



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Separación de mezclas agua/hidrocarburos a partir de metales celulares con afinidad superficial selectiva

Laura Carolina Álvarez Gil

Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Ingeniería Mecánica
Medellín, Colombia

2019

Separación de mezclas agua/hidrocarburos a partir de metales celulares con afinidad superficial selectiva

Laura Carolina Álvarez Gil

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Mecánica

Director:

Ph.D., Juan Fernando Ramírez Patiño

Codirectora:

Ph.D. Gloria Patricia Fernández Morales

Línea de Investigación:

Metales celulares

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Biomecánica e Ingeniería de Rehabilitación

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2019

“La danza cósmica es poesía, pero no por ello
deja de ser ciencia”

Ananda Coomaraswamy

Agradecimientos

A mis padres Oscar y Marina, que siempre fueron mi apoyo incondicional, a mi hermana Manuela y mis primas Paola y Natalia, que adoptaron mis batallas como propias y a mis tíos por considerarme una hija más.

A Alejandro Restrepo, por su compañía, consejos, comprensión y por contagiarme su amor por la investigación y la ciencia. ¡Gracias!

A Camila, Claudia, Jérica, Juan Camilo, Juan Carlos y Francisco, por demostrarme que los logros están compuestos por voluntad y que si hay algo en lo que tengo suerte es en conocer personas maravillosas como ellos.

Al GIBIR y al GINUMA por acompañarme durante el proceso. A mis directores, el Dr. Juan Fernando Ramírez y la Dra. Patricia Fernández, por brindarme su confianza, por enseñarme que el camino se recorre paso a paso y por acompañarme en este proceso de aprendizaje.

A la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, por ser mi hogar y un espacio para cumplir mis objetivos profesionales y a la Universidad Pontificia Bolivariana, quien por medio de la convocatoria UPB Innova 2017 me brindó los recursos para hacer de este proyecto una realidad.

Resumen

Los derrames de hidrocarburos en fuentes de agua son eventos de alta afectación ambiental, lo que conduce al desarrollo de métodos que faciliten la respuesta ante estas eventualidades, donde es prioritario maximizar la selectividad y minimizar los tiempos de recolección. Los materiales porosos con superficie modificada se han presentado como una alternativa para la atención de derrames de hidrocarburos en fuentes de agua, debido a su aplicabilidad como barrera selectiva.

En esta tesis se desarrolló una metodología para el uso de espumas de aluminio obtenidas por infiltración de moldes solubles y su alteración superficial por inmersión en solución de ácido dodecanoico, obteniendo un material con características hidrófobas que favorecen su aplicación en procesos de separación de mezclas agua/hidrocarburos.

Se obtuvieron probetas de tamaños de poro de entre 425 y 1200 μm , las cuales fueron empleadas en un proceso de separación dinámica de agua/aceite por succión. El material mostró repelencia por el agua y eficiencias de separación superiores al 98%, posicionando al aluminio dentro de los materiales de alto potencial de uso en la obtención de barreras selectivas de fluidos.

Palabras clave: Materiales celulares, tratamiento superficial, saturación, presión capilar, aluminio, mezclas agua/aceite.

Abstract:

Separation of water/hydrocarbon mixtures from cellular metals with selective surface affinity

Oil spills in water sources are events of high environmental impact, so it is necessary to develop methods to facilitate the response to these eventualities, where the priority is to maximize selectivity and minimize collection times. Porous materials with modified surface have been presented as an alternative for the attention of oil spills in water sources, due to their applicability as a selective barrier.

In this thesis a methodology was developed for the manufacture of aluminum foams by infiltration of soluble molds and their surface alteration by immersion in dodecanoic acid solution, obtaining a material with hydrophobic characteristics that favor its application in separation processes of water/hydrocarbons mixtures.

Specimens of pore sizes between 425 and 1200 μm were obtained and used in a process of dynamic separation of water/oil by suction. The material showed water repellency and separation efficiencies greater than 98%, positioning aluminum as a material with high potential for use in obtaining selective fluid barriers.

Keywords: Cellular materials, surface treatment, saturation, capillary pressure, flow capacity, aluminum, water/hydrocarbons mixtures

Contenido

	Pág.
1. Introducción.....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Objetivos.....	6
1.2.1 Objetivo General.....	6
1.2.2 Objetivos específicos.....	6
1.3 Hipótesis general.....	7
2. Potencial uso de los metales celulares en procesos de recolección de hidrocarburos en medios acuáticos.....	9
2.1 Estado del arte.....	10
2.2 Generalidades del flujo multifásico en medios porosos.....	12
2.2.1 Porosidad.....	12
2.2.2 Permeabilidad.....	13
2.2.3 Humectabilidad.....	14
2.2.4 Presión capilar.....	16
2.3 Metales celulares (MC).....	17
2.3.1 Fundición de precisión (Investment casting).....	19
2.3.2 Infiltración por fundición de moldes con rellenos removibles.....	20
2.3.3 Conformado por aspersion (Osprey process-Spray forming).....	20
2.3.4 Sinterización de mezcla de polvos metálicos removibles (Sintering Disolution Process).....	21
2.3.5 Sinterización de polvos o fibras metálicas.....	22
2.3.6 Electrodeposición.....	22
2.3.7 Deposición en fase gaseosa.....	23
2.4 Condiciones de superhidrofobicidad.....	23
3. Fabricación y caracterización de metales celulares.....	29
3.1 Metodología para la selección del material base para los MC.....	29
3.1.1 Requerimientos.....	30
3.1.2 Materiales evaluados.....	31
3.1.3 Metodología para la selección de materiales.....	32
3.2 Metodología Experimental: Fabricación y caracterización de los MC.....	35
3.2.1 Selección de fluidos.....	36
3.2.2 Definición del tamaño de poro.....	37
3.2.3 Fabricación de (MC): esponjas de porosidad aleatoria.....	39
3.2.4 Obtención de probetas de MC.....	40

