambio iónico**

El intercambio iónico corresponde a un mecanismo químico en el cual los iones contaminantes presentes en el PW son intercambiados por iones que están retenidos dentro de los grupos funcionales contenidos en una matriz sólida, denominada resina de intercambio iónico, normalmente un polímero que resiste la operación de remoción, estos nuevos iones que ingresan al agua no son nocivos para el medio ambiente. La migración de cationes o aniones depende de la afinidad de las especies iónicas retenidas en la resina por su intercambio con los iones presentes en el agua (Cobzaru & Inglezakis, 2015). Uno de los principales iones en las resinas de intercambio iónico es el ion hidronio, que puede ser intercambiado

por cationes como el sodio, calcio y magnesio. Sin embargo, es importante considerar que al liberar el ion hidronio en el agua, esto aumenta el pH del agua, por lo que se deben implementar estrategias de neutralización. Los procesos de regeneración de las resinas de intercambio iónico se llevan a cabo mediante el contacto con soluciones altamente concentradas en el ion original, con el propósito de eliminar los iones contaminantes retenidos del PW y recargar nuevamente la resina con iones que luego serán intercambiados con los contaminantes. Esta metodología se utiliza comúnmente en estrategias de desmineralización y clarificación del agua.

#### **1.1.2.3.2 Microfiltración**

La microfiltración, como su nombre indica, es una metodología de filtración que emplea membranas con poros de tamaño entre 10 y 0,1  $\mu\text{m}$ , diseñada para remover partículas como arena, arcillas y grasas. Las membranas utilizadas en este proceso son materiales porosos semipermeables, y la separación se logra mediante una presión diferencial aplicada a través de la membrana, que hace uso de las diferentes dimensiones de los contaminantes. En la literatura se ha documentado la reducción de concentraciones a menos de 8 ppm para grasas y aceites, así como a menos de 3 ppm para sólidos suspendidos totales (SST) (Wang, y otros, 2011).

#### **1.1.2.3.3 Ultrafiltración**

La ultrafiltración, al igual que la microfiltración, emplea membranas porosas semipermeables con poros de tamaño entre 0,1 y 0,01  $\mu\text{m}$ . Esta técnica está diseñada para la remoción específica y rigurosa de contaminantes de este tamaño o mayores. Dado que los poros son más pequeños y el agua debe atravesarlos, se requieren presiones más elevadas. La literatura reporta reducciones superiores al 70% en las concentraciones de grasas y aceites, así como más del 99% en turbidez (Salahi, Noshadi, Badrnezhad, & Kanjilal, 2013). Además, se ha comprobado la reducción de metales como cobre y zinc.

#### **1.1.2.3.4 Osmosis inversa**

La osmosis inversa constituye una sofisticada técnica que aprovecha una membrana parcialmente permeable similar a la empleada en los procesos de Microfiltración y Ultrafiltración, pero con poros de dimensión extremadamente reducida, en el rango de 0,001 a 0,0001  $\mu\text{m}$ . Esta particularidad impone exigencias significativas en términos de presión aplicada, lo que justifica su implementación como la última fase del tratamiento, así como las exigencias de calidad del agua de entrada al proceso, ya que exigen procesos de micro y ultrafiltración previa. La osmosis inversa surge como una destacada alternativa para el refinamiento de pequeñas partículas contaminantes, la turbidez, los contaminantes iónicos, la desalinización y otros solutos disueltos que subsisten en el agua.

En la actualidad, los procedimientos de microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa se encuentran entre las estrategias más eficaces para lograr el pulimento del agua (Tamunokuro, Ramirez-Canon, Molinari, & Angelis-Dimakis, 2020). Estas tecnologías han demostrado su capacidad para afrontar los desafíos persistentes en la purificación del PW, ya que abordan incluso las concentraciones más pequeñas de contaminantes que se no pueden ser removidos durante los otros métodos convencionales de tratamiento. La osmosis inversa, en particular, se consolida como una poderosa herramienta para la remoción precisa y selectiva de los contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos, no obstante, afronta un reto importante asociado a las corrientes de rechazo generadas, ya que su disposición y tratamiento representan un desafío adicional y corresponden hasta al 30% del volumen tratado.

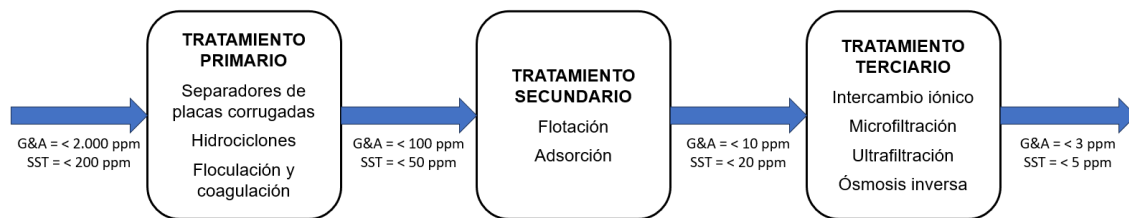


Figura 4. Resumen de las tecnologías correspondientes a cada una de las etapas del tratamiento de las aguas de producción (PW), con la concentración promedio de los parámetros de grasas y aceites (G&A) y sólidos suspendidos totales (SST) de entrada y salida a cada etapa

Una vez identificadas las tecnologías fundamentales para el tratamiento del agua de producción, como se observa en la Figura 4, sus fases y los contaminantes que son su objetivo, en la subsiguiente sección se examinará el panorama colombiano en relación con el tratamiento y gestión del agua de producción en los campos petroleros nacionales. Este análisis abarcará además la revisión de la normativa que regula los vertimientos de agua de producción en cuerpos de agua.

### 1.1.3 Contexto nacional

En Colombia la mayoría de los Sistemas de Tratamiento de Agua de Producción (STAP) obedecen a una configuración de tratamiento del efluente de los tanques de lavado con trenes de procesamiento compuestos por separadores de placas corrugadas, celdas de flotación y unidades de filtración, que normalmente usan cascarilla de nuez como lecho filtrante. Este enfoque tiene como finalidad cumplir con los requisitos necesarios para la disposición adecuada de los considerables volúmenes de agua, ya sea mediante su reintroducción en los yacimientos o su vertimiento en cuerpos de agua superficiales.

En cuanto a la calidad del agua destinada a la inyección, se exige que contenga valores inferiores a 5,00 mg/L tanto en materia de grasas y aceites (G&A) como en sólidos suspendidos totales (SST), con el propósito de asegurar la integridad tanto de los equipos de inyección como de los pozos destinados a tal fin, preservando la inyectividad y asegurando la disposición de volúmenes constantes de PW tratada.

Otra modalidad de disposición de los efluentes es su vertimiento en cuerpos de agua superficiales. Para ello, existen diversas regulaciones que buscan salvaguardar los recursos hidrológicos mediante la adopción de prácticas sostenibles en el uso del agua y en la promoción de su ciclo de uso eficiente. Estas medidas involucran la formulación de normativas basadas en los parámetros físicos y químicos de los desechos líquidos generados por diversos sectores industriales. El propósito de tales regulaciones es mantener la salud de los recursos hídricos y el equilibrio ecológico de los ecosistemas. Un ejemplo de ello es la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible que se encarga de establecer los parámetros de calidad de los residuos de agua industrial que se vierten a los cuerpos superficiales de agua y alcantarillado en el territorio nacional.

Los valores límite de los parámetros fisicoquímicos, reflejados en la Tabla 4, corresponden a las pautas reguladoras para las aguas residuales del sector de la explotación de hidrocarburos. Estos valores limitantes son establecidos con el propósito de permitir que las aguas de producción tratadas puedan ser descargadas en cuerpos de agua superficiales sin incurrir en ningún impacto negativo para el medio ambiente. No obstante, otros indicadores tales como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), los compuestos benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), así como los compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX), entre otros, deben ser cuantificados y reportados. Actualmente, la compañía ECP descarga aproximadamente un 15% del agua de producción tratada como parte de sus operaciones, tras haber pasado por procesos de recolección y tratamiento en diversos sistemas de tratamiento de agua de producción (STAP). Este enfoque tiene como objetivo cumplir con los preceptos normativos ambientales consagrados en la Resolución 0631 de 2015.

Tabla 4. Parámetros del agua de vertimiento para el sector de hidrocarburos regulados por la Resolución 0631 de 2015

Parámetro	Unidades	Valor máx. para producción (upstream)
pH	pH	6,00 a 9,00
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg/L O <sub>2</sub>	180,00
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L O <sub>2</sub>	60,00
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/L	50,00
Sólidos sedimentables (SSED)	mg/L	1,00
Grasas y aceites (G&A)	mg/L	15,00
Fenoles	mg/L	0,20
Hidrocarburos totales (HTP)	mg/L	10,00
Nitrógeno total (N)	mg/L	10,00
Cianuro total (CN <sup>-</sup> )	mg/L	1,00
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	1200,00
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/L	300,00
Sulfuros (S <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	1,00
Arsénico (As)	mg/L	0,10
Cadmio (Cd)	mg/L	0,10
Cinc (Zn)	mg/L	3,00
Cobre (Cu)	mg/L	1,00
Cromo (Cr)	mg/L	0,50
Hierro (Fe)	mg/L	3,00
Mercurio (Hg)	mg/L	0,01
Níquel (Ni)	mg/L	0,50
Plomo (Pb)	mg/L	0,20
Selenio (Se)	mg/L	0,20
Vanadio (V)	mg/L	1,00

Debido al elevado potencial contaminante del agua de producción (PW) y los considerables volúmenes que se anticipa serán generados (Figura 2), el reúso o la reutilización de este efluente presenta un desafío tecnológico significativo para un manejo adecuado y la eliminación de las especies químicas esenciales. Estas acciones permitirían incorporar estas corrientes de PW en procesos internos de la industria de petróleo y gas (reutilización) o en aplicaciones en industrias externas

a esta (reúso). En el evento de que el agua de producción tratada alcance los estándares de calidad prescritos, es viable aprovechar estos volúmenes de agua en diversos contextos, como el recobro secundario, el riego agroindustrial, el abrevadero de ganado, el almacenamiento en acuíferos, entre otros (Jiménez, 2017). Estas aplicaciones, así como cualquier otra que pueda surgir en el futuro en función de las necesidades y tecnologías desarrolladas, facilitarán la consecución de los objetivos de economía circular y reducción de captación y vertimiento que actualmente se postulan como metas cruciales para las principales empresas del sector minero energético. Este es el caso concreto de ECP, con miras a su estrategia corporativa para el año 2045.

Siguiendo esta necesidad y en línea con el CONPES 3934 de 2018, que fomenta la consideración del agua residual tratada como un recurso estratégico para impulsar la economía, se han establecido regulaciones con el propósito de cumplir esta aspiración. Tal es el caso de la Resolución 1207 de 2014 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, así como su revisión más reciente, la Resolución 1256 de 2021. Estos documentos prescriben los parámetros para el reúso del agua residual (AR) tratada en el sector agroindustrial, abarcando a todos los cultivos destinados no al consumo directo humano ni animal. Ejemplos de ello incluyen cultivos de frutos de los cuales se extraen aceites, como es el caso emblemático de la palma de aceite, y cultivos dendroenergéticos, por ejemplo, el eucalipto. Dentro de esta resolución, se destaca un límite máximo admisible de 1,50 mg/L para fenoles, 1,00 mg/L para hidrocarburos totales y un riguroso control microbiológico.

Con el propósito de lograr una mejora significativa en la calidad del agua de producción (PW) tratada y efluente de los STAP, se plantea la modificación de la tecnología de filtración terciaria existente a través de la dotación de características inteligentes en los materiales o bien la implementación de una etapa de tratamiento cuaternario que permita mejorar la calidad del efluente proveniente de los sistemas de tratamiento, desde los niveles presentados en la Tabla 4, hasta alcanzar los



estándares requeridos para su reúso en el riego agroindustrial, con base en lo establecido por la Resolución 2156 de 2021. En este sentido, se enfocará en particular en la eliminación de los parámetros de grasas y aceites (G&A), reduciendo sus valores desde 10,0 a 3,0 ppm hasta niveles inferiores a 1,0 ppm.

Esta estrategia se fundamentará en la iniciativa de SosTECnibilidad, propuesta por el grupo empresarial Ecopetrol, la cual prioriza la ejecución de proyectos vinculados al manejo, tratamiento y aprovechamiento de las aguas de producción dotándolas de un valor agregado. Este avance se llevará a cabo a través del desarrollo de un material innovador capaz de remover los contaminantes orgánicos mediante un proceso de filtración-adsorción, prescindiendo de la adición de agentes químicos. Este enfoque se basa en la adaptación inteligente de este material, representando una contribución significativa hacia la eficiencia y sostenibilidad del proceso de tratamiento del agua de producción.

Es importante resaltar que la regeneración de su capacidad adsorbente no requerirá la incorporación de solventes, gracias a la modificación de sus características fisicoquímicas de olefilicidad y olefobicidad, que responderán a variaciones en las condiciones ambientales: material inteligente, concepto que será profundizado en la sección posterior.

## **1.2 Material inteligente**

Los materiales inteligentes (MI) constituyen una categoría de materiales con la capacidad de detectar, responder y adaptarse de manera predecible y controlable a su entorno. Esto se logra mediante la variación de sus propiedades fisicoquímicas en respuesta a estímulos específicos, lo que resulta en cambios macroscópicos en su apariencia o comportamiento, confiriéndoles una versatilidad funcional. La creciente popularidad de estos materiales se fundamenta en sus propiedades singulares y las aplicaciones potenciales que ofrecen en diversas áreas como la ingeniería, la medicina y la electrónica.

La distinción primordial de los MI respecto a los materiales convencionales radica en su capacidad de ser sensibles, activos y reactivos frente a estímulos inducidos por condiciones ambientales. Dichos estímulos pueden abarcar factores como temperatura, presión, humedad, pH, campos electromagnéticos y sustancias químicas, entre otros. Comúnmente, estos materiales se componen de matrices poliméricas, cerámicas o metálicas, enriquecidas con uno o varios componentes funcionales. Entre estos materiales se incluyen aleaciones con memoria de forma, materiales piezoeléctricos o materiales electrocromáticos. La singularidad inherente de los MI radica en su capacidad para transformar su respuesta según el estímulo ambiental al que se exponen. Este fenómeno permite su aplicación en contextos donde se requiere adaptabilidad y capacidad de autorregulación.

Los MI se asocian a los seres vivos por sus interacciones autónomas, las cuales también pueden ser controladas con el fin de mejorar la eficiencia y eficacia en el proceso en el cual serán instalados (Bengisu & Ferrara, 2018). Esta característica otorga una ventaja considerable en el diseño de soluciones que responden a las nuevas demandas del mercado, tal como se aborda en el presente documento, donde se busca la eliminación eficaz de los contaminantes orgánicos presentes en el PW usando un material que cambia de oleofobicidad frente a una estimulación externa. Es pertinente destacar que el desarrollo de estos materiales brinda una solución dinámica debido a su habilidad para adaptarse a los requerimientos del proceso, motivo por el cual los MI pueden vincularse con exigencias ambientales, energéticas, de sostenibilidad y salud humana.

Uno de los MI más conocidos es la aleación metálica con memoria de forma, una propiedad que, después de ser sometida a una deformación aparentemente plástica, le permite recobrar su forma original al ser sometida a un calentamiento. Esta propiedad se debe a que estas aleaciones metálicas experimentan una transformación de fase reversible entre una fase martensítica de baja temperatura y una fase austenítica de alta temperatura. Cuando la aleación se deforma a baja temperatura, permanece en la fase martensítica, o transformación sin difusión de los átomos que componen la aleación, de este modo cuando se aumenta la

temperatura, la aleación sufre una transformación de fase a la fase austenítica, provocando que los átomos se reordenen en su forma original y vuelva a su forma original.

El funcionamiento de este tipo de MI se presenta en la Figura 5, este mecanismo permite que este tipo de materiales cuenten con efecto de memoria de forma térmica y memoria de forma mecánica, las aplicaciones de estos dos tipos de memoria pueden generar movimiento o almacenar energía respectivamente. En la actualidad existen muchas aleaciones metálicas con memoria de forma inteligente, dentro de las que se encuentran principalmente aleaciones de níquel-titanio, cobre-zinc-aluminio, níquel-titanio-cobre, níquel-titanio-niobio y hierro-manganeso-silicio, dentro de estos materiales podemos encontrar aplicaciones entre  $-100^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . El diseño de estas aleaciones depende principalmente de la temperatura a la cual se necesita realizar la transformación, temperatura de reinicio de la forma, fuerza a la que será sometida, desplazamiento y tiempo de regeneración. Sus aplicaciones van desde la recuperación criogénica de uniones y cierres, hasta su uso como actuadores térmicos que al cambiar de forma sirven como válvulas de control de presión (Lopez, 2005).

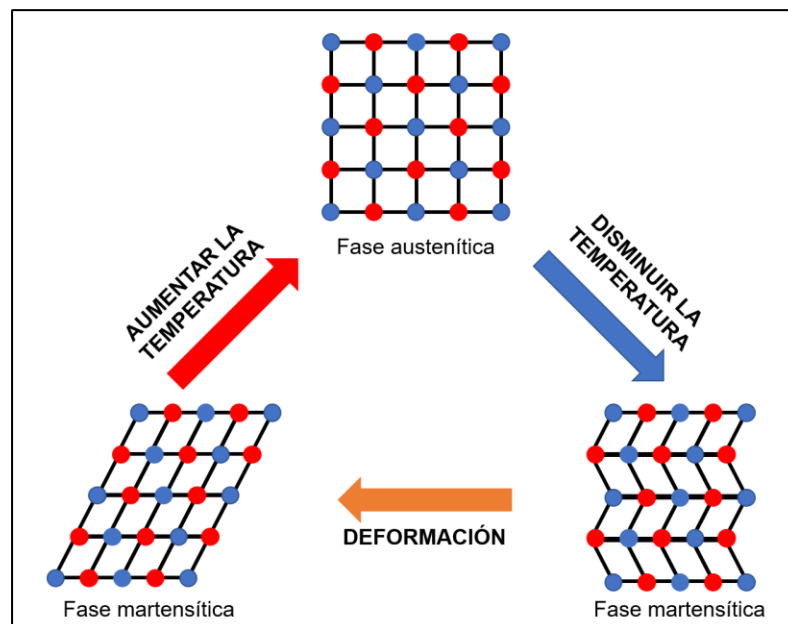


Figura 5. Representación del funcionamiento inteligente de las aleaciones metálicas con memoria de forma

Otro ejemplo destacado de los MI son los materiales piezoeléctricos. Estos materiales de naturaleza cristalina tienen la capacidad de generar una carga eléctrica en respuesta a la aplicación de estrés mecánico. Esta propiedad ha sido objeto de estudio y ha encontrado una amplia gama de aplicaciones, tales como la producción y detección de sonidos, la generación de altos voltajes, la producción de altas frecuencias, su aplicación en balanzas de alta precisión y en el enfoque ultrafino de conjuntos ópticos. Además, tienen aplicaciones cotidianas, como en las fuentes de ignición de encendedores y en las estufas de propano (Nelson, 2010). A lo largo del tiempo, se han logrado mejoras significativas en términos de efecto piezoeléctrico, resistencia mecánica y sensibilidad a la humedad, gracias a las cerámicas ferroeléctricas policristalinas con efecto eléctrico polarizado, tales como el titanato de bario, el titanato de plomo y el titanato de circonio. Estos materiales no solo presentan mejoras en sus características operativas, sino también ventajas en términos de su producción a gran escala.