3.2.5	Determinación de la porosidad	40
3.3	Caracterización morfológica	43
3.4	Caracterización superficial	45
3.4.1	Área superficial	45
3.4.2	Microporosidad y rugosidad superficial	46
3.5	Afinidad superficial	49
3.5.1	Ángulo de contacto sobre placas	50
3.5.2	Ángulo de contacto sobre esponjas	52
3.6	Análisis de resultados	52
4.	Obtención de un MC de superficie hidrófoba	57
4.1	Obtención de superficies hidrófobas	57
4.1.1	Precipitación de asfaltenos	58
4.1.2	Inmersión en ácido dodecanoico	59
4.2	Metodología de selección de tratamiento superficial	61
4.2.1	Diseño de experimentos	62
4.2.2	Valoración del tratamiento seleccionado	65
4.2.3	Protocolos para la modificación superficial de las probetas porosas	68
4.3	Caracterización de condiciones superficiales	69
4.3.1	Área superficial	69
4.3.2	Análisis superficial de la porosidad	71
4.4	Afinidad superficial	74
4.5	Análisis de resultados	76
5.	Valoración de eficiencia y efectos capilares	79
5.1	Valoración monofásica de efectos capilares	79
5.1.1	Montaje experimental	80
5.1.2	Procedimiento	82
5.1.3	Resultados experimentales	84
5.1.4	Análisis de resultados	87
5.2	Proceso de separación	90
5.2.1	Metodología del ensayo de separación	91
5.2.2	Definición de parámetros de ensayo	92
5.2.3	Resultados experimentales	93
5.2.4	Análisis de resultados	94
6	Conclusiones y recomendaciones	97
6.1	Conclusiones	97
4.1	Recomendaciones	98

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Procesos físicos, químicos y biológicos que cambian las propiedades del crudo posterior a un derrame [6]	4
Figura 2-1: Publicaciones en el área de materiales celulares superhidrófobos empleados en separación de agua-aceite (2011-2019) [52]	11
Figura 2-2: Publicaciones por país - Materiales celulares superhidrófobos empleados en separación de agua-aceite [52]	12
Figura 2-3: Esquema de medio poroso [54]	12
Figura 2-4: Montaje experimental para construcción de curvas de flujo [55]	13
Figura 2-5: Equilibrio en la interfase α/β /material [54]	14
Figura 2-6. Curvas de permeabilidad relativas en función de la saturación de la fase humectante [54]	15
Figura 2-7: Relación de alturas en tubos capilares [56]	16
Figura 2-8: Métodos de fabricación de esponjas metálicas [70]	18
Figura 2-9: Fundición de precisión [71]	19
Figura 2-10: Proceso de infiltración de metal fundido en moldes solubles [70]	20
Figura 2-11: Método de Spray Forming [70]	21
Figura 2-12: Sinterización de polvos metálicos y rellenos removibles [72]	21
Figura 2-13: Sinterización de polvos o fibras metálicas [72]	22
Figura 2-14: Producción de esponjas metálicas por electrodeposición [72]	22
Figura 2-15: Proceso de deposición en fase gaseosa [72]	23
Figura 2-16: Configuraciones superficiales [73]	24
Figura 2-17: Estados de contacto entre superficies rugosas y fluido [76]	25
Figura 2-18: Incremento de la longitud húmeda debido a la rugosidad superficial [78]	26
Figura 3-1: Metodología de obtención y caracterización de metales celulares	35
Figura 3-2: Intervalos de porosidad vs tamaño de poro	43
Figura 3-3: Detalle tamaño de poro	44
Figura 3-4: Curvas adsorción/desorción vs Presión reducida	45
Figura 3-5: Área superficial	46
Figura 3-6: Microscopía SEM	47
Figura 3-7: Análisis SEM/EDS. Arriba imagen SEM. Abajo espectro EDS	48
Figura 3-8: Esquema medición de ángulo de contacto [89]	49
Figura 3-9: Superficies de medición de ángulo de contacto al agua	50
Figura 3-10: Comparativo ángulo de contacto sobre placas	51
Figura 3-11: Ángulo de contacto medido en placas	51

Figura 3-12:	Medición de ángulo de contacto sobre probetas porosas	52
Figura 3-13:	Porosidad vs A_M/A_T	54
Figura 4-1:	Ejemplo de molécula de asfalteno [96].....	58
Figura 4-2:	Esquema de tratamiento por precipitación de asfaltenos	59
Figura 4-3:	Formación de grupo carboxil.....	60
Figura 4-4:	Esquema de tratamiento por inmersión en solución de ácido dodecanoico.....	61
Figura 4-5:	Metodología de aplicación de tratamiento de modificación superficial a probetas porosas.....	61
Figura 4-6:	Comparativo ángulo de contacto.....	63
Figura 4-7:	Intervalo de confianza de cada tratamiento	64
Figura 4-8:	Microscopía SEM (AB Placa base, CD Acondicionamiento NaOH, EF Inmersión ácido dodecanoico).....	66
Figura 4-9:	Análisis SEM/EDS	67
Figura 4-10:	Curvas adsorción/desorción vs Presión reducida	70
Figura 4-11:	Maximización del área superficial.....	70
Figura 4-12:	Microscopía SEM Etapa 1 – Grabado químico por inmersión en solución de hidróxido de sodio.....	71
Figura 4-13:	Microscopía SEM Etapa 2 - Inmersión en solución de ácido dodecanoico.....	72
Figura 4-14:	Análisis composicional	73
Figura 4-15:	Secuencia temporal de ángulo de contacto en probetas porosas.....	75
Figura 5-1:	Metodología de valoración monofásica de efectos capilares.....	80
Figura 5-2:	Montaje experimental para medición de saturación.....	81
Figura 5-3:	Esquema de equivalencia Peso-Tensión vs tiempo durante el proceso de inmersión	82
Figura 5-4:	Esquema de equivalencia Peso-Tensión vs tiempo durante el proceso de drenaje	83
Figura 5-5:	Secuencia Saturación (%) vs Tiempo (s) en inmersión para cada muestra.....	85
Figura 5-6:	Secuencia Saturación (%) vs Tiempo (s) en drenaje para cada muestra.....	86
Figura 5-7:	Saturación (%) vs Tamaño de poro (μm) en inmersión.....	88
Figura 5-8:	Saturación (%) vs Tamaño de poro (μm) en drenaje.....	89
Figura 5-9:	Rangos de saturación en función del tamaño de poro.....	90
Figura 5-10:	Proceso de separación a escala de laboratorio	91
Figura 5-11:	Comparativo eficiencia separación dinámica.....	94
Figura 5-12:	Relación de caudales a 16 kPa	95

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Ventajas/desventajas de los tratamientos aplicados a derrames de hidrocarburos [10]	5
Tabla 1-2: Continuación. Ventajas/desventajas de los tratamientos aplicados a derrames de hidrocarburos [10]	6
Tabla 2-1: Relación de métodos/porosidades/metales de trabajo en la fabricación de metales celulares de poro abierto [62].....	19
Tabla 3-1: Escala de tránsito cualitativo-cuantitativo de equivalencia de pH	30
Tabla 3-2: Características de los materiales evaluados.....	32
Tabla 3-3: Matriz de determinación del factor de ponderación para cada criterio	33
Tabla 3-4: Normalización lineal de las propiedades evaluadas para cada material.....	34
Tabla 3-5: Índice de rendimiento	34
Tabla 3-6: Propiedades crudo Caño Limón [82].....	36
Tabla 3-7: Tamaños de poro de referencia.....	37
Tabla 3-8: Granulometría de sal empleada en la fabricación de esponjas con poros de morfología aleatoria.....	39
Tabla 3-9: Composición de la aleación empleada en la fabricación de las esponjas.....	39
Tabla 3-10: Niveles evaluados en el diseño de experimentos.....	41
Tabla 3-11: Determinación de la porosidad.....	42
Tabla 3-12: Ángulo de contacto inicial y final (°)	50
Tabla 4-1: Niveles evaluados en el diseño de experimentos.....	62
Tabla 4-2: Ángulos de contacto medidos al agua	63
Tabla 4-3: Medidas de ángulo de contacto en probetas porosas post-tratamiento.....	74
Tabla 5-1: Saturación final (%) en inmersión y drenaje.....	84
Tabla 5-2: Resultados experimentales - Separación dinámica.....	93
Tabla 5-3: Valoración del proceso de separación dinámica.....	94

1. Introducción

1.1 Planteamiento del problema

En Colombia, las principales actividades asociadas a los grupos al margen de la ley son la minería ilegal y la producción de estupefacientes [1]. Entre los insumos requeridos para el desarrollo de dichas actividades ilícitas se encuentran el petróleo crudo y sus derivados combustibles. La difícil consecución de los volúmenes de combustible requeridos, además de la necesidad de reducción de costos de adquisición, han generado fenómenos tales como el hurto a ductos destinados al transporte de dichas sustancias.

Entre enero de 2016 y junio de 2017, se estima que fueron hurtados cerca de 875.000 barriles de combustible, de los cuales un 20% se destina a procesamiento de cultivos de coca, 10% a extracción y beneficio de minerales y que el 70% se derrama como consecuencia del trasiego de fluidos o la falta de sello hidráulico en válvulas y acoples ilegales [2]. La riqueza hídrica del territorio nacional y el régimen de precipitaciones favorece sustancialmente el transporte de los fluidos por esorrentía, propiciando que alcancen cuerpos de agua [3].

Dentro de las consecuencias del vertimiento no controlado de hidrocarburos en cuerpos de agua, el American Petroleum Institute (API) ha establecido como representativas: la reducción de la actividad fotosintética de las plantas, las alteraciones en los hábitos migratorios de las aves, la contaminación de la cadena alimenticia por ingestión y finalmente el compromiso de la apariencia del sitio de vertimiento [2]. En Colombia, lo frágil de los ecosistemas condiciona enormemente la eficacia con la que deben ser atendidos este tipo de eventos.

Los compuestos tóxicos presentes en los diferentes tipos de crudo y sus derivados, suelen estar representados por rangos amplios de hidrocarburos, compuestos nitro-oxigenados, sulfuros y trazas de metales pesados que generan efectos de tipo crónico sobre los ecosistemas [3], [4]. Cuando hay contacto entre el petróleo o sus derivados y los ecosistemas acuáticos, se empiezan

a gestar procesos de degradación tal y como se muestra en la Figura 1-1, acompañados de cambios composicionales tales como volatilización de las cadenas de bajo peso molecular, oxidación por efectos de la radiación solar, biodegradación por microorganismos y solubilidad en el agua de sales presentes en el crudo [5].

Figura 1-1: Procesos físicos, químicos y biológicos que cambian las propiedades del crudo posterior a un derrame [6]



Los efectos derivados de la ocurrencia de los derrames de hidrocarburos sobre fuentes de agua, dependerán finalmente, del contacto con fauna y flora, haciendo necesario reducir el tiempo entre la ocurrencia y la remoción de las sustancias contaminantes, puesto que una de las características principales de los hidrocarburos es su baja densidad, lo que permite que el flujo se disperse de manera natural y rápida, utilizando como medio la superficie del agua [6].

La efectividad de los procesos de recolección del remanente de hidrocarburos posterior a los derrames se ve restringida a la capacidad de las herramientas disponibles [7], tal como se enuncia en Tabla 1-1, las cuales actualmente sólo permiten intervenciones a pequeña escala (menores a una hectárea por unidad operativa) según el medio empleado, lo que hacen de este

proceso una labor compleja [8], [9]. Es así que se hace necesario plantear y desarrollar posibles mejoras tanto en el proceso de recolección como en los materiales dispuestos para tal fin, puesto que el factor determinante en el impacto final derivado de un vertimiento de hidrocarburos es el tiempo transcurrido entre el evento y la remoción del aceite del sistema [6].