Los materiales electrocrómicos son otro tipo de MI capaces de cambiar de color como respuesta a la exposición a un campo eléctrico, reportados por primera vez en 1961, en ciertos tintes para telas que cambiaban de coloración al ser fuertemente expuestos a campos eléctricos (Platt, 1961). Algunos de los ejemplos que ya han sido industrialmente introducidos son óxidos metálicos orgánicos, estructuras orgánicas covalentes y polímeros (Pan, Zhou, Liu, He, & Gong, 2022), los cuales han sido aplicados para crear ventanas inteligentes, pantallas, camuflaje militar y etiquetas electrónicas que pueden ajustar automáticamente su transparencia en función de la cantidad de luz a las que son expuestas.

Como se puede observar las propiedades de los MI los hacen ideales para una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, las aleaciones metálicas con memoria de forma se han utilizado en implantes biomédicos, como *stents* en el sistema circulatorio y dispositivos ortopédicos, así como en aplicaciones aeroespaciales y automotrices, como actuadores y sensores. Los materiales piezoeléctricos se han utilizado en sensores para detectar presión, aceleración y vibración, así como en

dispositivos de recolección de energía para alimentar dispositivos electrónicos. Los materiales electrocrómicos se han utilizado en ventanas y pantallas inteligentes, lo que puede ayudar a optimizar el consumo energético.

En relación con el futuro de los desarrollos e investigaciones en el ámbito de los Materiales Inteligentes (MI), es plausible anticipar avances significativos en materiales autorreparables capaces de recuperarse por sí mismos tras haber sufrido daños, sin requerir intervenciones externas. Esta categoría de MI presentaría un extenso abanico de aplicaciones, especialmente en el campo médico, donde podrían ser empleados para la creación de implantes que puedan auto repararse tras sufrir daños. Paralelamente, se prevé una difusión más amplia del empleo de los MI en productos de uso cotidiano. Un ejemplo de ello es el desarrollo de materiales capaces de alterar su rigidez en respuesta a las variaciones de temperatura del entorno. Esta propiedad podría ser aprovechada en la confección de prendas de vestir que ajusten automáticamente sus propiedades térmicas de acuerdo con el entorno del usuario.

En esta coyuntura, se plantea la síntesis de un material destinado a ser empleado como agente de filtración-adsorción en una fase cuaternaria del proceso de tratamiento convencional del PW, en virtud de que los MI tienen la capacidad intrínseca de modificar sus propiedades oleofílicas y oleofóbicas en respuesta a alteraciones en su entorno, siendo factible utilizarlos para capturar y retener moléculas orgánicas contaminantes presentes en la matriz acuosa.

Posteriormente, estos contaminantes podrán ser liberados con facilidad en respuesta a variaciones en la temperatura, presión, estrés mecánico o estímulos fotoeléctricos con la finalidad de prevenir la emisión de residuos sólidos derivados de un material filtrante contaminado, así como el empleo de agentes químicos que puedan dar lugar a corrientes de retrolavado rechazadas de compleja disposición

En este contexto, se adhiere a los preceptos de la economía circular, con el propósito de investigar el potencial de un MI para satisfacer los requerimientos de

esta etapa de tratamiento cuaternaria en el contexto de las aguas de producción. Antes de ahondar en la metodología de síntesis y evaluación del MI, se abordarán diferentes métodos para la caracterización y estudio de las propiedades fisicoquímicas de un MI.

### **1.2.1 Caracterización de los materiales inteligentes**

Como se mencionó previamente, los materiales inteligentes (MI) abarcan una amplia variedad de aplicaciones gracias a sus funcionalidades cambiantes pero controlables. Para comprender exhaustivamente y optimizar las propiedades de tales materiales, resulta imperativo emplear diversas técnicas de caracterización, las cuales se detallarán a lo largo de esta sección.

El análisis térmico es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de los MI. Esta técnica consiste en elevar o disminuir la temperatura de una muestra del material y medir su comportamiento térmico. Esto se puede hacer utilizando técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o el análisis térmico gravimétrico (TGA). La técnica de DSC se usa para medir el flujo de calor asociado con transiciones de fase o reacciones químicas como la oxidación, mientras que el TGA se usa para medir el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura, describiendo fenómenos físicos como las transiciones de fase, y fenómenos químicos como descomposición térmica (Gabbott, 2008).

Estas metodologías han sido aplicadas en la literatura para determinar diversas propiedades térmicas de los MI, como se evidencia en el estudio de un vendaje inteligente (Emo, Verma, Amritphale, & Das, 2017). En dicho estudio, el vendaje exhibía características de auto regeneración y rejuvenecimiento al ser expuesto a rayos X. Esta exposición provocaba una reacción de polimerización en su estructura de gel de sílice nanoestructurado, posibilitando la auto reparación del material. A través de análisis térmicos exhaustivos, se logró identificar la descomposición y estabilidad térmica del material en cuestión al ser expuesto a los rayos X. Mediante el empleo de la técnica de análisis térmico gravimétrico (TGA),

se pudo estudiar la pérdida de peso a medida que la temperatura aumentaba, identificando específicamente la disminución de humedad y la degradación de las moléculas de citrato. Asimismo, se llevaron a cabo análisis de transiciones de fase, evaluando los calores absorbidos y liberados durante el calentamiento del material a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estos análisis permitieron corroborar la descomposición de los ésteres de citrato y verificar la firme unión entre la estructura de sílice y la fibra de algodón en el vendaje, lo cual conllevó a la conclusión de su durabilidad y resistencia.

Por su parte, la espectroscopia se destaca como una de las principales técnicas para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los MI. Esta técnica involucra el uso de radiación del espectro electromagnético a una longitud de onda específica para investigar las características de un material. Existen varios tipos de espectroscopia, entre ellos la espectroscopia infrarroja (IR), la espectroscopia Raman y la espectroscopia UV-Vis. La espectroscopia IR se utiliza para identificar los grupos funcionales presentes en un material, ya sea en su estado original o después de someterlo a cambios, como una reacción química. La espectroscopia Raman se emplea para analizar las propiedades vibratorias del material cuando se expone a una radiación electromagnética de una frecuencia única, registrando la dispersión inelástica de esta luz. Por otro lado, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para explorar las propiedades electrónicas del material, como sus espectros de absorción y emisión de luz en las regiones ultravioleta y visible (UV-Vis) del espectro electromagnético (Leng, 2013).

Un ejemplo ilustrativo de la aplicación de esta técnica se evidencia en la caracterización de los hidrogeles de hemicelulosa (Wang, y otros, 2020), los cuales han sido identificados como MI debido a su capacidad para modificar su volumen y el tamaño de los poros en respuesta a estímulos externos como cambios de temperatura y pH. En este estudio, se describe la síntesis de estos hidrogeles a través de reacciones de copolimerización, para posteriormente a través del análisis FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en inglés) validar los resultados de estas reacciones, inicialmente evaluando el líquido concentrado rico

en xylan (recubrimiento a base de fluoro polímero) y posteriormente examinando el resultado de la reacción de copolimerización con radicales libres de ácido acrílico y acrilamida. La FTIR permitió concluir con éxito que la adición de estos radicales fue efectiva, evidenciada por la aparición de bandas en las longitudes de onda correspondientes a los grupos funcionales asociados a estos compuestos.

Por otro lado, la microscopía se consolida como una de las técnicas fundamentales y, al mismo tiempo, esenciales para la caracterización física de los MI. Esta técnica posibilita la evaluación de la microestructura de los materiales, un aspecto clave para propiedades como el tamaño de poro, formación estructural y disposición física relevantes en el contexto de materiales adsorbentes los cuales enmarcan este trabajo. En términos generales, la microscopía involucra el uso de un microscopio para examinar la estructura de un material a una escala microscópica o nanométrica. Diversas técnicas de microscopía están disponibles, entre las que se incluyen la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). La microscopía óptica se emplea para visualizar la superficie de un material, mientras que el SEM y el TEM se utilizan para observar la estructura interna a mayor escala de los MI (Leng, 2013).

Un ejemplo representativo de la aplicación de estas técnicas se encuentra en las películas metálicas depositadas sobre sustratos de polímeros flexibles, que se utilizan en aplicaciones como la electrónica estirable y los micro fluidos. Las arrugas presentes en estas películas proporcionan propiedades y funcionalidades específicas, y, por lo tanto, la localización y el control de estas arrugas comprenden una importancia crítica en el diseño de materiales (Senjiang, Long, Jingwen, Linghui, & N., 2019). En este contexto, se emplea tanto la microscopía óptica como el SEM para visualizar detalles finos y concluir información sobre la morfología, topografía y propiedades para analizar las grietas y arrugas en las películas metálicas que se depositan sobre sustratos de los polímeros. Se observó que las grietas generan una zona plástica con forma de rayas, y el estrés compresivo en esta zona resulta en la formación de arrugas rectas que se localizan



perpendicularmente a la grieta. El ancho de la arruga está relacionado con el tamaño de la zona plástica, que disminuye a medida que aumenta el grosor de la película o la rigidez del sustrato, del mismo modo la creación de estas arrugas puede ser utilizadas para controlar la adhesión interfacial, la capacidad de estiramiento o generar estructuras ópticas. Estos hallazgos aportan información valiosa sobre la correlación existente entre las grietas, la plasticidad y la formación de arrugas, y demuestran un método para generar patrones de arrugas localizadas, que son guiadas por una red de grietas para dotar de propiedades específicas a estos polímeros funcionalizados.

Las pruebas mecánicas también son una técnica importante para el estudio de los MI, especialmente de aquellos que serán aplicados en procesos donde se necesiten condiciones desafiantes de presión, temperatura y flujo. Esta técnica consiste en someter el material a un estrés mecánico, como tensión o compresión, y medir su respuesta. Hay una serie de diferentes técnicas de este tipo de caracterización, que incluyen pruebas de tracción, compresión y flexión. Estas pruebas se pueden utilizar para determinar las propiedades mecánicas del material, como su resistencia, rigidez y ductilidad (Alvarado Prieto, 2014).

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es otra técnica importante para caracterizar los MI, ya que se utiliza para estudiar la estructura cristalina. Esta consiste en proyectar rayos X sobre una muestra del material y medir el patrón de difracción que se produce. A partir de este patrón de difracción, es posible determinar la estructura cristalina del material, así como otros parámetros importantes como la constante de red y la orientación del cristal los cuales se relacionan con sus propiedades fisicoquímicas. Actualmente se cuenta con más de 60000 espectros de difracción de estructuras cristalinas conocidas (Leng, 2013). Un caso puntual en el que se realizó el uso de XRD para el estudio de la estructura de un MI se da en el análisis de nanopartículas de óxido de Perovstika, de propiedades multiférricas, es decir que exhiben propiedades tanto ferroeléctricas como ferromagnéticas. Este trabajo de investigación se centra en el análisis y la caracterización de la estructura cristalina del óxido de Perovstika, con el objetivo

de determinar la disposición espacial de los átomos en su estructura cristalina, identificar la simetría cristalina y evaluar la distribución de los átomos en dicha estructura. A través del refinamiento de los datos obtenidos mediante el estudio de XRD, es posible obtener información detallada sobre la composición química, la fase cristalina y la presencia de impurezas. (Imam, Aquilanti, Azab, & Ali, 2021)

El análisis de XRD en este contexto permitió identificar una asimetría estructural y una reducción en las propiedades magnéticas a medida que aumentaba la proporción de bismuto en la composición química del material. Este hallazgo es relevante debido a las posibles aplicaciones de este material en detectores de rayos X, celdas solares y procesos de fotocátalisis (El-Mahalawy, Almotiri, Alkhamisi, & Wassel, 2022).

Es importante resaltar que ninguna técnica de caracterización individual es suficiente para comprender completamente las propiedades y comportamiento de los MI. En su lugar, es necesario evaluar una combinación de técnicas para obtener un análisis completo del material. Por ejemplo, la combinación de pruebas mecánicas con espectroscopia puede brindar información sobre las propiedades fisicoquímicas del material, mientras que la combinación de XRD con microscopía puede brindar información sobre la estructura interna del material, todo esto con base en su síntesis y aplicaciones.

## **2. Capítulo 2: Metodología**

En este capítulo se presenta el procedimiento empleado para el diseño y la obtención del MI, su evaluación fisicoquímica y estructuración como membrana. Además, se describe la preparación de la muestra de PW sintética y su posterior uso en el estudio del MI para la remoción de los contaminantes orgánicos presentes en esta agua. Asimismo, se detalla el paso a paso para el desarrollo de las diferentes etapas que componen este trabajo, presentando las normas y métodos utilizados en cada uno de ellos.

### **2.1 Etapas de experimentación**

Inicialmente, se aborda la etapa de diseño conceptual del MI, donde se identifican los grupos funcionales y propiedades necesarias con base en las características fisicoquímicas requeridas para su aplicación final, teniendo en cuenta el mecanismo de filtración como proceso seleccionado para la remoción de contaminantes.

La segunda etapa se centra en el proceso de síntesis del MI, explorando diversas combinaciones de reactivos y condiciones de reacción para obtener productos alineados con el diseño conceptual expuesto a lo largo de la primera etapa. En cada mecanismo de reacción, se describen los principios físicos y químicos involucrados.

En la tercera etapa, se lleva a cabo la caracterización de los productos obtenidos, identificando el mecanismo de reacción que obtuvo un mayor rendimiento hacia el producto deseado, el MI, con base en los grupos funcionales añadidos y modificados.

Aunque la mayoría de los productos finales son sólidos, dado el carácter carbonoso de la estructura base, es crucial la restructuración del MI como una membrana, proceso abordado a lo largo de la cuarta etapa. Esto se realiza con el fin de evitar altas caídas de presión a lo largo del lecho filtrante en el proceso de remoción de contaminantes, debido a la disimilitud de la forma y tamaño de los sólidos carbonosos. Durante esta etapa, también se lleva a cabo la cuantificación del ángulo de contacto y permeabilidad de la membrana obtenida.

Tras la configuración como membrana en la etapa anterior, se procede a la quinta etapa, donde se aborda el proceso de evaluación de la remoción de contaminantes orgánicos de la matriz de una muestra sintética PW, cuyo proceso de preparación será descrito detalladamente en esta etapa. Asimismo, se evaluará el proceso de regeneración del material, haciendo uso de sus propiedades inteligentes. La Figura 6 ilustra la metodología llevada a cabo en este trabajo.

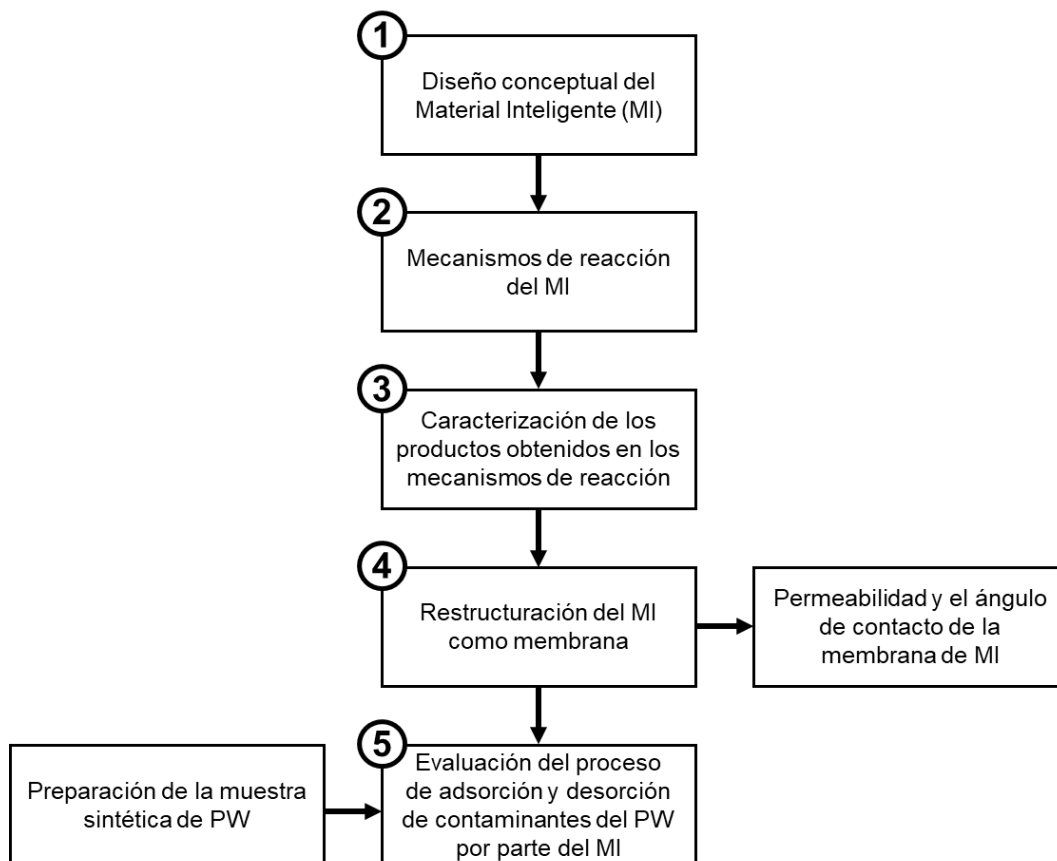


Figura 6. Secuencia de las etapas que componen la metodología del trabajo

## 2.2 Diseño conceptual del MI

El proceso de conceptualización del Material Inteligente (MI) implica la definición e identificación de las características clave que debe poseer para permitir la remoción efectiva de los contaminantes orgánicos presentes en la muestra sintética de agua de producción (PW) y posteriormente a través de propiedades inteligentes se facilite su regeneración. La Figura 7 ilustra el concepto del proceso de remoción esperado utilizando el MI. Se destaca que el material debe ser insoluble en agua y, en su estado normal, tener un comportamiento oleofílico para capturar los contaminantes presentes en la matriz del agua. Idealmente, se posiciona como un material filtrante-adsorbente en un sistema dinámico, donde el PW está en contacto directo y continuo con el material.

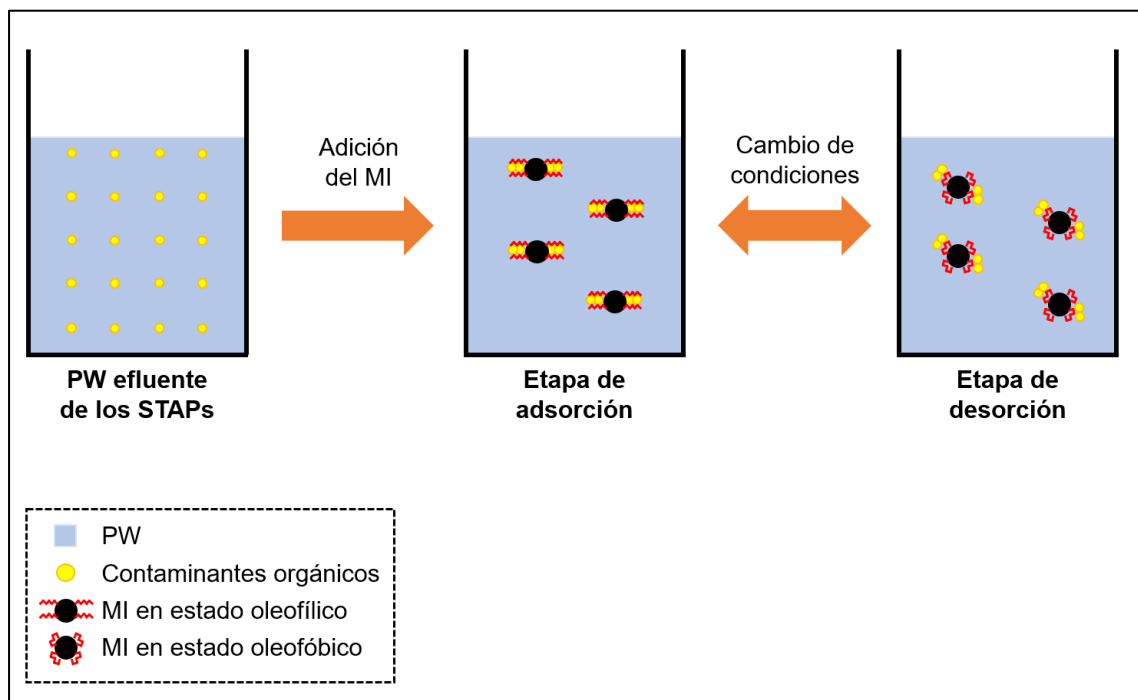


Figura 7. Funcionamiento del MI para la remoción de contaminantes orgánicos en la matriz del PW

Posteriormente, tras alcanzar su saturación, se procede a recuperar la capacidad adsorbente del MI mediante la inversión de su afinidad, lograda mediante el cambio de condiciones externas (una característica inteligente). El MI se transforma en

oleofóbico, permitiendo la liberación eficiente de los contaminantes orgánicos retenidos. Este proceso se lleva a cabo a través del flujo de una corriente de regeneración con agua filtrada. Una vez completado este ciclo, el material vuelve a estar listo para iniciar el proceso de descontaminación del PW.

La creación del MI se realizará a través de una reacción de adición de un grupo funcional a una estructura o soporte. Por razones de confidencialidad no se mencionarán específicamente los reactivos usados para la síntesis, sin embargo, se hará una descripción general de estos:

- El soporte del material será una estructura carbonosa compleja, con el fin de que sea insoluble en agua y tenga resistencia mecánica, con el fin de asegurar su funcionamiento a los flujos y presiones de operación. Algo de resaltar es que actualmente esta estructura carbonosa es considerada un residuo industrial.
- El grupo funcional por adicionar a la estructura carbonosa es aquel que dotará el MI de las características inteligentes, para esto se usará un compuesto orgánico azoderivado de cadenas asociadas largas que funcionarán como un brazo, lo que le permitirá encapsular o atrapar los contaminantes como se observa en la Figura 7. Este grupo funcional al ser expuesto a un estímulo externo, en este caso irradiación con luz UV, recogerá cadena y liberará los contaminantes. De este modo material será oleofílico cuando la cadena se encuentre extendida y oleofóbico cuando la cadena esté recogida.
- Para la producción de la membrana se utilizará como precursor un polímero sintético de tipo acrílico, que permitirá dotar a la membrana de resistencia mecánica y química.

## 2.3 Síntesis del MI

### 2.3.1 Metodología General

Los reactivos comerciales se utilizaron sin previa purificación y el material carbonoso fue pretratado bajo un procedimiento de molienda, el cual no fue parametrizado. Se obtuvo el material carbonoso de residuos industriales (MCR) con un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$ . Las condiciones de reacción fueron ajustadas de acuerdo con el procedimiento reportado por Toupin y Belanger (Toupin & Bélanger, 2007). La identificación por espectroscopía infrarroja se llevó a cabo en un equipo Shimadzu IRA-affinity ATR. Depositando la cantidad de muestra en polvo y sometiéndola a 32 barridos en un intervalo de número de onda entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ . La evaluación por resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$ -MNR) fue adquirida mediante un espectrómetro Bruker AM-400. Los desplazamientos químicos fueron reportados en ppm ( $\delta$ ) con relación a la señal del solvente ( $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CDCl}_3$  a 7.24 ppm para protones). Los experimentos de XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficie XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X-Al-K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizados hemisférico se fijó en 100 eV.

### 2.3.2 Síntesis del Azoderivado Aminofenol

Con miras a identificar el proceso y algunas variables operativas de la reacción de diazotización, Inicialmente se llevó cabo la síntesis conocida del (E)-4-fenilazofenol (Figura 8).

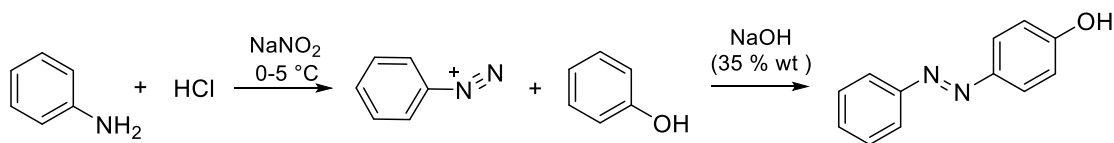


Figura 8. Síntesis del (fenildiazenil) fenol

En un recipiente A se mezclaron 10.5 g de NaOH en 30 mL de agua desionizada y 20 mmol de fenol (1.88 g). En un recipiente B se mezclaron 20 mmol de anilina (1,86 g), 1 g de NaNO<sub>2</sub> y 10 mL de HCl (37 % p/v) en 100 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Posteriormente la mezcla del recipiente B se adiciona por goteo a la mezcla de recipiente A. Posterior a la reacción se filtra el sólido y se lavó con agua fría (0-10 °C). El compuesto se analizó mediante espectroscopía IR y RMN. Con las condiciones de reacción evaluadas en un proceso conocido, se procedió a aplicar el procedimiento en la síntesis de material MI.

### 2.3.3 Síntesis del Derivado Carbonoso Diazotizado (AzoMCR)

La reacción se llevó cabo bajo las condiciones conocidas, utilizando el MCR previamente molido. Se utilizaron diferentes materias primas carbonosas, sin embargo, se reportan los mejores resultados teniendo en cuenta la facilidad de aislamiento de material, así como el rendimiento (Figura 9).

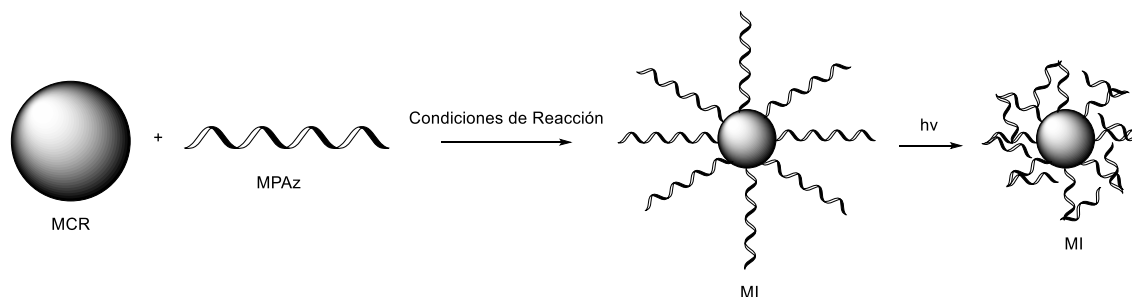


Figura 9. Reacción de adición para la obtención del MI

Se mezclaron 10 g de NaOH en 30 mL de agua desionizada y 4 g de MCR a 0 °C. En otro recipiente se mezclaron 2 g de anilina y 1 g de NaNO<sub>2</sub> en 10 mL de HCl en 50 mL de agua desionizada. La mezcla de este último recipiente se adicionó a la dispersión del MCR en NaOH a 0 °C. Posteriormente, después de 2 h la mezcla se filtra y se lava con agua fría y se deja secando a 80 °C durante la noche. Posterior a la obtención del sólido en un 120 % de rendimiento con base al MCR, este fue caracterizado y almacenado para dopar las membranas poliméricas.



## 2.4 Evaluación de las vías de síntesis del MI

Los productos resultantes de cada una de las rutas de reacción descritas en la sección anterior se someten a una exhaustiva evaluación mediante su caracterización utilizando espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS). La caracterización mediante IR permite la identificación precisa de la adición del grupo funcional azoderivado de interés a la estructura carbonosa. Este grupo funcional posee un espectro infrarrojo específico, y su presencia se evidenciará mediante las vibraciones moleculares de los nuevos enlaces en la banda correspondiente al grupo azoderivado.

Por otro lado, la caracterización a través de XPS no solo confirma la incorporación del grupo funcional, sino que también facilita la estimación cuantitativa de los productos en superficie, ya que este método se centra en la estructura electrónica superficial del material. Esto posibilita obtener información sobre la composición química con un nivel de certeza superior al proporcionado por la espectroscopia infrarroja. Además, se considerará el rendimiento en peso de cada una de las reacciones como parte integral del análisis.

## 2.5 Preparación del MI en su configuración como membrana

Debido a que el material carbonoso que sirve de soporte para el Material Inteligente (MI) presenta variados tamaños de grano y baja redondez y esfericidad, empacar una columna con este material para llevar a cabo procesos de filtración-adsorción resultaría en una significativa restricción al flujo, manifestándose en altas caídas de presión a lo largo del material. Por esta razón, se opta por configurar el MI de AzoMCR como una membrana, con el objetivo de viabilizar su operatividad y aplicación.

Para lograr esto, se empleará la técnica de electrohilado, la cual implica cargar electrostáticamente una dispersión polimérica del MI, realizada a partir de un 5% en masa del producto carbonoso de la reacción, usando como precursor un 10%

en masa del polímero acrílico y estirlarla mediante un campo eléctrico para generar una fibra continua y delgada con un diámetro del orden de nanómetros. Esta fibra se acumula en una superficie móvil hasta formar la membrana. Esta disposición no solo mejora las propiedades mecánicas del MI, sino que también aumenta el área de contacto con los contaminantes orgánicos, facilitando su modificación a través de la exposición de la membrana con el MI a la luz ultravioleta (UV). La Figura 10 ilustra el procedimiento mediante el cual se llevará a cabo la producción de la membrana mediante electrohilado. Posterior a su producción, la membrana fue sometida a un proceso de curación por temperatura, a 80°C durante 24 horas.

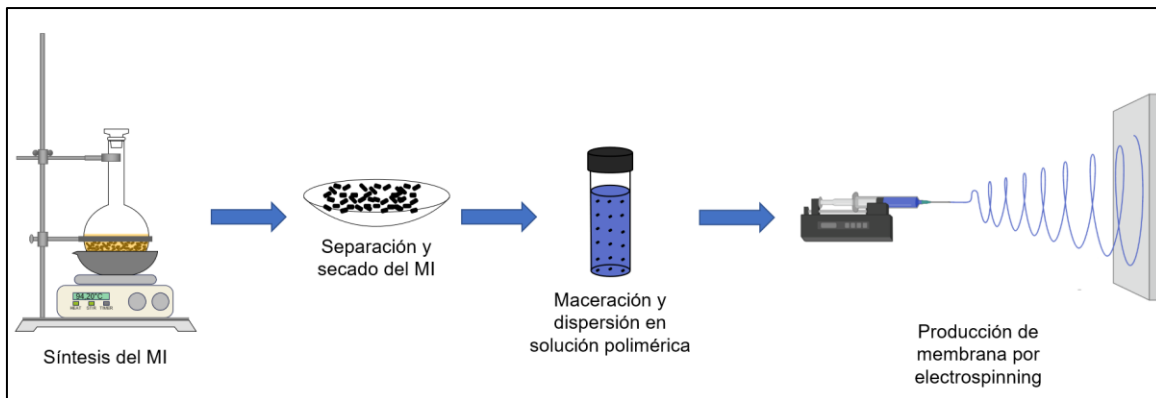


Figura 10. Metodología para la producción de membranas del MI por *electrospinning*

Las condiciones de producción en la membrana se mantendrán constantes en cuanto a la configuración de los parámetros del equipo de *electrospinning*, asociado a la cantidad de sustancia dosificada para la producción de la membrana, la diferencia de potencial electrostático entre la punta de la jeringa dosificadora y la superficie receptora móvil, la velocidad de rotación de esta superficie móvil y la velocidad de dosificación de la sustancia.

Finalmente, la evaluación de la membrana se llevará a cabo mediante inspección visual, análisis térmico gravimétrico (TGA) e inspección de superficie a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados de estos análisis posibilitarán llegar a conclusiones sobre la morfología y topografía de la membrana,

así como verificar la configuración composicional que garantizará los mejores resultados en la remoción de contaminantes.

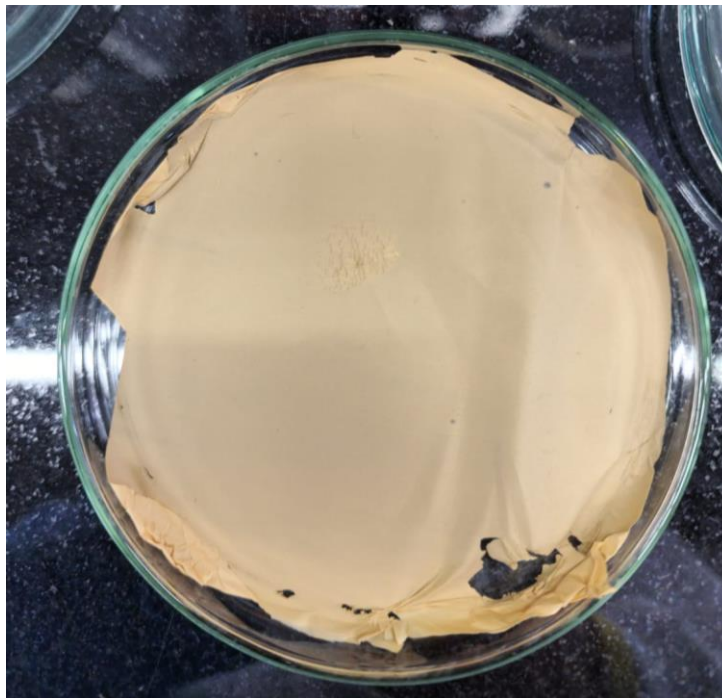


Figura 11. Membrana de MI producidas por electrohilado

### 2.5.1 Evaluación de la permeabilidad de la membrana de MI

La evaluación de la permeabilidad de la membrana de MI se llevará a cabo usando el procedimiento propuesto en la literatura (Glass, y otros, 2021), en la cual se calcula la permeabilidad ( $J$ ) de un volumen fijo y conocido de agua desionizada permeada ( $\Delta V$ ), la presión transmembrana ( $\Delta P$ ), el tiempo que tarda en permearse el volumen de agua ( $\Delta t$ ) y el área de la membrana utilizada ( $A$ ).

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta P \Delta t A}$$

En este caso las pruebas de permeabilidad se realizaron en modo de filtración lineal (*dead-end*, en inglés) utilizando un dispositivo de filtración adaptado que permitió establecer la presión transmembrana en 8 psi (0,55 bar) usando nitrógeno como gas para mantener la presión constante, asimismo se usaron 250 mL de agua desionizada y una membrana de 4 cm de diámetro.