Tabla 1-1: Ventajas/desventajas de los tratamientos aplicados a derrames de hidrocarburos [10]

Tipo de tratamiento	Método	Materiales	Eficiencia	Ventajas	Desventajas
Térmico	Combustión In situ [11]	--	95%	Alta eficiencia, bajo costo	Puede ser usado solo en áreas remotas o cubiertas de hielo
Físico	Bombeo Desnatado Lavado Descarga de agua [12]	Herramientas mecánicas	90%	Eco amigable	Costoso, tiempos prolongados de recolección, solo efectivos en niveles de agua estables
	Materiales absorbentes y barreras [8]	Materiales inorgánicos	Mayor a 80 g de aceite por g de sorbente	Alta capacidad de sorción	Baja eficiencia, costosos, baja boyanza
		Materiales orgánicos sintéticos	Mayor a 100 g de aceite por cada g de sorbente	Alta capacidad de sorción	Baja tasa de descomposición después de usado, costoso
		Materiales vegetales	45%	Económico, renovable, abundante en la naturaleza	Baja eficiencia e hidrofobicidad, boyanza inadecuada para la aplicación
		Nano partículas de óxido de hierro y alúmina	--	Alta afinidad, baja costo, posibilidad de realizar tratamiento in situ	Aspectos ambientales

Tabla 1-2: Continuación. Ventajas/desventajas de los tratamientos aplicados a derrames de hidrocarburos [10]

Tipo de tratamiento	Método	Materiales	Eficiencia	Ventajas	Desventajas
Químico	Dispersantes/ Surfactantes [13], [14]	Bio surfactantes	42%	Fácil producción, reusable, alta especificidad y baja toxicidad	Baja eficiencia
		Surfactantes químicos	80%	Alta eficiencia	Alta toxicidad y daño ambiental
Biológico	Bio remediación [15], [16]	--	80%	Eco amigable, alta relación costo/ efectividad	Inefectivo en grandes derrames, posibilidad de producir metabolitos tóxicos, tiempos de degradación

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar un método experimental para el proceso de fabricación de metales celulares con afinidad superficial selectiva para la separación de mezclas agua/hidrocarburos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Seleccionar el material base de fabricación del metal celular a partir de criterios cuantitativos de evaluación de propiedades mecánicas y procesos asociados.
- Definir las características geométricas y superficiales de los poros constitutivos del material celular en términos de la capacidad de retención debida a efectos capilares.
- Generar condiciones de afinidad superficial selectiva en el metal celular que favorezcan la separación de mezcla agua/hidrocarburos.

- Cuantificar la eficiencia de la separación de mezclas agua/hidrocarburos haciendo uso del material celular desarrollado, con fluidos representativos de los casos de campo reportados por la literatura.

1.3 Hipótesis general

En aplicaciones de separación de agua/hidrocarburos, la tendencia es desarrollar materiales que permitan la absorción selectiva del aceite, aprovechando las características moleculares de dicha sustancia [17]. El desarrollo de materiales modificados a nivel superficial a fin de inducir afinidad por sustancias apolares, es considerado el paso a seguir en el proceso de optimizar la operación de remoción de crudo de la superficie de cuerpos de agua [9].

Se han desarrollado técnicas que permiten la producción de materiales porosos con distribución de porosidad adaptable y superficies con afinidad preferente por sustancias apolares, adecuados para la tarea de remover selectivamente el material contaminante ante la ocurrencia de un derrame de hidrocarburos, los cuales a escala de laboratorio han permitido alcanzar eficiencias de separación de alrededor de 98% [18], aunque estos están limitados por la viscosidad de los fluidos a separar, el volumen y el costo de fabricación.

De aquí se establece como hipótesis de interés que metamateriales ajustados en porosidad y afinidad superficial a propiedades específicas del aceite a recolectar, podrían resultar altamente efectivos en el proceso inicial de remediación ambiental, potenciando la capacidad de sorción del material.

2. Potencial uso de los metales celulares en procesos de recolección de hidrocarburos en medios acuáticos

Actualmente se cuenta con la vinculación de las propiedades de los metales celulares y superficies modificadas para generar condiciones propicias de adsorción/absorción en aplicaciones de separación de mezclas agua/hidrocarburos [18].

Se han evaluado esponjas modificadas superficialmente fabricadas en materiales tales como níquel, magnetita, carbonato de magnesio, entre otros, como agentes captadores de hidrocarburos en la ocurrencia de derrames, obteniendo eficiencias cercanas al 99% [18]–[20]. Sin embargo, los hidrocarburos reportados en el ejercicio de dichas evaluaciones se encuentran restringidos a viscosidades menores que la del agua, lo cual muestra que si bien son materiales con potencial de uso en aplicaciones de separación en derrames, también es cierto que la movilidad de los fluidos aún constituye una barrera para la separación de fluidos viscosos [18].

Como restricciones operacionales registradas en la literatura, están los costos asociados a los materiales, las consideraciones de fabricación dependientes de las propiedades físico/químicas de dichos materiales, el control de la distribución de porosidades ajustadas a las viscosidades generales de los fluidos a tratar y el control de la distribución y morfología de los poros obtenidos [18].

Se hace necesario entonces ampliar el rango de operación de los materiales disponibles para el fin particular de separación de mezclas agua/hidrocarburos y caracterizar el efecto de las variaciones de distribución de porosidad sobre la eficiencia de la separación, además de reducir costos asociados al material y a los procesos de fabricación, a fin de abrir una ventana a la aplicación de dichos materiales en separaciones masivas [20].

A continuación, se hace una revisión de los materiales porosos dotados de propiedades hidrófobas desarrollados en el marco de la separación activa de agua/aceite y los conceptos de flujo multifásico en medios porosos, obtención de metales celulares y modificación superficial.

2.1 Estado del arte

Las estrategias de atención a derrames de crudo en cuerpos de agua datan del inicio mismo de la explotación y transporte de hidrocarburos, como se enuncia en el apartado 1.1. Sin embargo, el primer registro de aplicación de materiales celulares modificados superficialmente para este fin data del año 2011, cuando se presenta la opción de emplear esponjas de poliuretano impregnadas con nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), con ácido crómico, con nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) y con resina de silicona y nanopartícula de dióxido de silicio, para generar condiciones de superhidrofobicidad, reportando ángulos de contacto al agua (θ_w) de hasta $160,3^\circ$ y eficiencias de separación de 95% en gasolina, hexano y éter [21]–[26].

Estructuras de cobre exhibieron θ_w de 163° y eficiencias de separación de hasta 99% en sistemas agua/isooctano [27]–[34], al ser tratadas con perfluorodeciltrietoxilano (PFTS), n-dodecanetiol, triazineditiolesilano (TESPA), nitrato de plata, dodecanotiol, y ácido mercaptoundecanoico (MUA), por depositación química de vapor de perfluorodeciltrietoxilano, con recubrimiento de polidopamina (PDA) o texturizada con fosfato de sodio y persulfato de amonio. Por otra parte, estructuras de níquel presentaron θ_w de 155° y eficiencias de separación de hasta 95% en sistemas agua/diésel [35]–[38], al realizar modificaciones superficiales basadas en ácido nítrico y fluoroalquilsilano (FAS), octadecilamina (ODA) y deposición química de vapor asistida por plasma de microondas. Un proceso de electrodeposición de cobre sobre una esponja de níquel tratada con octadecanotiol presentó θ_w de $154,3^\circ$ y eficiencias de separación de 99,5% en un sistema agua/tolueno [39].

Estructuras de melamina modificadas superficialmente lograron exhibir θ_w de 160° y eficiencias de separación de 99,5% para hexano, tolueno, cloroformo y gasolina al ser tratadas con dihidroxipenilamina (DOPA), nanotubos de carbono alineados (ACNT) y cobalto, tratada con polidimetilsiloxano (PDMS) y procesos de carbonización [40]–[43].

Una amplia gama de materiales fueron ensayados en sistemas agua/hidrocarburos, obteniendo resultados similares a los enunciados anteriormente; tales como tejidos de algodón tratados con fluoropolímeros [44], poliestireno como sustrato para Fe_3O_4 , empleando azobisisobutironitrilo (AIBN) [45], esponjas de base grafeno con rugosidad amplificada por incorporación de nanopartículas de sílice [46], estructuras 3D de poli ácido láctico (PLA) empleadas en separación de fase secundaria (SPS) [47], polímeros fluorados templados en emulsión (poliHIPE) con metacrilato y perfluorohexil etilo (PEM) [48], esponjas de etileno-propileno-dieno (EPDM) modificado con metiltriclorosilano (MTCS) [49], colectores basados en fibras de carbono recubiertas de microvarillas de óxido de zinc [50], entre otros.

Similarmente, fueron desarrolladas estructuras de ultra baja densidad base Fe_2O_3/C , Co/C y Ni/C tratadas con octadeciltriclorosilano (OTS), alcanzando θ_w de 158° [51], recubrimientos sensibles al pH in situ y ex situ con humectabilidad intercambiable θ_w de 150° y eficiencias de separación de 98% en sistemas agua/diclorometano[51].

De la información suministrada anteriormente, es importante destacar el hecho de que la mayoría de los desarrollos y publicaciones se ha logrado en el periodo 2016-2018 (Figura 2-1), siendo China el país con mayor contribución en el tema (Figura 2-2), de acuerdo con el análisis realizado en Scopus respecto a la separación de agua y aceite basada en estructuras porosas de naturaleza hidrófoba.

Figura 2-1: Publicaciones en el área de materiales celulares superhidrófobos empleados en separación de agua-aceite (2011-2019) [52]

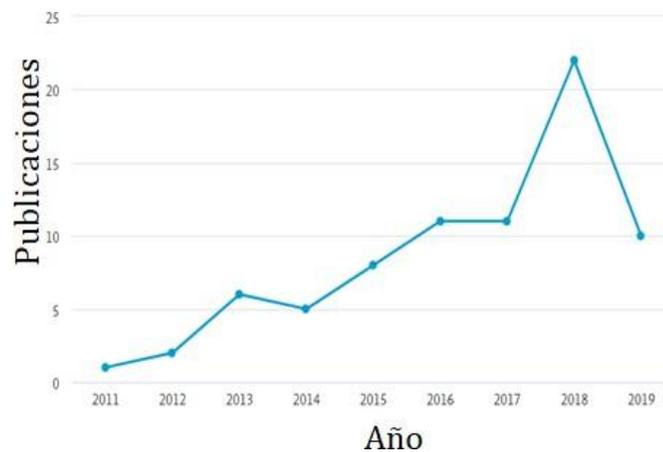
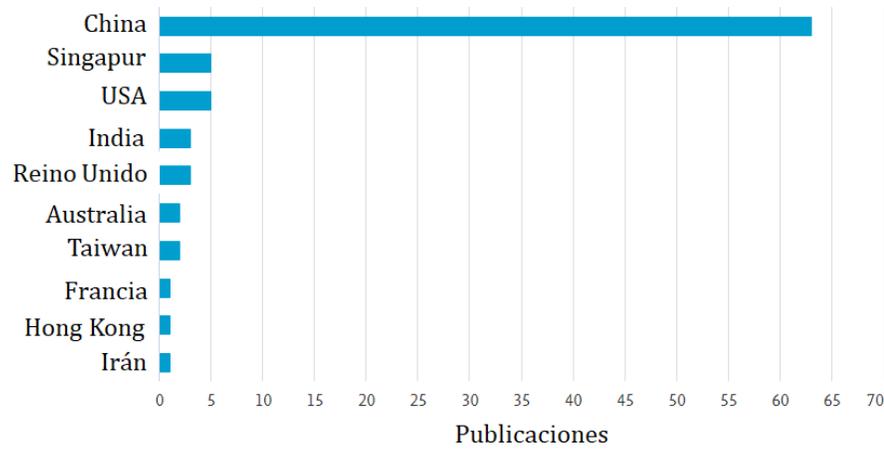


Figura 2-2: Publicaciones por país - Materiales celulares superhidrófobos empleados en separación de agua-aceite [52]



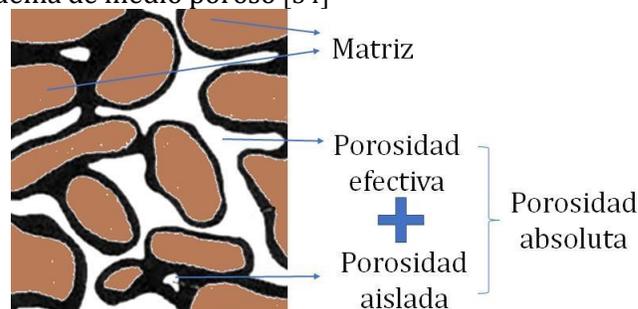
2.2 Generalidades del flujo multifásico en medios porosos