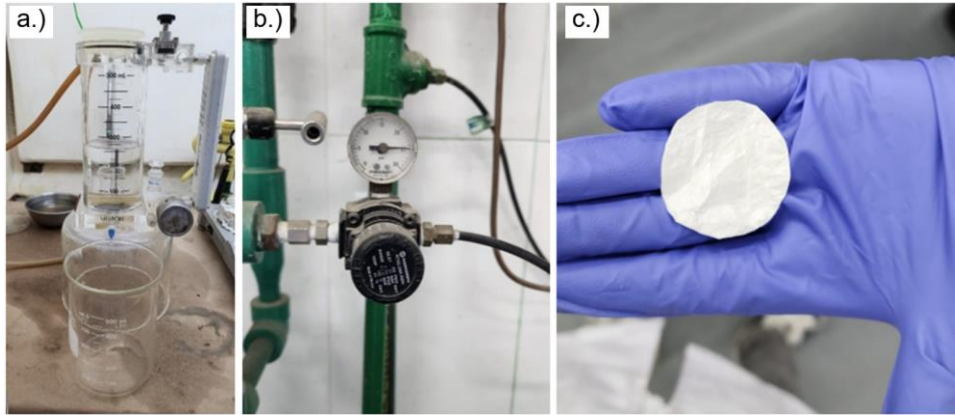


Figura 12. (a) Dispositivo de filtración lineal (o *dead-end*), para la evaluación de membranas (b) manómetro de línea de aire, para regulación de presión (c) muestra de membrana a evaluar

### 2.5.2 Evaluación del ángulo de contacto de la membrana de MI

La caracterización del ángulo de contacto se realiza para evaluar las propiedades de afinidad de las membranas. En este caso, se utilizará para analizar la hidrofobicidad y oleofobicidad de la membrana de MI con el objetivo de confirmar las propiedades deseadas para el tratamiento y la eliminación de contaminantes del PW. La metodología seleccionada es la técnica de la gota sésil (Childress & Brandt, 2000), que implica colocar una gota del líquido de interés (en este caso, agua y aceite) en la superficie seca de la membrana expuesta al aire circundante. Posteriormente, se realiza la medición del ángulo de contacto que la gota forma con la superficie de la membrana, como se muestra en la Figura 13. Es importante destacar que las mediciones de ángulos de contacto en membranas porosas o altamente afines al líquido evaluado pueden verse fuertemente afectadas por la rápida penetración capilar de la gota de líquido.

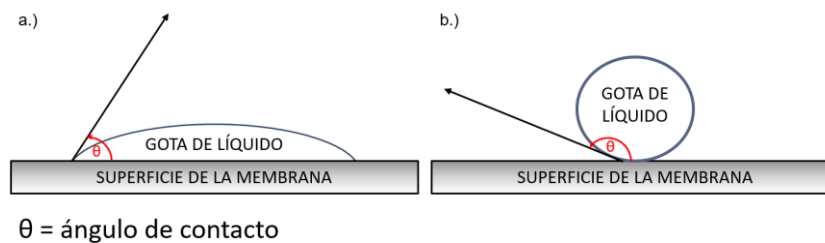


Figura 13. (a) Medición de ángulo de contacto de una gota líquida afin a la superficie sólida (b) medición de ángulo de contacto de una gota líquida que no es afin a la superficie sólida

## 2.6 Preparación de agua de producción sintética

Durante el desarrollo de este estudio, se observó que no es factible utilizar agua de producción (PW) real en las pruebas de filtración a escala de laboratorio. Esto se debe a que, durante el embalaje y transporte de dicha agua, sus propiedades se ven alteradas, afectando así los parámetros de interés. Con el paso del tiempo y el movimiento, las grasas dispersas en el agua de producción tienden a coalescer y separarse hacia la parte superior del recipiente plástico, adhiriéndose a sus paredes y modificando los parámetros de calidad de toda la matriz acuosa.

Por ejemplo, en una instancia específica, se encontró que la concentración de G&A en una muestra de agua de producción real, tomada directamente a la salida de las celdas de flotación en una estación de campo Castilla, era de 68,0 mg/L. Sin embargo, al realizar el muestreo en el laboratorio tres días después de su recolección, la concentración de G&A se había reducido a menos de 5,0 mg/L.

Esta discrepancia entre las concentraciones inicial y posterior sugiere una alteración significativa en las propiedades del agua de producción real, lo que invalida su utilización directa en pruebas de filtración a escala de laboratorio y obliga a realizar la evaluación de la membrana mediante la síntesis de agua de producción sintética, utilizando una solución acuosa de sustancias como sales y crudos reales, para emular el agua de producción real tratada en los STAPs. Esta PW sintética se preparó siguiendo el procedimiento sugerido en la literatura (Dardor, y otros, 2021), que se describe a continuación:

Para 1 litro de PW sintética se prepara inicialmente una salmuera con iones calcio, sodio, magnesio, potasio, sulfato, cloruro, entre otros, cuyo aporte se realiza pesando las cantidades de sales reportadas en la Tabla 5 y transfiriéndolas a un beaker de 2 litros.

Tabla 5. Cantidades de sales para la preparación de 1 litro de salmuera base para la PW sintética

Compuesto químico	Cantidad (g)
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,10
NaCl	2,39
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,52
KCl	0,10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07
NH <sub>4</sub> Cl	0,03
NaHCO <sub>3</sub>	0,14

Posteriormente se lleva a volumen 1 litro, con agua desionizada y se agita usando un agitador magnético en una plancha de agitación durante 3 minutos, luego se adicionan 60 mg de surfactante SDS (dodecilsulfato sódico) y se agita durante 5 minutos.

Ya homogenizadas las sales y el compuesto tensoactivo en la matriz acuosa, se agregan los crudos reales que contribuirán a la adición de contaminantes orgánicos a la matriz acuosa como se muestra en la Figura 14, en este caso puntual se usarán volúmenes iguales de 60 µL de un crudo pesado, uno liviano y uno extraliviano: 20°, 40° y 55° API, respectivamente, esta solución acuosa se agita a 750 rpm durante 30 minutos.



Figura 14. Adición de 60 µL de crudo pesado a la matriz acuosa

Finalizados los 30 minutos de agitación, el beaker con la solución acuosa se lleva a un baño ultrasónico durante 30 minutos, con el fin de eliminar los gases disueltos y acelerar la posible solución y emulsificación de contaminantes que aún no han terminado de disolverse. Posteriormente se transfiere la solución a un embudo de decantación para remover el aceite libre que se segrega en la parte superior del agua, como se presenta en la Figura 15. Finalmente, la solución acuosa separada es la PW de interés, la cual está lista para ser analizada y filtrada por el MI.



Figura 15. Proceso de separación del aceite libre la PW sintética

## 2.7 Remoción de contaminantes orgánicos usando el MI

La evaluación de la remoción de contaminantes se realizó a través de un proceso de interacción estática en donde una cantidad definida de la membrana del MI, entre 0,25 y 0,5 g, se introdujo en 25 mL de la matriz acuosa de la PW sintética, sometiéndose a agitación durante 24 horas usando un shaker, con el propósito de cuantificar la cantidad de contaminantes que se impregnaban en la membrana y eran removidos de la PW:

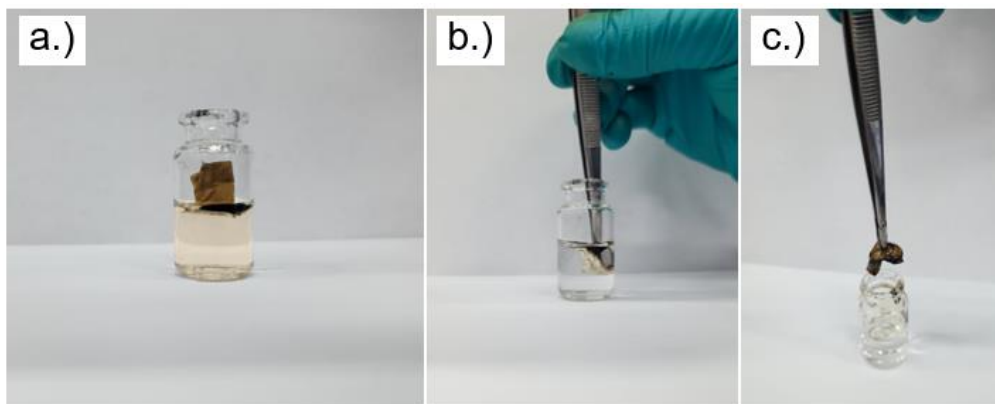


Figura 16. (a) Inicio de proceso de remoción estática mediante agitación (b) extracción de la membrana luego de 24 horas de agitación (c) resultado del proceso de remoción estática

Asimismo se surtió un proceso de remoción dinámica, mediante filtración lineal usando el dispositivo de filtración ilustrado en la Figura 12, allí se realizó la evaluación de tres membranas producidas por electrohilado:

- Una membrana producida únicamente con el precursor polimérico sintético de tipo acrílico, que surtirá como blanco.
- Una membrana funcionalizada con el MI, cuya regeneración se realizó sin ningún tipo de estímulo externo, es decir no se usará la cualidad inteligente.
- Una membrana funcionalizada con el MI, cuya regeneración se realizó después de su exposición a luz UV, activando así el cambio de propiedades atribuido a las características inteligentes del material.

Cada una de estas membranas fue sometida a tres corridas de adsorción, de 750 mL de PW sintética cada una, en donde los contaminantes orgánicos se adhirieron a la membrana mediante el mecanismo de adsorción, a través del siguiente procedimiento:

Se realizó el recorte de la membrana de interés a un círculo de 4 cm de diámetro que permitirá su adaptación al dispositivo de filtración a utilizar, allí cuidadosamente se ubicó la membrana debajo del distribuidor metálico del filtro, como se puede observar en la Figura 17. Posteriormente se realizó el cargue de 250 mL PW



sintética y se realizó la filtración sin presionar el dispositivo, es decir no se adicionó nitrógeno gaseoso para aumentar la presión y por consiguiente el flujo del dispositivo.

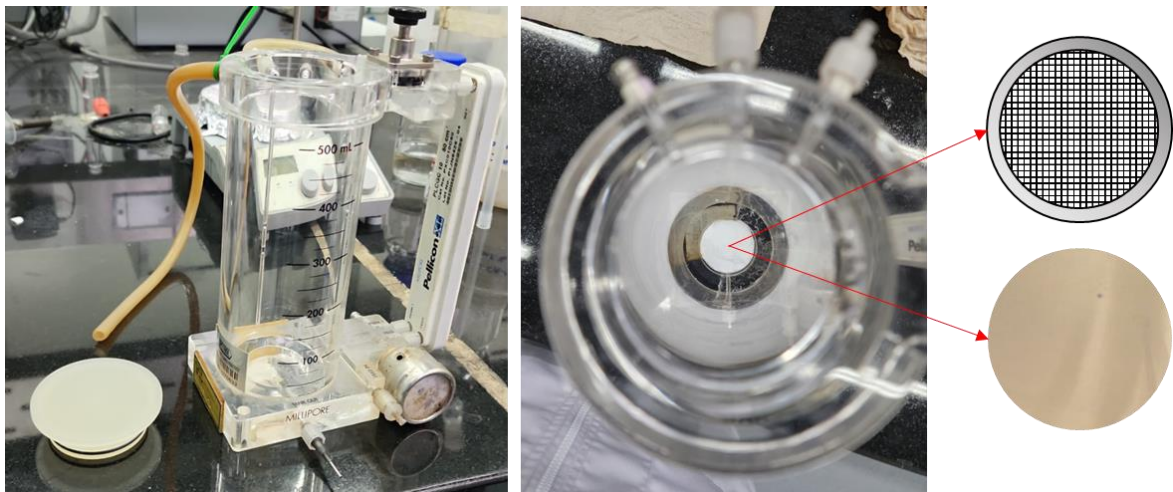


Figura 17. Ubicación de la membrana y el distribuidor dentro del dispositivo de filtración

En la Figura 19 se observa el procedimiento de filtración de cada lote de 1 L de PW preparado. La totalidad del efluente de la primera filtración se recolectó como una primera muestra en un frasco Schott. Al finalizar la filtración de la primera carga de 250 mL de PW sintética, se repitió el procedimiento con otros dos volúmenes de 250 mL, tomando dos muestras adicionales para completar un primer ciclo de filtración de 750 mL y una muestra adicional del patrón de PW sintética para medir la concentración de entrada a la filtración. Posteriormente, se llevaron a cabo dos ciclos adicionales con dos patrones más de PW sintético, como se muestra en la Figura 18. Esta metodología se aplicó variando el patrón de PW en cada ciclo de filtración, ya que el procedimiento descrito en la literatura para la preparación de la PW sintética se diseñó para 1 litro y su escalabilidad a volúmenes mayores no resultó replicable. Es relevante señalar que la medición del parámetro de grasas y aceites se efectuó mediante espectrofotometría, calibrando el instrumento con una curva elaborada con soluciones concentradas entre 1 mg/L y 100 mg/L preparadas con los crudos utilizados en la elaboración de la PW sintética.



Figura 18. Filtración de PW sintética, usando el dispositivo de filtración y las membranas evaluadas

Después de completar los tres ciclos de filtración en cada una de las tres membranas de interés, se seleccionaron las dos membranas funcionalizadas para someterlas a un proceso de regeneración, a través del mecanismo de desorción. El objetivo era eliminar los contaminantes orgánicos atrapados en la matriz de la membrana y restaurar su capacidad de remoción. Este proceso se llevó a cabo mediante el paso de 500 mL de agua desionizada en dos lotes de 250 ml, en dirección opuesta a la filtración original. Como se mencionó anteriormente, una de las membranas funcionalizadas fue expuesta a radiación directa mediante luz UV de onda larga durante 10 minutos antes del proceso de regeneración. Este paso se realizó con el propósito de invertir la oleofilicidad de la membrana de MI.

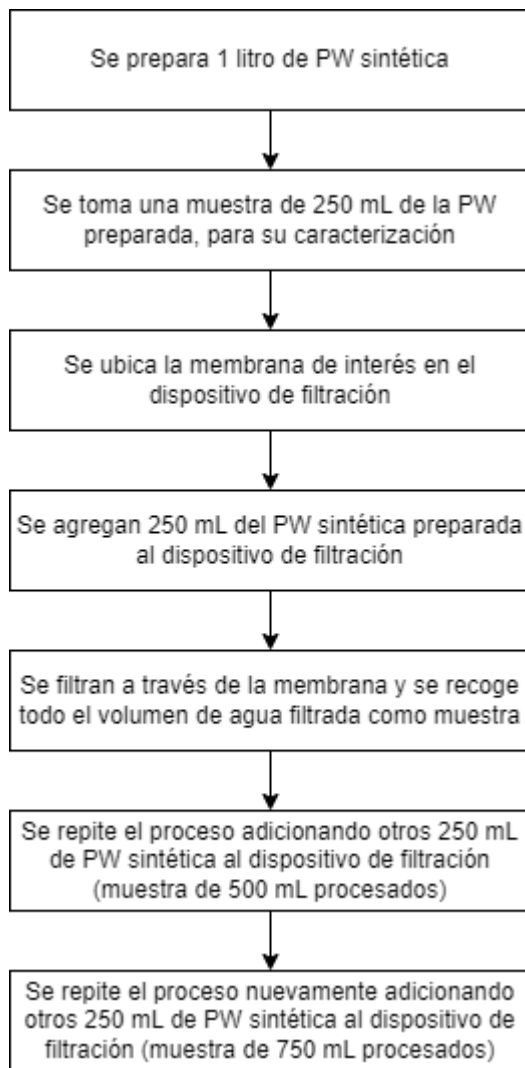


Figura 19. Procedimiento de filtración de cada lote PW sintética a través de la membrana. Por último, luego de ser tratadas en el proceso de regeneración, ambas membranas funcionalizadas se sometieron a un nuevo ciclo de filtración de PW sintética, con el fin de evaluar que la membrana mantenga su capacidad de remoción de contaminantes.



## **3. Capítulo 3: Resultados**

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el seguimiento de la metodología y el análisis de estos. En este caso se presentarán los resultados en tres grupos:

1. Caracterización del MI producido a través de los diferentes mecanismos de reacción.
2. Caracterización de la membrana de MI producida por electrohilado, incluyendo los estudios de permeabilidad y ángulo de contacto.
3. Evaluación del proceso de filtración y regeneración de las membranas estudiadas, utilizando el PW sintética preparada.

### **3.1 Caracterización del MI**

#### **3.1.1 Síntesis del azoderivado aminofenol**

Se llevó a cabo la síntesis de la molécula pequeña 4-fenilazofenol, obteniendo el derivado con un rendimiento del 79 %. Se obtuvo como un sólido naranja oscuro el cual producía soluciones etanólicas de coloración amarilla, característico del *Solvent Yellow 7*, nombre comercial de este compuesto. El compuesto fue analizado por espectroscopía IR, Figura 20, obteniendo información valiosa de los grupos funcionales presentes en su estructura

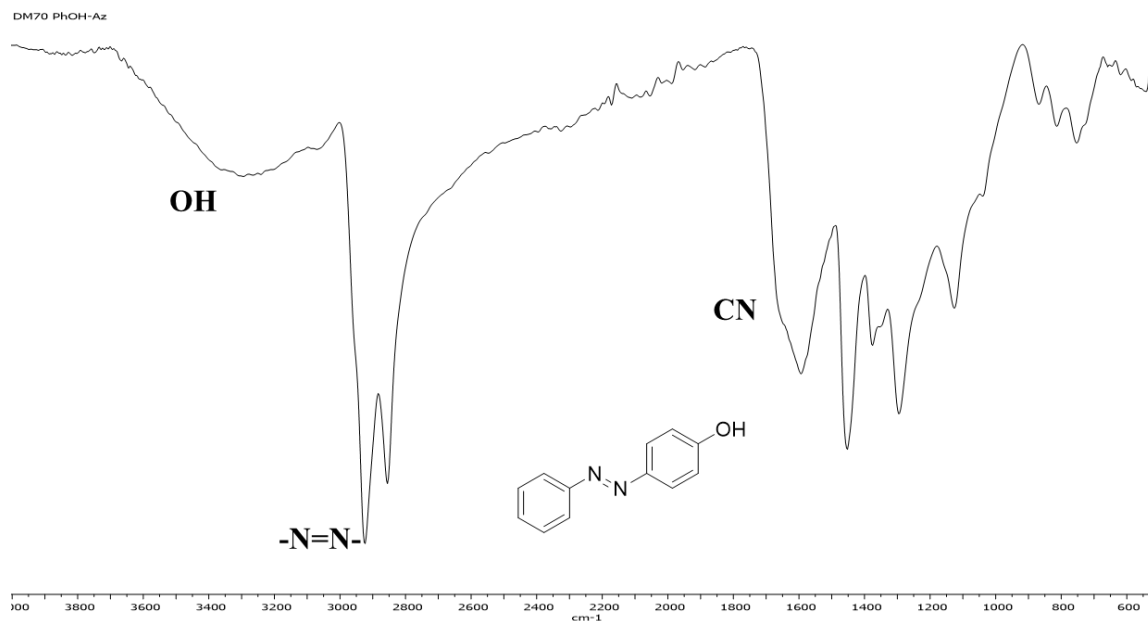


Figura 20. Espectro IR del 4-fenilazofenol

Se observaron bandas de tensión de los grupos hidroxilos pertenecientes al fenol de partida a  $3400\text{ cm}^{-1}$ . De igual forma se encontró la señal correspondiente al grupo azo  $\text{-C-N=N-C-}$  a  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Otra señal importante que se identificó durante esta caracterización es el modo vibracional  $\text{-CN=}$  alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  como una banda ancha característica de los grupos nitrogenados. Por otro lado, se observó que la aromaticidad del material carbonoso se mantuvo después de la reacción, determinado por las tres bandas a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Con esta caracterización se identificó la presencia de los principales grupos funcionales, presumiendo la obtención de la molécula pequeña propuesta (Chemical Book, 2023).