Un medio poroso se define como un material discontinuo, constituido por una matriz sólida, que en su interior presentan cavidades ocupadas por uno o más fluidos, ya sean líquidos o gaseosos [53]. En flujo multifásico, un fluido es desplazado por otro no miscible con él y depende principalmente del gradiente de presión, propiedades del medio, propiedades de los fluidos y su saturación [53]. Dentro de los parámetros a tener en cuenta en el diseño de un medio poroso sometido a flujo multifásico, en términos de configuración y superficie, están los detallados a continuación:

2.1.1 Porosidad

Es la fracción de espacios vacíos al interior de un material y dependiendo de la naturaleza del poro se clasifica como absoluta, efectiva o aislada, como muestra la Figura 2-3

Figura 2-3: Esquema de medio poroso [54]



Al interior de un medio poroso, la porosidad es la que determina la capacidad estática del material para almacenar fluidos y se valora mediante la relación de densidad del material del cual está compuesta la matriz y su densidad aparente (Ver Ecuación (2-1)) [55].

$$\phi = \frac{V_O}{V_T} = \frac{\rho_m - \rho_a}{\rho_m} \quad (2-1)$$

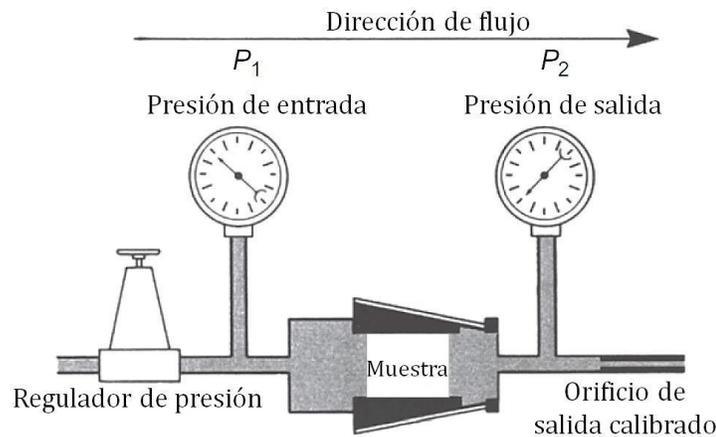
Donde

- ϕ Porosidad, adimensional.
- V_O Volumen de vacíos, cm^3
- V_T Volumen total del material, cm^3
- ρ_m Densidad de la matriz, g/cm^3
- ρ_a Densidad aparente del medio poroso, g/cm^3

2.1.2 Permeabilidad

La permeabilidad constituye la capacidad de un medio poroso para dejar pasar fluidos a través de él. Es una medida que relaciona el tamaño y la interconexión de los espacios porosos y matemáticamente se expresa por la ley de Darcy (Ver Ecuación (2-2)), siendo la permeabilidad la constante de proporcionalidad al relacionar parámetros propios de la muestra evaluada y el fluido vs el caudal obtenido a diferentes caídas de presión. La Figura 2-4 muestra el esquema del montaje requerido para medir caudales a diferentes caídas de presión al interior del sistema [55].

Figura 2-4: Montaje experimental para construcción de curvas de flujo [55]



$$k = \frac{q * \mu * L}{(P_1 - P_2) * A_c} \quad (2-2)$$

Donde:

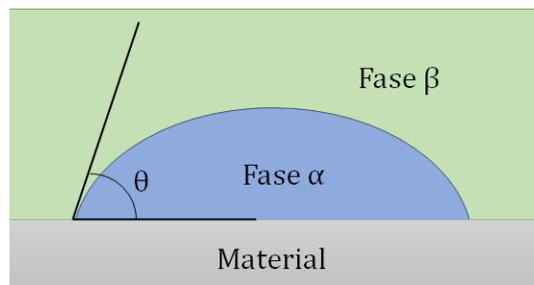
k	Permeabilidad, Darcy (0.986923 μm^2)
q	Tasa de flujo, cm^3
μ	Viscosidad del fluido utilizado, cP
L	Longitud de la muestra, cm
P_1	Presión de entrada al sistema, atm
P_2	Presión de salida del sistema, atm
A_c	Área transversal al flujo, cm^2

2.1.3 Humectabilidad

El concepto de humectabilidad es válido en presencia de dos o más fases inmiscibles y constituye la preferencia de un medio a estar en contacto con una de éstas [56].

Para una superficie lisa, la humectabilidad puede determinarse a partir de medidas de ángulo de contacto. Para una misma superficie, considerando diferentes fluidos (Figura 2-5) generalmente se obtienen diferentes medidas de ángulo de contacto, derivado de la afinidad preferente por dicho fluido o por el aire [56].

Figura 2-5: Equilibrio en la interfase α/β /material [54]



La Ecuación (2-3) representa el balance de tensiones que actúan en el punto de contacto de los dos fluidos con la superficie sólida:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\beta M} - \sigma_{\alpha M}}{\sigma_{\alpha\beta}} \quad (2-3)$$

Donde:

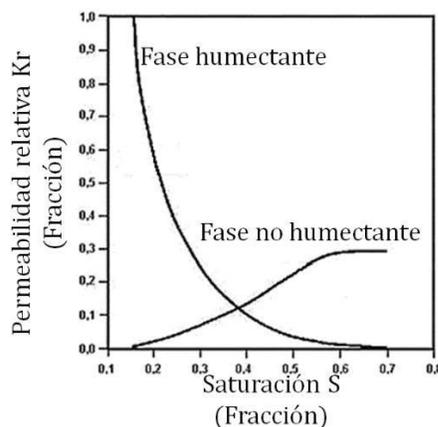
- θ Ángulo de contacto de la fase α con el material, °
- $\sigma_{\beta M}$ Tensión interfacial entre la fase β y el material, dyn/cm
- $\sigma_{\alpha M}$ Tensión interfacial entre la fase α y el material, dyn/cm
- $\sigma_{\alpha\beta}$ Tensión interfacial entre las fases α y β , dyn/cm

A mayor área de contacto entre el material y el fluido evaluado, más humectable será el material al fluido. Dicho de otro modo, una superficie humectable a un fluido presenta medidas de ángulo de contacto inferiores a 60°, mostrando la tendencia de éste a formar una película sobre el material maximizando el área de contacto, siendo opuesto al efecto sobre un material no humectable a un fluido [57].