El siguiente paso de la caracterización empleado para corroborar la formación de la estructura fenilazofenólica fue el uso de  $^1\text{H-RMN}$ . En este caso se realizó el análisis usando dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- $d_6$ ), el cual fue empleado como referencia para las asignaciones

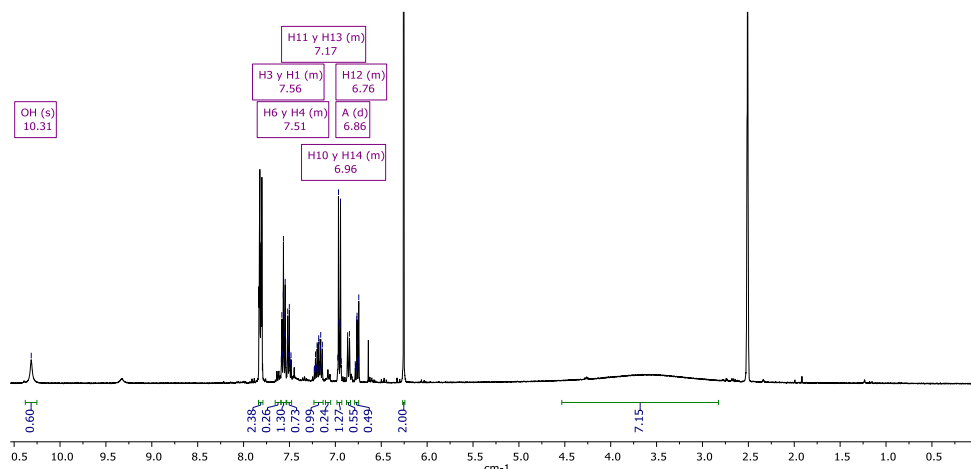


Figura 21. Espectro de 1H-RMN de 400 MHz

En primera instancia fue posible corroborar la cantidad de protones presentes en la especie molecular (H10). Se observa una señal correspondiente a moléculas de agua que no se liberaron de la muestra, lo cual no interfiere con el análisis de las señales que corresponde al compuesto. Todas las señales aparecieron en la región aromática (> 6 ppm), lo cual es un indicio de la obtención del derivado azo. Por otro lado, no se detecta mayores impurezas en la muestra lo cual indica que el proceso es altamente selectivo. Hay una señal alrededor de 10,5 ppm atribuida al grupo funcional OH. Sin hacer un análisis muy profundo del espectro obtenido se puede comparar con algunos reportes donde analizan este compuesto, ya reportado en la literatura (Liu, y otros, 2000). Con el producto de referencia obtenido, se conoció el proceso para aplicar en nuestro material carbonoso y posterior dopaje de las membranas.

### 3.1.2 Síntesis del AzoMCR

El material fue obtenido en estado sólido con aspecto carbonoso con un rendimiento superior al 100 %. Esto hace presumir la adición de masa por la inclusión de la fracción azo en la estructura carbonosa. Inicialmente se realizó el análisis por espectroscopía IR, presentado en la Figura 22, identificando los principales grupos funcionales presentes en el material.

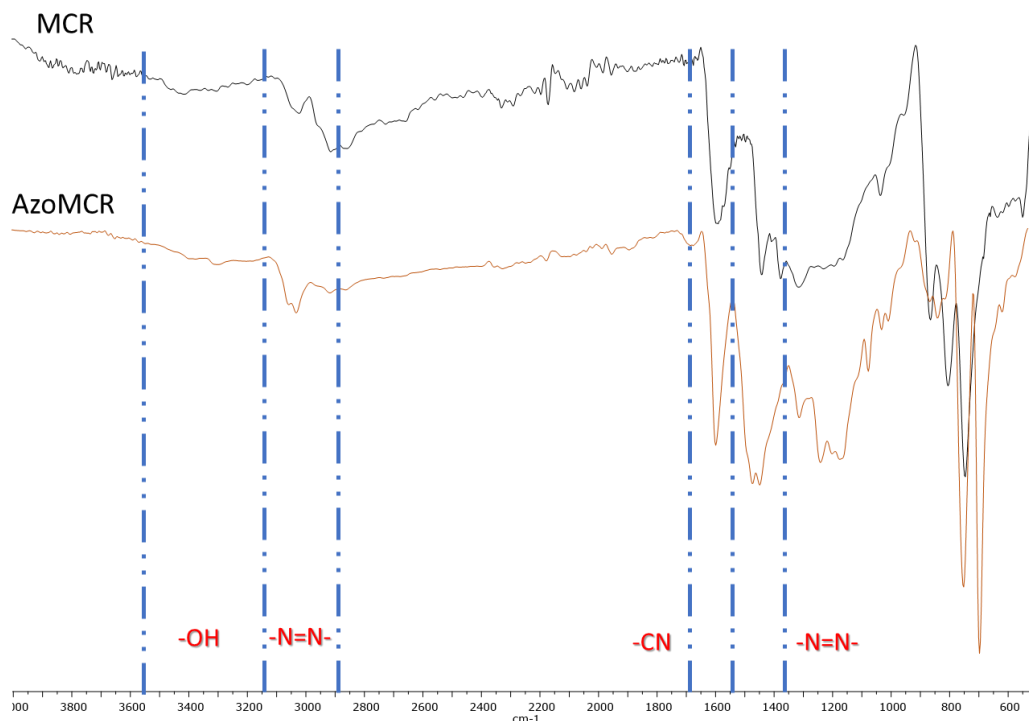


Figura 22. Comparación de los Espectros IR del MCR y el derivado Azo

En el espectro se pueden observar las modificaciones químicas realizadas al MCR ya que el material se lava con agua y con etanol para remover cualquier impureza o molécula pequeña presente como mezcla mecánica. En el material se identificaron señales de los grupos funcionales principales a 3400 (-OH), 3000 (-N=N-), 1600 (-CN) y 1450 (-N=N-)  $\text{cm}^{-1}$  (Sigma Aldrich, 2024). Esto permite comprobar la hipótesis de esta reacción nunca propuesta para este tipo de residuo carbonoso. Posteriormente se llevaron a cabo análisis de la superficie del material mediante XPS como se observa en la Figura 23, donde la banda de energía de enlace con más relevancia está asociada al doble enlace nitrógeno-nitrógeno (Luo, y otros, 2018), los resultados de la especiación se presentan en la Tabla 6. Con este análisis se observó la presencia de grupos nitrogenados atribuidos al enlace -N=N- perteneciente a la superficie del derivado AzoMCR. Con esto se comprueba la inclusión del grupo en la estructura del MCR, así es posible que la adición al anillo aromático de los bordes del carbono.



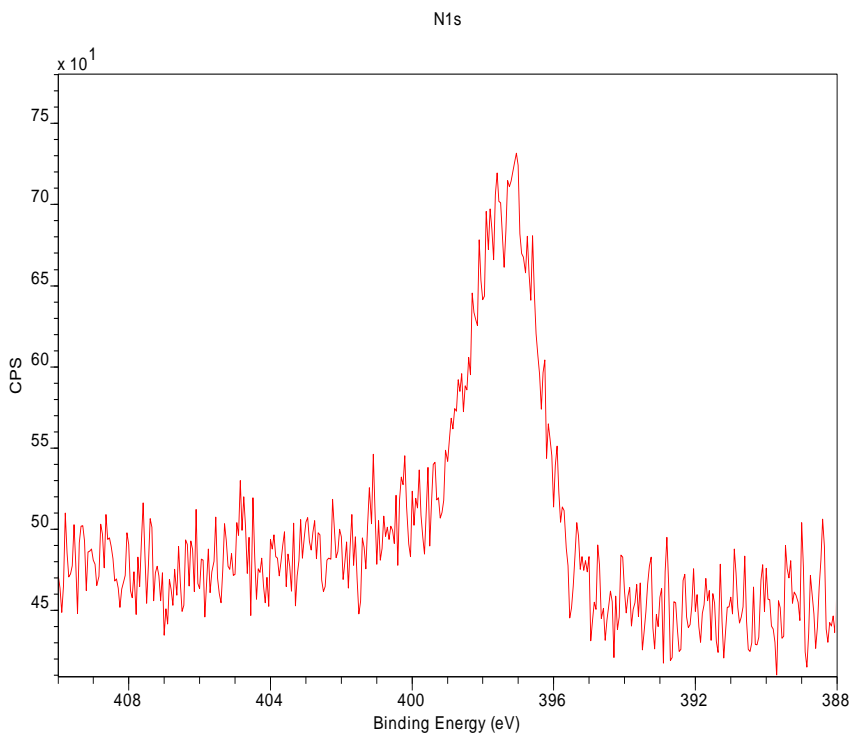


Figura 23. Análisis estructural por XPS de la muestra del MI

Tabla 6. Especies químicas encontradas en la superficie del AzoMCR

Especiación Química					
Muestra	Elemento	Energía De Enlace	Especie Asignada	Área	% Atómico
AzoMCR	C	284,8	C-(C,H)	29435,8	58,34
		285,58	C-N	9717,28	19,26
		286,45	C-O	3117,34	6,179
	O	532,52	(C=O)-OH	3268,8	6,479
		535,36	(C=O)-OH	581,572	1,153
	N	<b>400,49</b>	<b>-N=N-</b>	<b>2371,87</b>	<b>4,701</b>
	Na	1073,45	Na <sup>+</sup>	570,84	1,131
	F	690,42	F <sup>-</sup>	658,937	1,306
Si	102,54	Si-O	730,809	1,448	

Con la confirmación de la modificación química del MCR, se continuó con la preparación del composito AzoMCR y el polímero seleccionado para la formación de las membranas mediante electrohilado.

### 3.2 Caracterización de la membrana MI

La membrana se produjo usando una dispersión de 5% en peso del MI desarrollado, 10% del precursor polimérico de tipo acrílico y el 85% restante de solvente orgánico, como se observa en la Figura 24. Se tomaron 5 mL de esta dispersión y fueron alimentados a la jeringa dosificadora del equipo de electrohilado, la cual a una tasa de 0,5 mL/h, a una distancia de 11 cm de la superficie móvil y con una diferencia de potencial de 14,0 kV, realizó la producción de la membrana del MI, como se puede apreciar en la Figura 25.

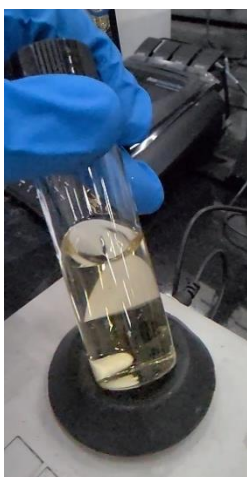


Figura 24. Agitación por vibración orbital de la dispersión del MI y el precursor polimérico

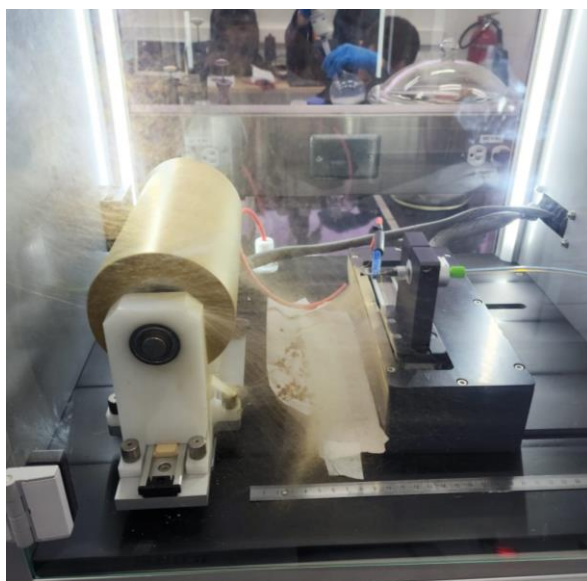


Figura 25. Proceso de producción de la membrana del MI

Luego de 10 horas, al finalizar el proceso de producción de la membrana dotada con el MI, se removi6 cuidadosamente del equipo la membrana y se separ6 en dos lotes, uno de los cuales se someter6 a un proceso de curado a 80°C durante 24 horas, denominada membrana curada y otro lote que no ser6 expuesto al proceso de curado, llamada membrana no curada. A estos dos lotes de membranas se les realizo el an6lisis de TGA y SEM, cuyos resultados ser6n expuestos a continuaci6n:

### 3.2.1 An6lisis TGA de las membranas de MI

El estudio de TGA se realiz6 iniciando a una temperatura de 25 °C y llev6ndola hasta 400 °C, en una rampa de 5 °C por minuto, la atm6sfera inerte del estudio se cre6 usando un flujo constante de nitr6geno de 25 mL/min.

Se sometió al an6lisis TGA una muestra de 5,7221 mg de la membrana de MI curada, obteniendo los siguientes resultados:

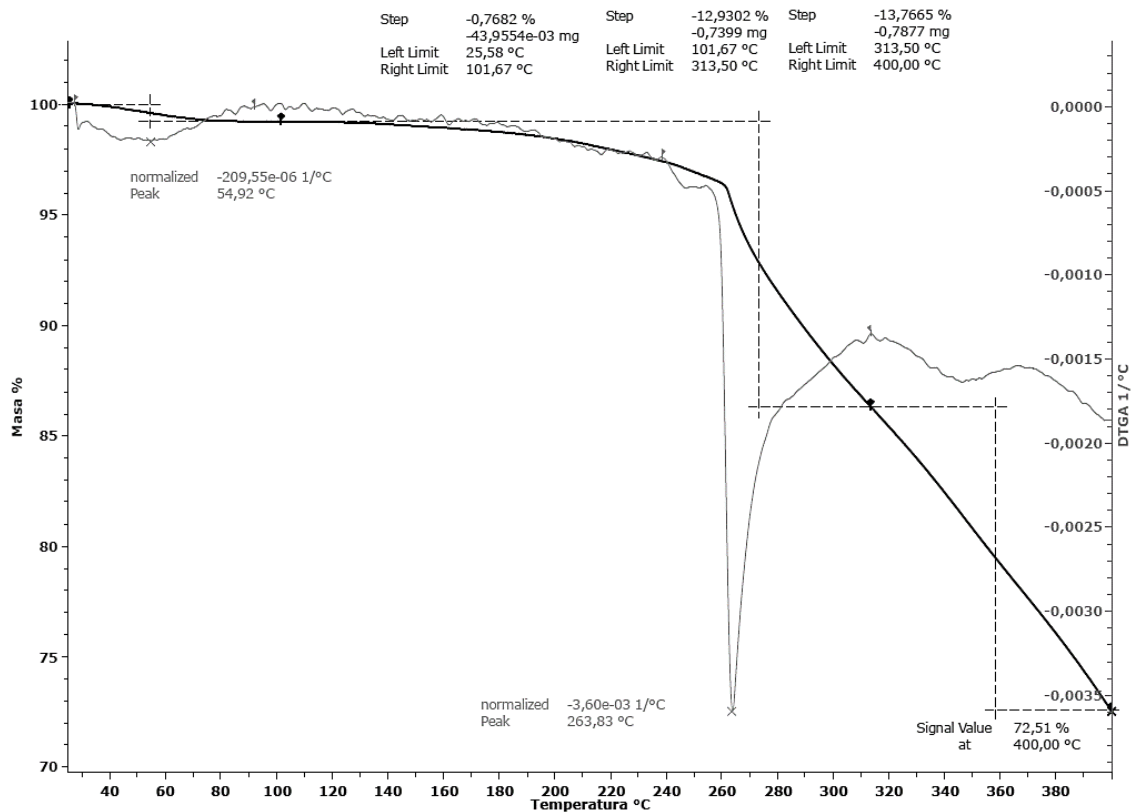


Figura 26. Termograma de la membrana de MI curada

Por otro lado, el análisis TGA para la membrana de MI no curada se realizó para una muestra de 5,2581 mg, obteniendo el siguiente comportamiento:

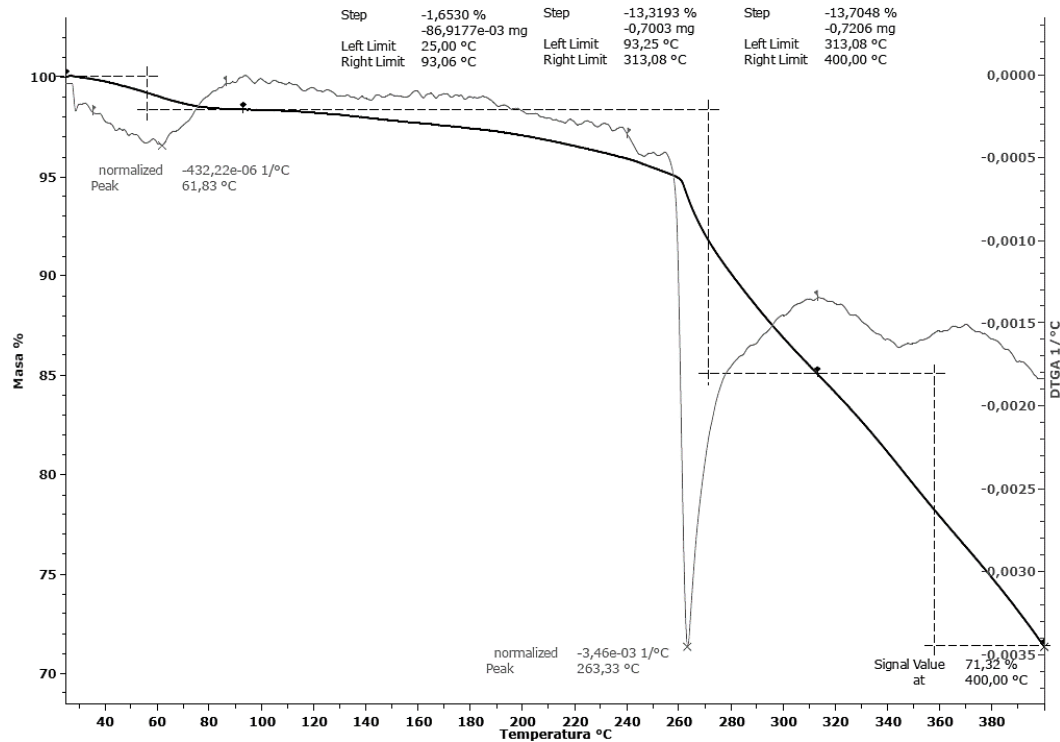


Figura 27. Termograma de la membrana de MI no curada

Como se puede observar en la Figura 26 y en la Figura 27, ambas gráficas presentan un comportamiento similar. Las dos membranas se degradan térmicamente al ser sometidas a una temperatura superior a los 260 °C. Este comportamiento se debe a la presencia del componente principal de la membrana, la fibra acrílica, la cual representa un 67 % del MI. Por tal razón, la pérdida de masa es alrededor del 72 %, acercándonos a los valores de fibra utilizados en la composición final del material y teniendo en cuenta el carbono residual.

Una diferencia para remarcar, y que evidencia el efecto del proceso de curado, es el primer escalón de degradación térmica comprendido entre 25°C y 100°C, en este rango de temperaturas se da la remoción de compuestos volátiles presentes en las membranas, y que ya fueron removidos en aquella que fue sometida al proceso de curación, es por esta razón que el porcentaje en masa degrada en este escalón es menor para el análisis de la membrana curada, siendo 0,78 % para la membrana

curada y 1,65 % para la membrana no curada. Dentro del tratamiento térmico no se observa desprendimiento de moléculas pequeñas asociadas a fragmentos de las modificaciones químicas realizadas. Esto incluye el grupo funcional azo presente en el derivado azo-MCR.

El efecto en composición del proceso de curado no es realmente significativo, y no tiene un efecto como tal en el desarrollo de la membrana, sin embargo, es importante resaltar que el proceso de curado hace que la membrana tenga una mayor resistencia mecánica y sea menos adhesiva a las superficies, esto evidenciado en la disminución de filamentos en el cuerpo de la membrana. Uno de los aspectos a resaltar es la potencial aplicación del material en procesos donde las temperaturas se encuentren en estos intervalos de trabajo.

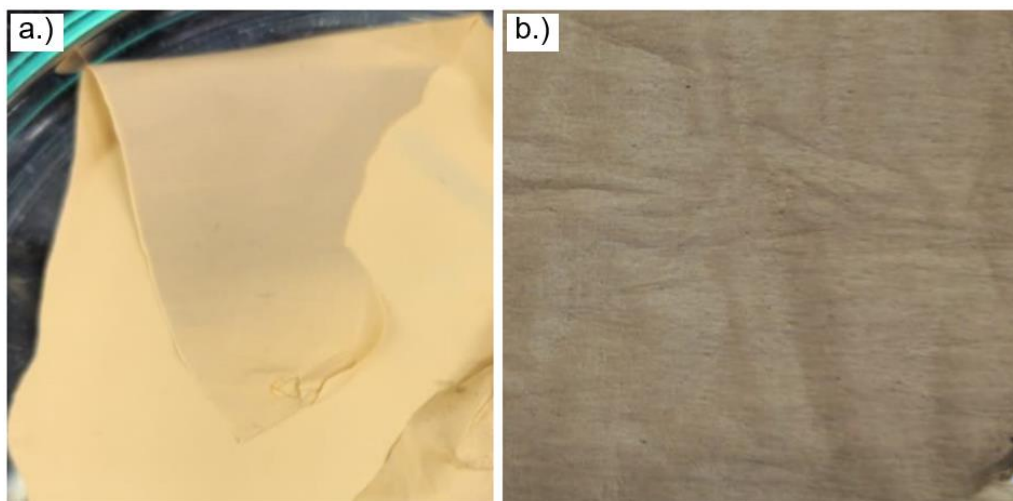


Figura 28. Fotografías de las membranas (a) curada (b) no curada

### 3.2.2 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido SEM de las membranas de MI

Los resultados obtenidos por el análisis SEM se obtuvieron usando el microscopio electrónico QUANTA 450 con sistema de rayos X, a través del método de detección de electrones retro dispersos (BSE). Asimismo, con el fin de minimizar posibles errores asociados al proceso de medición, el análisis de composición elemental se realiza con al menos 10 repeticiones de las áreas de interés de la muestra. De la misma manera que se realizó en el estudio TGA, el análisis SEM se realizará tanto

para una muestra de la membrana de MI curada como para una membrana de MI no curada.

El análisis SEM en la muestra de membrana de MI curada permitió observar que está compuesta por fibras con un alto contenido de carbono y nitrógeno, así como oxígeno en menor proporción. Estas fibras se encuentran orientadas de manera aleatoria y sin orden definido, cuyos diámetros varían entre aproximadamente 750 nm y 1,5  $\mu\text{m}$ . Aunque la mayoría de las membranas se encuentran sueltas, existe una menor proporción en la que se encuentran enrolladas, esto debido al proceso de producción de electrohilado sobre una superficie móvil. Adicionalmente, se observan fibras gruesas de mayor diámetro, con valores entre valores entre 2,7  $\mu\text{m}$  y 4,3  $\mu\text{m}$ . La obtención de éstas se da en sitio en los que se cuantifica mayor presencia de nitrógeno, debido a la funcionalización del material, y la presencia de contaminantes como azufre, aluminio, sodio, cloro, potasio y calcio (Figura 30 a Figura 32).

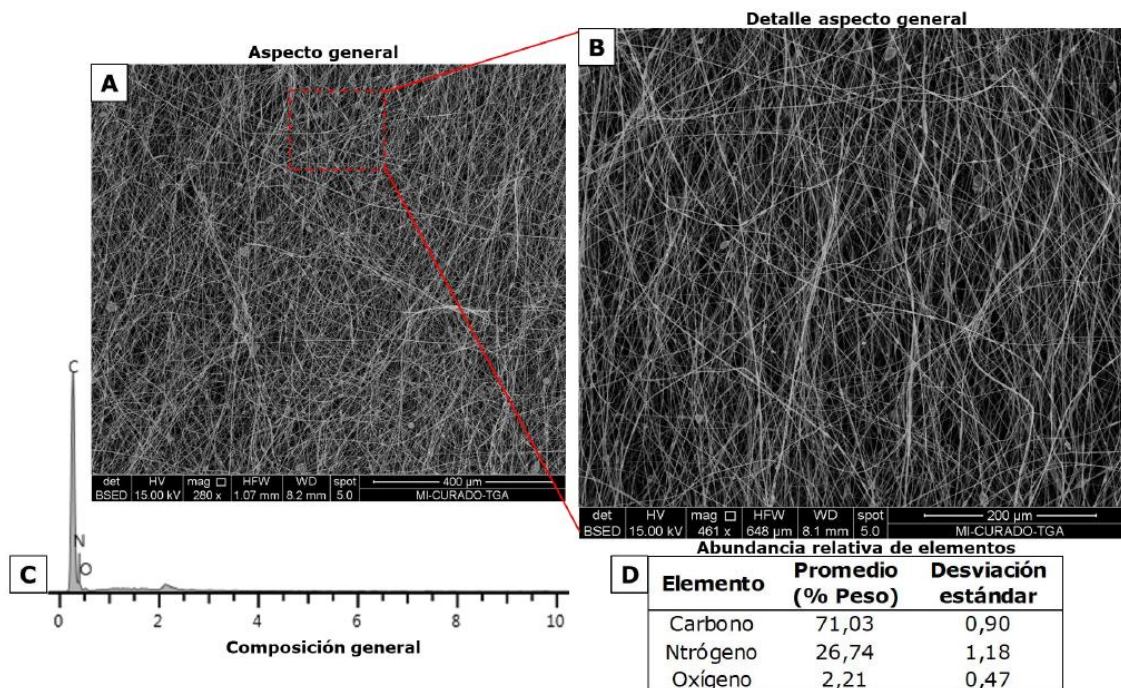


Figura 29. Caracterización general SEM de la muestra de membrana de MI curada. (A) Aspecto general de la membrana (B) Detalle de área de interés de la morfología de la membrana (C) Composición general de la muestra analizada (D) Abundancia relativa de elementos en su composición

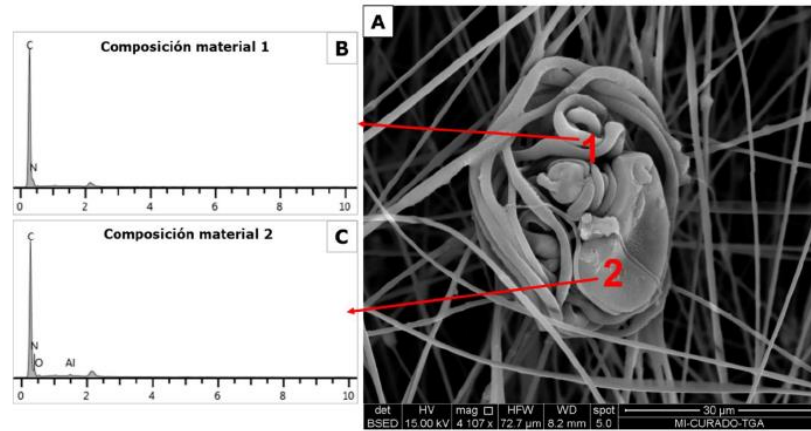


Figura 30. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición de las fibras entrelazadas de la membrana (C) Composición del contaminante identificado

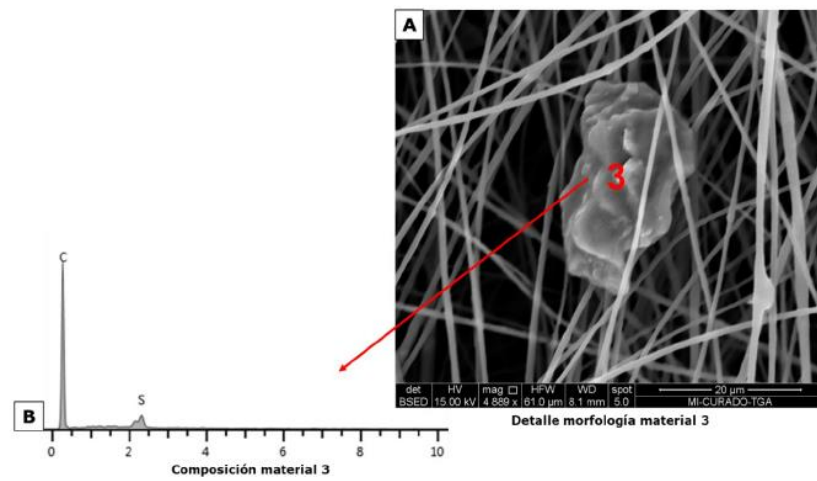


Figura 31. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición del contaminante identificado

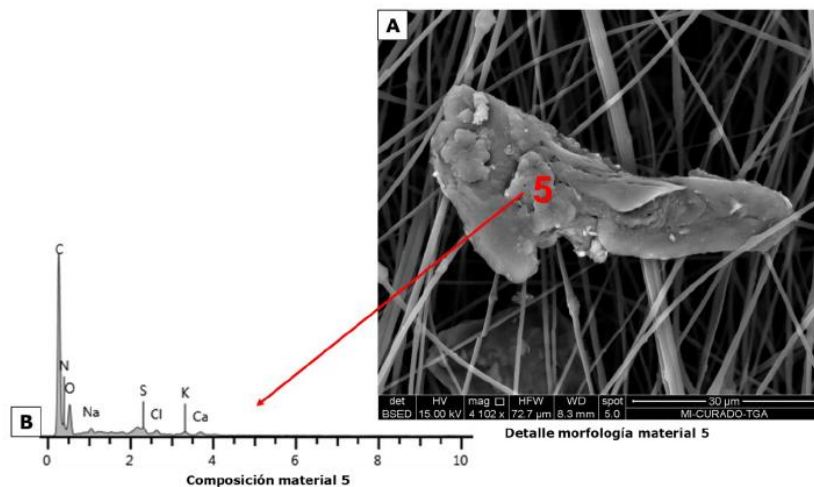


Figura 32. (A) Detalle morfológico de uno de los contaminantes de la membrana (B) Composición del contaminante identificado

Ahora bien, en cuanto se refiere al estudio de la membrana de MI no curada, también se observó que las fibras que la componen tienen un alto contenido de carbono y nitrógeno, y oxígeno en una menor proporción. El diámetro de las fibras para esta muestra se encontró entre 540 nm y 1780 nm (Figura 33). Al igual que en la muestra curada, en este caso se encontraron fibras en su mayoría sueltas, pero también se observó una menor proporción de fibras enrolladas (Figura 34). También se encontraron áreas enriquecidas de nitrógeno, representado por fibras engrosadas hasta 12,5  $\mu\text{m}$  de ancho, y la presencia de contaminantes como calcio y azufre (Figura 35).

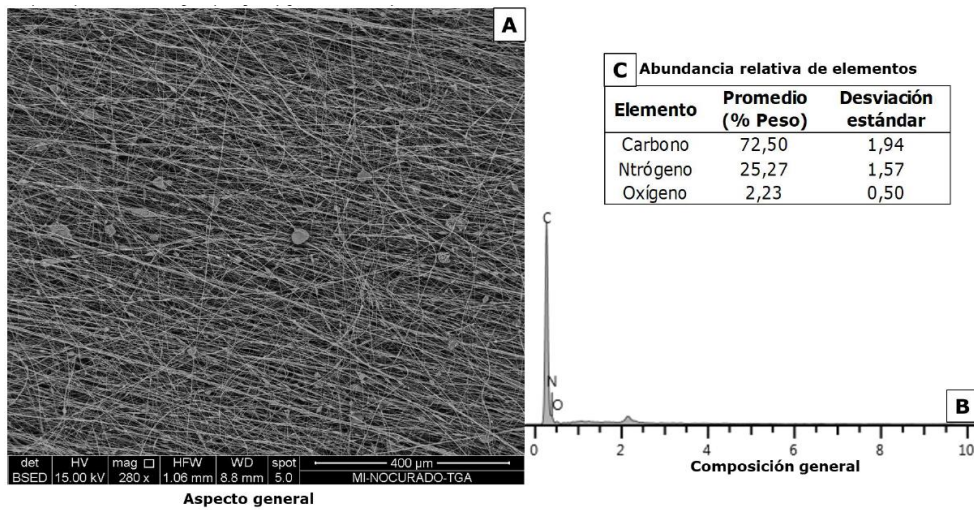


Figura 33. Caracterización general SEM de la muestra de membrana de MI no curada. (A) Aspecto general de la membrana (B) Composición general de la muestra analizada (C) Abundancia relativa de elementos en su composición

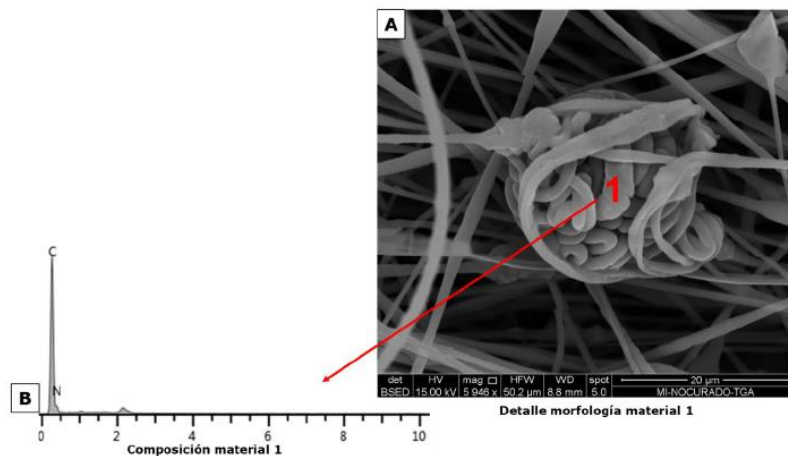


Figura 34. (A) Detalle morfológico de las fibras enrolladas (B) Composición de las fibras enrolladas de la membrana



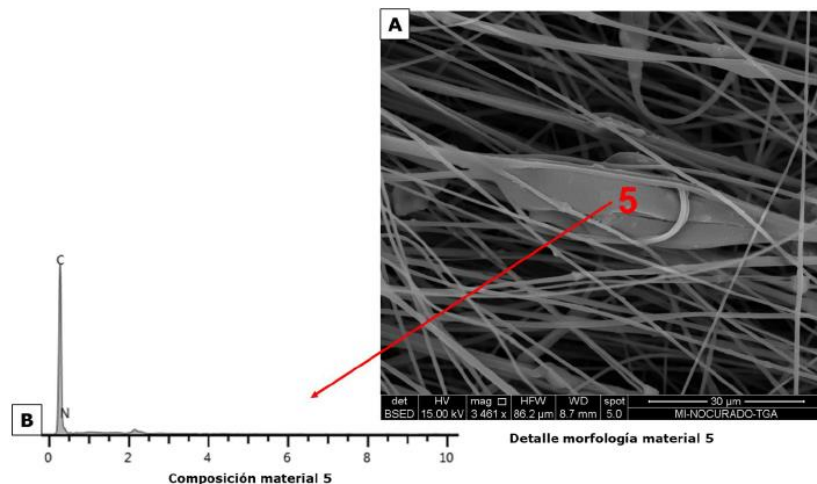


Figura 35. (A) Detalle morfológico de las fibras enriquecidas con nitrógeno, evidenciando la presencia de compuestos azoderivados (B) Composición de las fibras enriquecidas con nitrógeno

De forma general, las muestras de membrana de MI tanto curada como no curada presentan composiciones químicas similares, lo cual como se mencionó anteriormente se debe a que el proceso de curado no compromete ningún cambio en la composición química de la membrana, lo cual también se pudo apreciar en el hecho de que las fibras de las dos muestras presentan aspectos y tamaños similares. El análisis SEM permitió identificar que las fibras de la muestra curada presentan una orientación más desordenada y aleatoria, lo cual puede estar asociada a la eliminación de residuos que pudieran estar entre membranas, obligándose a enrollarse y darle así una mayor resistencia mecánica.

En la muestra de membrana de MI sometida al proceso de curación fue común la identificación de fibras con aspecto plano y ancho, llegando a diámetros superiores a los 2,0  $\mu\text{m}$  con composición de carbono y nitrógeno. En cuanto a los contaminantes presentes en las dos muestras de membranas, estos son originarios del material carbonoso usado como soporte para las reacciones de producción del MI.