Ahora bien, al aplicar el concepto de humectabilidad a flujo multifásico a través de un medio poroso se generan capacidades de flujo fraccionadas o, equivalentemente, la ley de Darcy (Ver Ecuación (2-2)) deja de ser representativa de la función de caudal [58].

La humectabilidad de un medio poroso a un fluido se determina a partir de las curvas de permeabilidad relativa (k_r), siendo esta última, la constante de proporcionalidad entre las caídas de presión y los flujos de cada una de las fases. Para un sistema bifásico, se pueden establecer curvas de permeabilidad como las ilustradas en la Figura 2-6, teniendo en cuenta que la fase humectante es la que presenta una curva de permeabilidad relativa de mayor pendiente y concavidad hacia arriba.

Figura 2-6: Curvas de permeabilidad relativas en función de la saturación de la fase humectante [54]



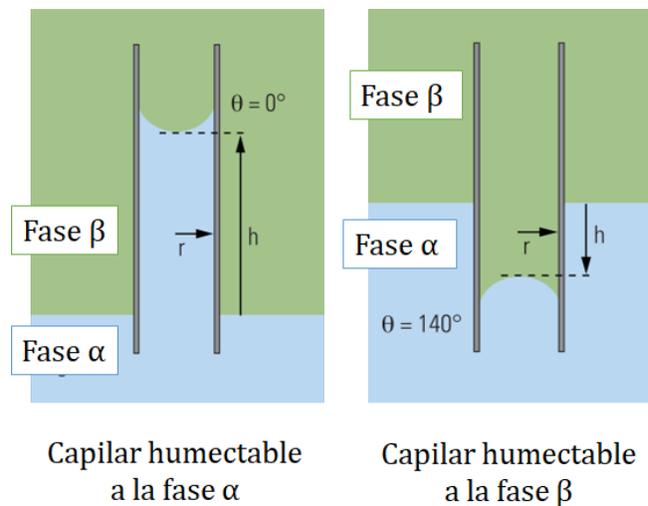
De lo anterior se puede deducir la importancia de la humectabilidad, como factor principal a afectar las condiciones de flujo multifásico, puesto que, para la saturación máxima de la fase humectante, el flujo de la fase no humectante es aproximadamente cero.

2.1.4 Presión capilar

Es un fenómeno que se produce de forma espontánea en un medio poroso cuando un fluido penetra en él sin que se ejerza ninguna presión sobre el fluido. La presión capilar, será el resultado de efecto combinado de la tensión superficial e interfacial entre los fluidos y el medio poroso, el tamaño y geometría del poro y las características de humectabilidad del material [54].

Considerando el medio poroso como un arreglo de capilares, la afinidad propia del material base de la matriz porosa por una de las sustancias allí presentes, permitirá que, como se muestra en la Figura 2-7, se genere un desbalance de presiones hidrostáticas derivada de la interacción del fluido con el material.

Figura 2-7: Relación de alturas en tubos capilares [56]



Por definición, el desbalance de presiones entre las columnas de fluido se debe a los efectos capilares derivados de la afinidad preferente del material por uno de los fluidos, por lo cual:

$$P_c = g * h * (\rho_\alpha - \rho_\beta) \quad (2-4)$$

Ahora bien, expresado en términos de tensión interfacial:

$$P_c = \frac{2\sigma_{\alpha\beta} * \cos \theta}{r} \quad (2-5)$$

Donde:

P_c	Presión capilar, Pa
g	Gravedad, m/s ² (9,81 m/s ²)
h	Altura de la columna, m
ρ	Densidad del fluido, kg/m ³
$\sigma_{\alpha\beta}$	Tensión interfacial α/β , N/m
θ	Ángulo de contacto fase α /capilar, °
r	Radio capilar, m

De lo anterior, se puede relacionar la altura de la columna con el radio de garganta de poro, lo que permite a partir del conocimiento de los parámetros de diseño del medio poroso y la caracterización superficial del material base de fabricación, evaluar la capacidad de absorción preferente por una de las fases en contacto, además de la desviación del proceso de fabricación del metamaterial.

2.3 Metales celulares (MC)

Son materiales obtenidos a partir de un metal o aleación, que forman estructuras de poros abiertos o cerrados, haciendo de estos materiales un foco de desarrollo en aplicaciones futuras en absorción de ruido y vibraciones [59], intercambiadores de calor y superficie para catálisis [60], absorción de energía de impacto [61], aligeramiento de estructuras [62] y demás donde se requieren bajas densidades y las propiedades físico-químicas, mecánicas y estructurales de los metales constituyentes de la matriz [63], [64]. Tanto el tamaño y la geometría del poro, así como el porcentaje de porosidad del material celular, determinan mayormente las propiedades físicas y mecánicas del mismo, así como el comportamiento ante diversas condiciones [63].

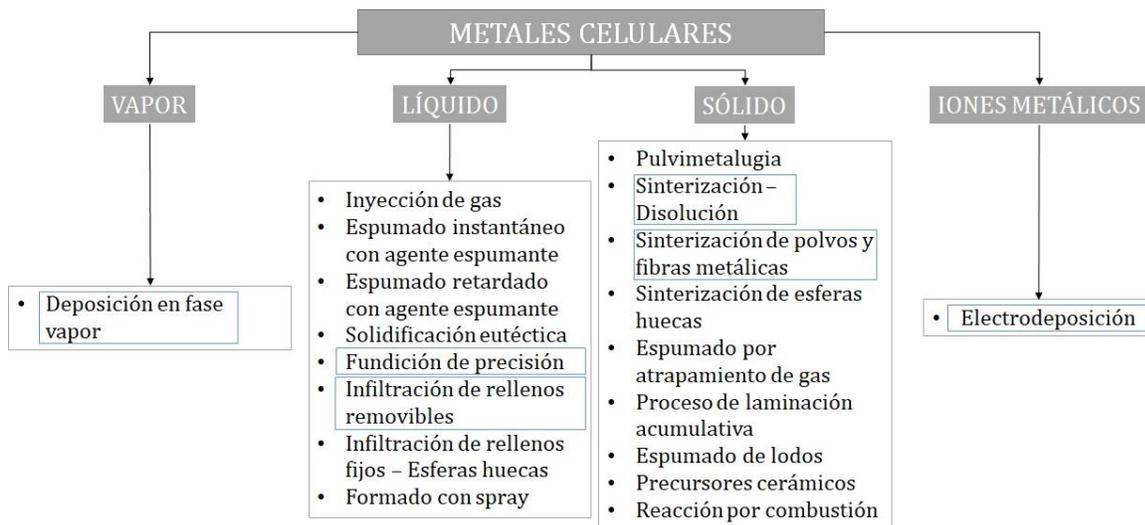
En la década de los 40's aparecen las primeras patentes de procesos de fabricación de metales celulares [64]–[66], fundamentadas en materiales con diferentes puntos de fusión y ebullición,