### 3.2.3 Estudio de permeabilidad de la membrana de MI

Con base en los resultados obtenidos en los estudios de TGA y SEM se determinó que la membrana de MI sometida al proceso de curación sería la membrana seleccionada para el desarrollo del resto de análisis y evaluación del proceso de remoción de contaminantes orgánicos.

$$d_{membrana} = 4 \text{ cm}$$

$$A_{membrana} = \frac{\pi(d_{membrana})^2}{4} = \frac{\pi(4 \text{ cm})^2}{4} = 12,56 \text{ cm}^2 = 0,00126 \text{ m}^2$$

Inicialmente se evaluó una membrana sin funcionalizar, dopada únicamente de un 5% del precursor polimérico de tipo acrílico, que para efectos de la muestra de cálculo tardó 21 minutos y 40 segundos en filtrar los 250 mL de agua desionizada. De este modo:

$$\Delta t = 21'42'' = 1302 \text{ seg} = 0,362 \text{ h}$$

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta P \Delta t A_{membrana}} = \frac{0,25 \text{ L}}{0,552 \text{ bar} \cdot 0,362 \text{ h} \cdot 0,00126 \text{ m}^2} = 997,27 \text{ L}/\text{bar} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2$$



Figura 36. Membrana sin funcionalizar después de la primera prueba de medición de permeabilidad

En la Tabla 7 y en la Tabla 8, se presentan los resultados del triplicado obtenido para la membrana sin funcionalizar y funcionalizada:

Tabla 7. Resultados de permeabilidad obtenidos para la membrana sin funcionalizar, la cual servirá de blanco para realizar la comparación

<b>Tiempo (s)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Flux J (L/bar·h·m<sup>2</sup>)</b>
1302	0,3617	997,27
1318	0,3661	985,16
1332	0,3700	974,81

El promedio de permeabilidad para la membrana sin funcionalizar es de 985,75 L/(bar·h·m<sup>2</sup>).

Tabla 8. Resultados de permeabilidad para la membrana de MI

<b>Tiempo (s)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Flux J (L/bar·h·m<sup>2</sup>)</b>
1425	0,3958	911,19
1446	0,4017	897,96
1440	0,4000	901,70

El promedio de permeabilidad para la membrana de MI es de 903,61 L/(bar·h·m<sup>2</sup>).

En comparación con la membrana sin funcionalizar, la membrana de MI disminuye su permeabilidad en un 8,3% esto asociado a una posible disminución de la porosidad de la membrana al insertar material carbonoso disperso en su matriz, no obstante, los valores obtenidos de permeabilidad se encuentran dentro de los reportados por la literatura (Glass, y otros, 2021), esto permite usar la membrana de manera adecuada en los procesos de filtración lineal.

### **3.2.4 Estudio de ángulo de contacto de la membrana de MI**

De la misma manera que se realizó el estudio de permeabilidad, la evaluación del ángulo de contacto se realizará a través de la comparación con una membrana sin funcionalizar que servirá de blanco y visualizar el efecto de la funcionalización de la membrana con el MI a su afinidad por el agua y el aceite.

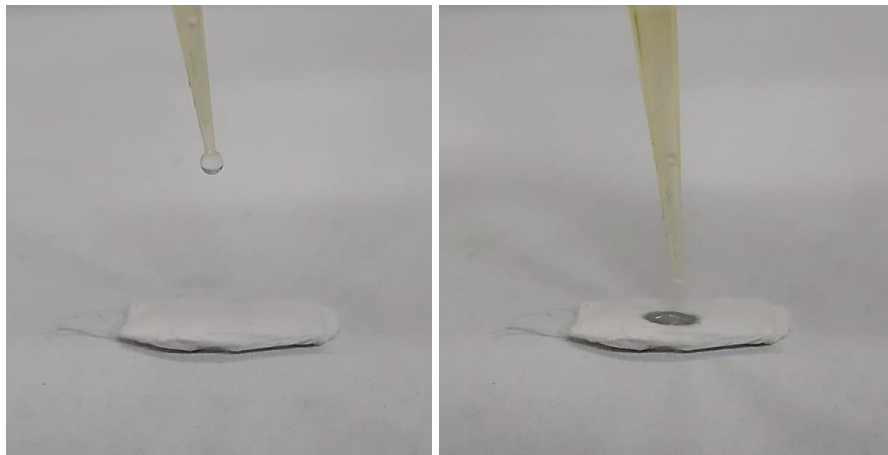


Figura 37. Prueba de afinidad al agua de la membrana sin funcionalizar

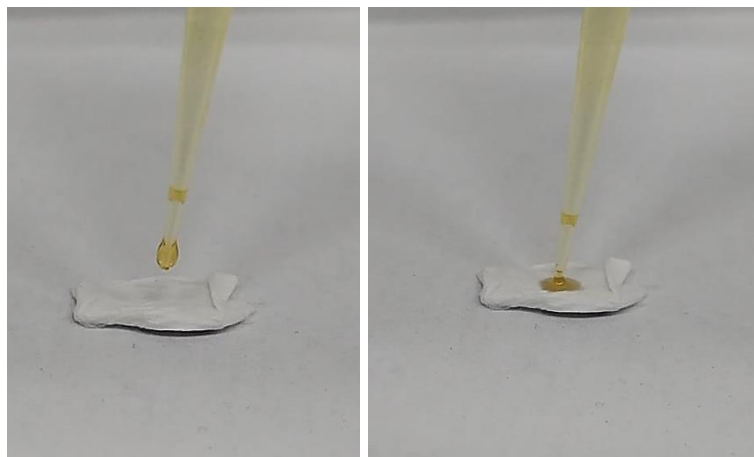


Figura 38. Prueba de afinidad al aceite de la membrana sin funcionalizar

Como se puede observar en la Figura 37 y en la Figura 38, la membrana producida sin adición del MI, con solo el precursor polimérico y el solvente orgánico es afín tanto al agua como al aceite, su adsorción rápida no permite realizar el estudio de ángulo de contacto.

Ahora bien, la membrana funcionalizada con el MI, obtuvo los siguientes comportamientos de afinidad:



Figura 39. Prueba de afinidad al agua de la membrana funcionalizada con MI



Figura 40. Evaluación del ángulo contacto para la membrana funcionalizada con el MI

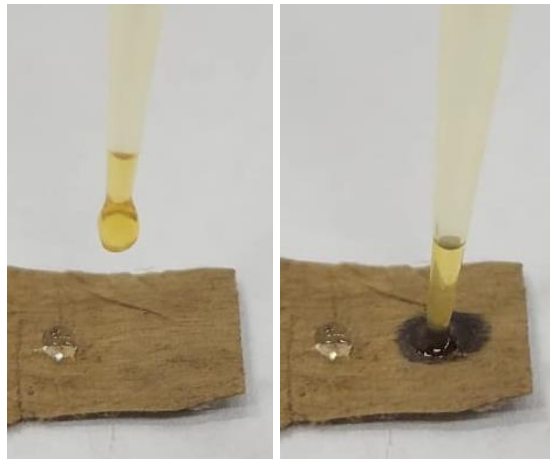


Figura 41. Prueba de afinidad al aceite de la membrana funcionalizada con MI

Como se puede observar en la Figura 39 y en la Figura 41, el comportamiento de la membrana funcionalizada es diferente a la membrana blanco, en este caso se puede apreciar que la presencia del MI hace que la membrana adquiera características hidrofóbicas, lo que se puede corroborar en un ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$ , no obstante normalmente es oleofílico y la adsorción rápida del aceite no permite realizar el estudio de ángulo de contacto.

Ahora bien, luego de exponer la membrana dotada del MI a un estímulo de luz UV durante 10 minutos se aprecia el siguiente comportamiento en cuanto a la afinidad con el aceite.



Figura 42. Prueba de afinidad al aceite de la membrana funcionalizada con MI, luego de ser estimulado con luz UV durante 10 minutos

La Figura 42 permite corroborar el cambio de características de afinidad luego de la estimulación externa usando luz UV, en este caso al ser expuesto la membrana mantiene sus características hidrofóbicas y se transforma también en un material oleofóbico.

### **3.3 Evaluación del proceso de remoción de contaminantes orgánicos**

Con respecto al proceso de evaluación estática, se observaron algunas dificultades en la medición de los procesos de remoción mediante este método. La agitación prolongada de la muestra de PW sintética favoreció los fenómenos de coalescencia de las gotas de aceite dispersas en la matriz, lo que resultó en la formación de partículas de aceite más grandes y su precipitación hacia la parte superior del recipiente de muestra de agua. Esto evitó que estos contaminantes entraran en contacto con la membrana.

Además, al retirar la membrana sumergida en esta muestra, se observó que se generaba adherencia con la capa de aceite separada como se observa en la Figura 16, lo cual alteraría las mediciones y haría que los resultados de remoción por parte del MI no fueran válidos.

Adicionalmente, otro desafío que surgió durante el proceso de evaluación estática de la remoción de contaminantes fue la cantidad de muestra de PW disponible. La metodología para la medición de G&A requiere al menos 250 mL de agua. Sin embargo, el proceso de remoción estática se llevó a cabo en muestras de 25 mL de PW con el objetivo de utilizar una menor cantidad de membrana de MI, debido a la limitación en su disponibilidad por la síntesis. Esto implicaría un proceso de dilución de la muestra de agua y su transferencia a otro recipiente, comprometiendo así la exactitud de la medición.

Por otro lado, para la evaluación del proceso de remoción dinámica se seguirá la metodología de filtración para tres diferentes membranas:

- MEMBRANA #1: Membrana de MI cuya regeneración se realizará a través de las propiedades inteligentes, es decir estimulando con luz UV.
- MEMBRANA #2: Membrana de MI cuya regeneración se realizará sin usar las propiedades inteligentes.
- MEMBRANA #3: Membrana sin MI.

En la Tabla 9, se presentan los resultados obtenidos para los tres ciclos de filtración en cada una de las 3 membranas estudiadas:

Tabla 9. Resultados de los tres primeros ciclos de filtración para cada una de las membranas

Membrana	Entrada (PW sintética)	Vol_250	Vol_500	Vol_750
	G&A (mg/L)	G&A (mg/L)	G&A (mg/L)	G&A (mg/L)
1	160,0	43,3	37,3	26,1
	108,0	12,4	10,1	17,7
	94,2	23,0	18,1	24,9
2	196,0	50,0	42,8	48,3
	226,0	95,8	98,2	83,5
	90,1	41,7	49,1	19,5
3	208,0	197,0	207,0	208,0
	208,0	213,0	213,0	213,0
	90,5	94,8	80,4	91,2

Es importante resaltar que cada una de las membranas procesó 2.250 mL de PW sintética al realizar tres ciclos con tres diferentes lotes de PW sintética como se observa en el procedimiento mencionado en la Figura 19, la diferencia de concentraciones en la entrada se debe a que cada ciclo de filtración se evaluó con una muestra de PW sintética diferente, lo cual representa el dinamismo de la variación de concentraciones que podrían ingresar al sistema de filtración en un ambiente relevante, como sería el fluido a tratar en una estación real. El flux de filtración de las membranas se mantuvo constante entre 1,50 y 2,50 gpm/ft<sup>2</sup>, el cual es un flux adecuado para este tipo de sistemas de filtración por membranas y permitirá su escalabilidad a mayores capacidades.

El diseño del prototipo para llevar a cabo una filtración de tipo *dead-end* supuso un desafío para manejar mayores flujos asociados a mayores presiones. Al intentar aumentar las presiones utilizando nitrógeno como gas de compresión para incrementar las velocidades del fluido a través de la membrana, se presentaron constantes fugas y desacoplamiento de la tapa de este prototipo. A medida que la membrana se satura estos problemas se agravan, ya que se ha demostrado que la retención de grasas y aceites en este tipo de membranas causa taponamiento debido a la coalescencia y la deformación de los poros (Huang, Ras, & Tian, 2018), lo que supone una mayor restricción al flujo.

Por lo tanto, se decidió realizar los procesos de filtración por gravedad, lo que se tradujo en los bajos flujos evidenciados en los bajos fluxes de filtración. La fluidodinámica de los procesos de filtración a través de la membrana siempre estuvo en el régimen laminar, debido a números de Reynolds menores a 2.000 asociados a flujos del orden de los 3 mL/s, densidades de 950 – 980 kg/m<sup>3</sup> y viscosidades cercanas a los 2,5 Pa\*s, propiedades obtenidas por simulación, que obedecen a las recomendaciones de la literatura para este tipo de membranas (Tummons, Tarabara, Wei Chew, & Fane, 2016).



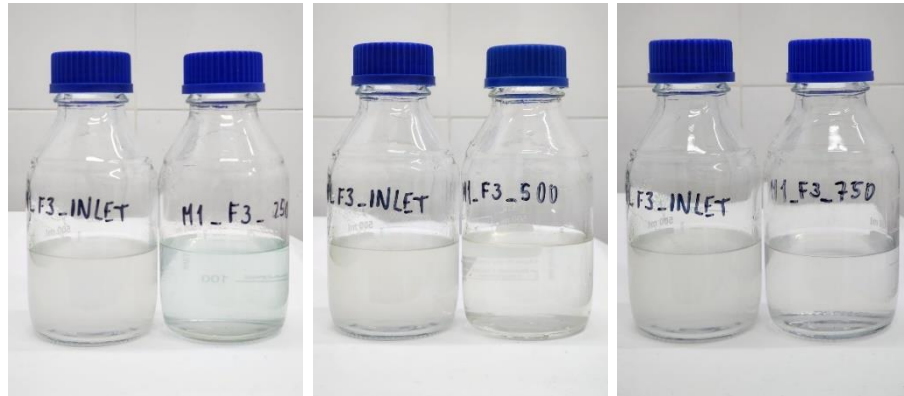


Figura 43. Muestras de tercer ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #1



Figura 44. Muestras de primer ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #2

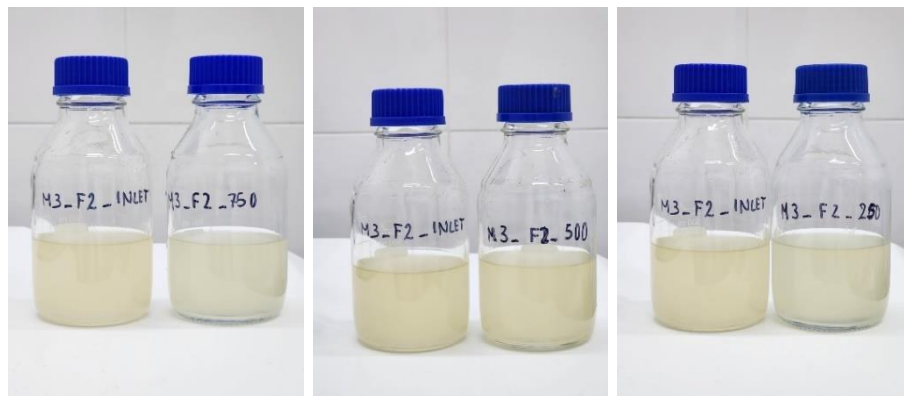


Figura 45. Muestras de segundo ciclo de filtración realizado por la MEMBRANA #3

Ahora bien, no se llevó a cabo el proceso de seguimiento de remoción de fenoles debido a que la concentración de fenoles en el agua de producción de Castilla, el campo de interés, es en promedio menor a 0,5 mg/L. Esto significa que para realizar la evaluación de la retención de fenoles por parte de la membrana de MI, se requeriría medir las concentraciones utilizando el método de HPLC o cromatografía líquida de alta resolución, método en el cual la muestra líquida se pasa a través de

una columna de cromatografía, empacada con un material estacionario y a partir de las diferencias de afinidad relativa entre la fase estacionaria y el compuesto de interés, se separa, detecta y cuantifica a partir de diferentes metodologías como UV-visible o fluorescencia (Belguidoum, Amira-Guebailia, Boulmokh, & Houache, 2014). Sin embargo, esto implicaría un impacto significativo tanto en el cronograma como en el presupuesto del proyecto, debido a la alta cantidad de muestras y al costo asociado con la metodología.

Con el fin de realizar una comparación entre los resultados obtenidos por el proceso de remoción en cada una de las membranas estudiadas, a continuación, se presentan las eficiencias de remoción y cantidad de contaminantes adsorbidos por la membrana en cada una de las pruebas:

Tabla 10. Eficiencias de remoción de G&A en cada uno de los ciclos de filtración

	<b>Vol_250</b>	<b>Vol_500</b>	<b>Vol_750</b>
<b>Membrana</b>	<b>remoción (%)</b>	<b>remoción (%)</b>	<b>remoción (%)</b>
<b>1</b>	72,9%	76,7%	83,7%
	88,5%	90,6%	83,6%
	75,6%	80,8%	73,6%
<b>2</b>	74,5%	78,2%	75,4%
	57,6%	56,5%	63,1%
	53,7%	45,5%	78,4%
<b>3</b>	5,3%	0,5%	0,0%
	-2,4%	-2,4%	-2,4%
	-4,8%	11,2%	-0,8%

Tabla 11. Cantidad de contaminante removido en cada uno de los ciclos de filtración

	<b>Vol_250</b>	<b>Vol_500</b>	<b>Vol_750</b>
<b>Membrana</b>	<b>mg retenidos</b>	<b>mg retenidos</b>	<b>mg retenidos</b>
<b>1</b>	29,18	30,68	33,48
	23,90	24,48	22,58
	17,80	19,03	17,33
<b>2</b>	36,50	38,30	36,93
	32,55	31,95	35,63
	12,10	10,25	17,65
<b>3</b>	2,75	0,25	0,00
	-1,25	-1,25	-1,25
	-1,08	2,53	-0,18

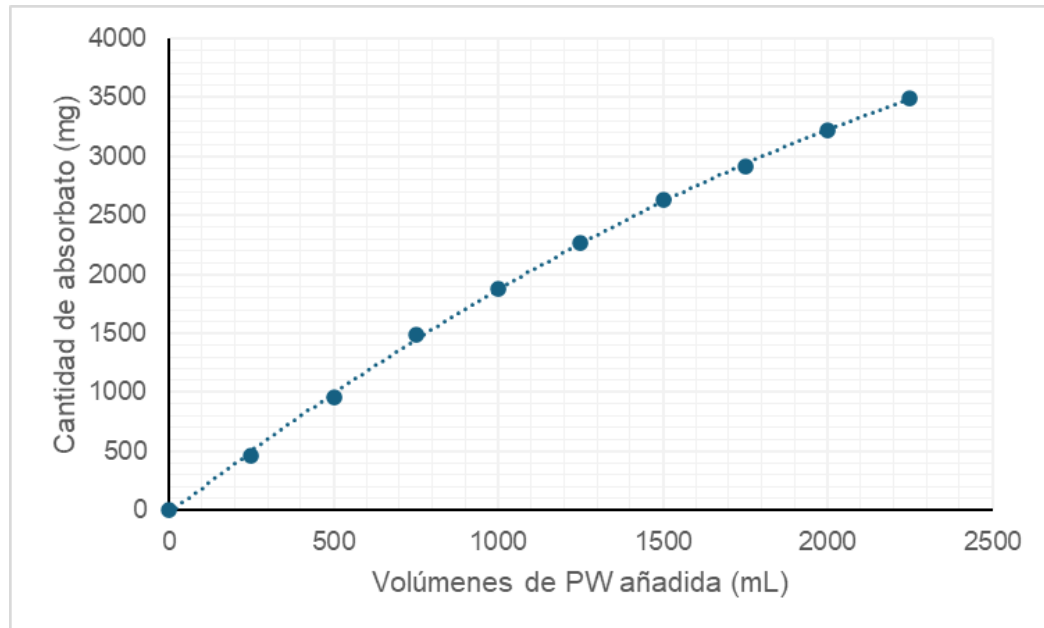


Figura 46. Isotherma de adsorción de la membrana de MI: MEMBRANA #1

La Figura 46 muestra la isoterma de adsorción de la MEMBRANA #1 obtenida a partir de los resultados presentados en la Tabla 9. En esta figura, se observa que, a pesar de haber graficado los tres ciclos de adsorción, no parece estar cerca de alcanzar el equilibrio de la adsorción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los datos se obtuvieron a partir de muestras de PW sintética con diferentes concentraciones. Por lo tanto, para construir la isoterma de adsorción de manera adecuada, es necesario partir de volúmenes con igual concentración y de un volumen de solución de PW sintética mayor.

Como se mencionó anteriormente, esto supone un desafío en su preparación, ya que la replicabilidad y el mantenimiento de la concentración de G&A en el tiempo no son constantes. A pesar de haber añadido un surfactante para mantener la emulsión del aceite en el agua, se presentan fenómenos de coalescencia que dificultan la preparación de volúmenes mayores. A pesar de esto, se puede apreciar la alta capacidad de adsorción de la membrana, donde más del 70% (aproximadamente 3.500 mg) de los contaminantes que han estado en contacto con la membrana han sido retenidos por esta.

Finalizados los ciclos de filtración, la MEMBRANA #1 fue expuesta durante 10 minutos a luz UV y posteriormente se realizó un retrolavado con 500 mL de agua limpia, manejando un factor del 22% de volumen de agua tratada para regeneración. Del mismo modo se ejecutó para la MEMBRANA #2, con la diferencia que esta no se expuso al estímulo de la luz UV.

Tabla 12. Concentración de efluente de proceso de regeneración en cada una de las dos muestras tomadas

	<b>Vol_250</b>	<b>Vol_500</b>
<b>Membrana</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>
<b>1</b>	10,80	2,48
<b>2</b>	1,82	1,02

Posterior a la regeneración, cada una de las membranas funcionalizadas con MI fue sometida a un nuevo proceso de filtración, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 13. Resultados del ciclo de filtración realizado después del proceso de regeneración de las membranas

	<b>Inlet</b>	<b>Vol_250</b>	<b>Vol_500</b>	<b>Vol_750</b>
<b>Membrana</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>	<b>G&amp;A (mg/L)</b>
<b>1</b>	48,6	14,4	12,8	18,2
<b>2</b>	49,8	40,7	34,9	43,0

Como se puede observar en los resultados presentados en la Tabla 10, las membranas dotadas con el MI exhiben eficiencias de remoción de grasas y aceites en promedio del 72,7%, lo que corrobora la capacidad del MI para la retención de contaminantes orgánicos. Por otro lado, la membrana que no tenía en su matriz el MI demostró no ser capaz de retener estos contaminantes, lo cual evidencia que es el MI el que confiere la característica oleofílica a la membrana.

La MEMBRANA #1 retuvo un total de 218,43 mg de contaminantes asociados a las grasas y aceites, mientras que la MEMBRANA #2 removió 251,85 mg. La diferencia en los valores radica en las concentraciones de entrada al proceso de filtración. Las filtraciones de la MEMBRANA #2 se realizaron con concentraciones de entrada más altas, lo que permitió que en la matriz de la membrana se alojara una mayor cantidad de contaminantes debido a un mayor diferencial en la fuerza motriz. Esto

también se reflejó en una disminución en la eficiencia de remoción cuando la concentración de entrada al proceso de filtración era menor a 90 mg/L de grasas y aceites.

En cuanto a la regeneración de la MEMBRANA #1 y la MEMBRANA #2, se observa que la irradiación con luz UV de la primera membrana permitió remover una mayor cantidad de contaminantes de la matriz de la membrana, debido a la inversión de la afinidad al aceite, como se presenta en la Figura 42. Incluso teniendo en cuenta que la MEMBRANA #2 tenía una mayor cantidad de contaminantes en su matriz y, por ende, tendría una mayor facilidad para liberarlos. Cabe resaltar que la evaluación de las condiciones de estímulo se puede realizar variando los tiempos de exposición a la radiación y la longitud de onda de la luz UV utilizada. Se llevó a cabo utilizando una lámpara de luz UV-A debido a su disponibilidad. Sin embargo, también se puede profundizar el estudio utilizando luz UV-B y UV-C, disminuyendo los tiempos de exposición.

Por último, luego de la regeneración, se realizó nuevamente un ciclo de filtración que permitió comprobar que la membrana que fue sometida al proceso de irradiación (MEMBRANA #1) mantuvo constante su eficiencia de remoción, mientras que la membrana regenerada sin el proceso de irradiación disminuyó su eficiencia de remoción a valores cercanos al 40%, debido a una saturación de los sitios oleofílicos de la membrana.

Es importante mencionar que la incertidumbre del método está dada por el menor valor de medición fiable, en este caso depende del menor valor de concentración del patrón preparado para la construcción de la curva de calibración, el cuál fue de 5 mg/L. Esto quiere decir que cada una de las mediciones de G&A por el método de espectrofotometría contaban con una incertidumbre de  $\pm 5$  mg/L. Lo cual también se ve reflejado en los resultados obtenidos en la filtración de la membrana que no estaba funcionalizada con el MI, en los que en algunos casos la concentración de G&A de salida era superior a la concentración de entrada, sin

embargo el error del método permite establecer que son valores normales y están asociados a la no remoción de la membrana sin funcionalizar.

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

- Los grupos funcionales azoderivados fueron añadidos exitosamente al MCR, corroborado a través de los espectros IR realizados al producto resultado de las reacciones. Esta adición dotó al material de características inteligentes de adsorción al aceite, como se comprobó más adelante.
- Las técnicas de caracterización del MCR sometido a reacciones son adecuadas para la comprobación de la adición de grupos funcionales, teniendo en cuenta que es importante realizar los mismos análisis al material blanco de partida, esto permitió corroborar la adición de estos grupos y su ubicación en la matriz del material.
- La técnica de producción de membrana a través del electrohilado permite la constitución de membranas a partir de diferentes tipos de materiales funcionalizados, distribuyendo en una mejor manera las propiedades sobre un área activa y permitiendo así mejorar los procesos de filtración y ultrafiltración con membranas funcionalizadas.
- El material inteligente producido permitió obtener eficiencias de remoción superiores al 70% en promedio, lo cual permite pensarse como un material complementario para los STAPs existentes, o visualizándose como un reemplazo de etapas de tratamiento terciaria como lechos filtrantes de

cascarilla de nuez. Asimismo, concibe una alternativa para la modificación de los materiales existentes, facilitando así sus procesos de regeneración y extendiendo los tiempos útiles de procesamiento.

- La membrana dotada con el MI contaba con una permeabilidad promedio de 903,61 L(bar·h·m<sup>2</sup>) y maneja valores de flux de filtración de aproximadamente 1,5 gpm/ft<sup>2</sup>, variables cercanas a los valores comerciales de membranas que se instalan en sistemas de micro y ultrafiltración antes de los sistemas de osmosis inversa.
- Si bien los materiales de filtración comerciales tienen eficiencias de remoción globales mayores a las obtenidas con la membrana de MI, superiores al 85%, es importante resaltar que si se analiza por unidad de área de la membrana, esta tiene una eficiencia de remoción de 17 a 20 mg de contaminante por cm<sup>2</sup>, valor que es superior a la de sus pares comerciales cuyo valor de remoción por área es de entre 10 y 12 mg de contaminante por cm<sup>2</sup>. Esto permite visualizar la posibilidad de posicionar varias membranas en paralelo para obtener mayores eficiencias de remoción.
- El procedimiento para la preparación de agua de producción sintética permitió realizar la evaluación de eficiencias de remoción del material sin necesidad de contar con agua de producción real, cuyo embalaje y transporte comprometen las propiedades fisicoquímicas de la misma.
- La caída de presión a lo largo de la membrana de MI en los procesos de filtración es casi despreciable, tanto así que en cada una de ellas se pudieron procesar 2,250 L sin variación del flujo y por consiguiente el flux de filtración.

## 4.2 Recomendaciones

- Con el fin de profundizar en la maduración de la tecnología de filtración con este tipo de membranas de MI se propone su prueba en un ambiente relevante con agua de producción real y con varias membranas ubicadas en



serie, esto permitiría que la concentración de entrada al sistema de filtración adsorción fuera significativamente menor, del orden de los 20 mg/L y se pudieran alcanzar valores efluentes menores a 1 mg/L lo que habilitaría la disposición del agua tratada como agua de riego de cultivos agroforestales.

- Se propone la adición del grupo funcional azoderivados a diferentes tipos de materiales filtrantes comerciales, lo cual permitiría mejorar no solo sus eficiencias de remoción de contaminantes, sino que además su regeneración de la capacidad de retención.
- Se recomienda ahondar en el estudio de optimización de estimulación de la membrana de MI, variando los tiempos de exposición y la longitud de onda de la luz UV que causa el estímulo. Esto permitirá optimizar los ciclos de regeneración del material y mejorar los procesos de filtración posteriores.



## Bibliografía

1. Abu Hassan, M. A., Ariffin, M., Pei Lin, T., & Zainon Noor, Z. (2009). Coagulation and Flocculation Treatment of Wastewater in Textile Industry Using Chitosan. *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*, Vol. 4: 43-53.
2. Alvarado Prieto, P. R. (2014). *Mechanical properties characterization of advanced composite materials, a review*. Bogotá: Science and air power collection.
3. Belguidoum, K., Amira-Guebailia, H., Boulmokh, Y., & Houache, O. (2014). HPLC coupled to UV–vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1314-1320.
4. Bengisu, M., & Ferrara, M. (2018). *Materials that move: Smart materials, intelligent design*. Milan: SPRINGER.
5. Chemical Book. (28 de 12 de 2023). *Chemical Book*. Obtenido de 4-PHENYLAZOPHENOL(1689-82-3) IR1: [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_1689-82-3\\_IR1.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_1689-82-3_IR1.htm)
6. Childress, A., & Brandt, J. (2000). Characterization of the Hydrophobicity of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Implications to Membrane Fouling. *Desalination and Water Purification Research and Development Program Report*.
7. Cobzaru, C., & Inglezakis, V. (2015). *Ion Exchange: Progress in filtration and separation*. Academic Press.
8. Comité Autónomo de la Regla Fiscal. (2022). Plan Financiero del Gobierno de 2023. Bogotá.
9. Dardor, D., Al-Maas, M., Minier-Matar, J., Janson, A., Sharma, R., Hassan, M. K., . . . Adham, S. (2021). Protocol for Preparing Synthetic Solutions Mimicking Produced Water from Oil and Gas Operations. *American Chemical Society*, 6881-6892.
10. ECOPETROL. (2021). *Gestión integral del agua*. Bogotá: ECOPETROL .

11. Ekins, P., Vanner, R., & Firebrace, J. (2007). Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, 1302-1315.
12. El-Mahalawy, A., Almotiri, R., Alkhamisi, M. M., & Wassel, A. (2022). On the Optoelectronic Performance of Solution-Processable N-(4-Methoxy-2-Nitrophenyl) Acetamide Microrods Thin Films for Efficient Light Detection Applications. *Surfaces and Interfaces*.
13. Emo, B., Verma, S., Amritphale, S. S., & Das, S. (2017). Development of non-toxic self-healing X-ray radiation shielding bandages using smart gel. *Cellulose*, 24(7), 2939-2951.
14. Faksness, L. G., Grinir, P. G., & Daling, P. S. (2004). Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin*, 731-742.
15. Faraji, A., Cuccarese, M., Masi, S., Mancini, I. M., & Caniani, D. (2021). Use of carbon materials for produced water treatment: a review on adsorption process and performance. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-16.
16. Gabbott, P. (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. Oxford: Blackwell publishing.
17. Gallego, J. (2020). *Calidad del agua en Colombia: Análisis del contexto actual con visión territorial*. Bogotá: DATAREPUBLICA.
18. Glass, S., Mantel, T., Appold, M., Sen, S., Usman, M., Ernst, M., & Fliz, V. (2021). Amine-Terminated PAN Membranes as Anion-Adsorber Materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 1396-1400.
19. Global Industry Analysts. (2021). *Global Produced Water Treatment Industry*. Obtenido de ReportLinker: [https://www.reportlinker.com/p06032674/Global-Produced-Water-Treatment-Industry.html?utm\\_source=GNW](https://www.reportlinker.com/p06032674/Global-Produced-Water-Treatment-Industry.html?utm_source=GNW)
20. Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 506-514.
21. Gutiérrez Rico, A. (2018). *La industria petrolera y el recurso hídrico: la conjunción de una industria ambientalmente sostenible*. International Bar Association, Energy, Environment, Natural Resources and Infrastructure Law.
22. Huang, S., Ras, R. H., & Tian, X. (2018). S. Huang, R.H.A. Ras, X. Tian, Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 36 (2018) 90–109. . *Current Opinion in Colloid & Interface Science* , 90-109.

23. Huerta Quiñones, V. (2015). Caracterización termodinámica de un reservorio a alta presión y temperatura: caso estudio lote 64. *Fuentes: El reventón energético*, Vol. 13, No. 1.
24. IDEAM. (2019). *Estudio Nacional del Agua*. Bogotá: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.
25. IDEAM. (2022). *Riesgos en la hidrología colombiana*. Bogotá: IDEAM.
26. Imam, N. G., Aquilanti, G., Azab, A. A., & Ali, S. E. (2021). Correlation between structural asymmetry and magnetization in Bi-doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite: a combined XRD and synchrotron radiation XAS study. *J Mater Sci: Mater Electron*, 3361–3376.
27. Jiménez, S. M. (2017). State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, 186-208.
28. Lee, K., & Neff, J. (2011). *Produced water: Environmental risks and advances in mitigation technologies*. Nueva York: Springer.
29. Leng, Y. (2013). *Materials characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Weinheim: Wiley - VCH.
30. Liu, W., Bian, S., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J., & Tripathy, S. (2000). Enzymatic Synthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol). *Chemistry of materials*, 12(6), 1577–1584.
31. Lopez, S. F. (2005). *Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña.
32. Luo, C., Ji, X., Hou, S., Eidson, N., Fan, X., Liang, Y., . . . Wang, C. (2018). Azo Compounds Derived from Electrochemical Reduction of Nitro Compounds for High Performance Li-Ion Batteries. *Advanced materials*, 30, 1706498.
33. Nelson, W. G. (2010). *Piezoelectric Materials: Structure, Properties and Applications*. New York: Nova Science Publishers.
34. ONU. (2019). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Nueva York: ONU.
35. ONU. (2020). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020*. Paris: UN Water.

36. Pan, M., Zhou, Q., Liu, J., He, Q., & Gong, C. (2022). Electrochromic materials containing pyridinium salt and benzoate moieties with dual-colored and long-life performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 11712.
37. Platt, J. R. (1961). Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *The Journal of Chemical Physics*, 862.
38. Qu, X., Alvarez, P., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 3931-3946.
39. Riazi, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. West Conshohocken, PA: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.
40. Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, r., & Kanjilal, B. (2013). Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 218-228.
41. Saththasivam, J., Loganathan, K., & Sarp, S. (2016). An overview of oil–water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, 671-680.
42. Senjiang, Y., Long, M., Jingwen, Z., Linghui, H., & N., Y. (2019). Localization of wrinkle patterns by crack-tip induced plasticity: Experiments and simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 108-119.
43. Sigma Aldrich. (27 de 01 de 2024). *Tabla y gráfico de espectros infrarrojos*. Obtenido de TABLA DE ESPECTRO DE INFRARROJOS POR INTERVALO DE FRECUENCIA: <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
44. Stewart, M., & Arnold, K. E. (2011). *Produced water treatment field manual*. Oxford: Elsevier.
45. Tamunokuro, K., Ramirez-Canon, A., Molinari, M., & Angelis-Dimakis, A. (2020). Review of oilfield produced water treatment technologies. *Chemosphere*.
46. Toupin, M., & Bélanger, D. (2007). Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (14) , 5394-5401.
47. Tummons, E. N., Tarabara, V. V., Wei Chew, J., & Fane, A. G. (2016). Behavior of oil droplets at the membrane surface during crossflow microfiltration of oil–water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 211-224.
48. Wang, H., Liu, Z., Hui, L., Ma, L., Wang, X., & Zhang, B. (2020). Utilization of Xylan-rich Steam Explosion Liquid from Processing of Poplar for Hydrogel Synthesis. *Bioresources*, 2525-2539.

49. Wang, Z., Lin, B., Sha, G., Zhang, Y., Yu, J., & Li, L. (2011). A Combination of Biodegradation and Microfiltration for Removal of Oil and Suspended Solids from Polymer-Containing Produced Water. *SPE Americas E&P Health, Safety, Security, and Environmental Conference*.
50. World Health Organization. (2019). *Water, sanitation, hygiene and health*. Suiza: A PRIMER FOR HEALTH PROFESSIONALS.