que daban lugar a poros cerrados al interior del material [67]. Sin embargo, las esponjas obtenidas eran irregulares, de tamaño restringido y el proceso resultaba costoso, por lo cual el método propuesto inicialmente no tuvo mayor desarrollo posterior [66].

Para el año 1959 se empezaron a utilizar procesos pulvimetalúrgicos y agentes espumantes en la producción de esponjas metálicas [68], pero no fue hasta el año 1963 que se tuvo interés comercial en los metales celulares, dada la iniciativa de producirlos a partir del metal fundido [69], lo cual disminuyó los costos en comparación a la compactación de polvos.

Entre los métodos de fabricación de esponjas metálicas, se considera como clasificación el estado base de obtención: vía líquida, vía sólida, electrodeposición y deposición en fase gaseosa [62]. La Figura 2-8 enuncia los diferentes métodos de obtención de metales celulares, clasificándolos por su vía de obtención:

Figura 2-8: Métodos de fabricación de esponjas metálicas [70]



En la Figura 2-8 se destacan los métodos que permiten la generación de porosidad interconectada, propiedad necesaria para el flujo al interior del material. La Tabla 2-1 muestra el rango de porosidades obtenido y los materiales empleados en cada una de las técnicas enunciadas anteriormente en la Figura 2-8.

Tabla 2-1: Relación de métodos/porosidades/metales de trabajo en la fabricación de metales celulares de poro abierto [62]

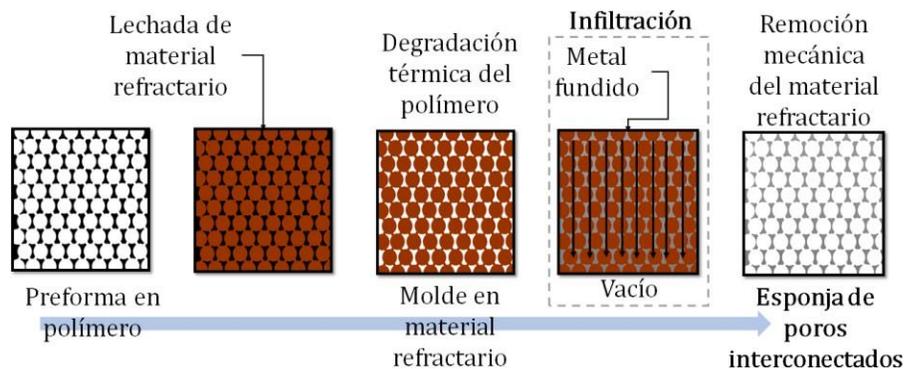
Proceso	Porosidad	Metales
Fundición de precisión	80 – 97%	Al, Cu, Mg, Fe, Zn, Ni
Infiltración por fundición de moldes con rellenos removibles	< 65%	Al, Mg, Zn, Pb, Cu
Conformado por aspersión	< 60%	Acero, Cu
Sinterización de mezcla de polvos metálicos	< 70%	Al, Ti, Ni, Acero
Sinterización de polvos y fibras	20 – 80%	Bronce, Acero,
Electrodeposición	< 95%	Ni, Ni-Cr, Cu, Ag, Sn
Deposición en fase vapor	70 – 98%	Ni, Ni-Al, Ni-Cr-Al

La selección del método de obtención está sujeta al material base de fabricación y a niveles deseables de porosidad. A continuación, se describen de manera general las técnicas de obtención de metales celulares de poro interconectado y se presenta un esquema de los procesos.

2.3.1 Fundición de precisión (Investment casting)

Se emplea un modelo de esponja de poliuretano cuya configuración corresponda a la requerida en el espécimen final: porosidad, distribución y tamaño de poro. La esponja de poliuretano es saturada con material refractario de fácil remoción y es llevado a una temperatura por encima del punto de degradación del polímero, generando un molde en negativo del espécimen final. El metal fundido es desplazado al interior del molde de material refractario con ayuda de generación de vacío, ocupando todos los espacios disponibles. Finalmente se remueve el material refractario evitando dañar la estructura metálica. En la Figura 2-9 se presenta el proceso detallado anteriormente.

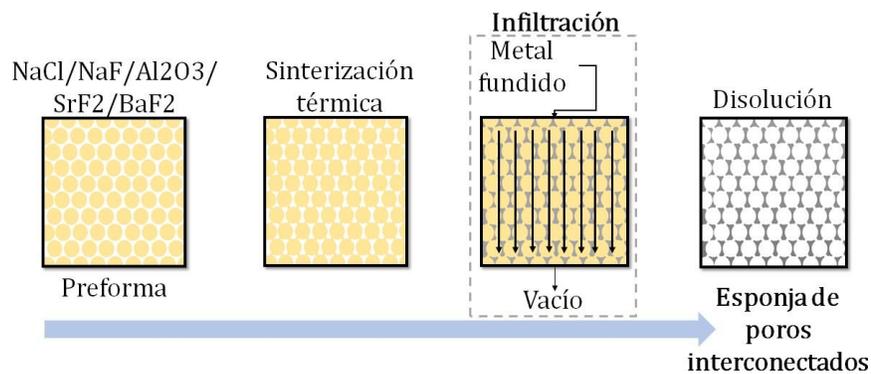
Figura 2-9: Fundición de precisión[71]



2.3.2 Infiltración por fundición de moldes con rellenos removibles

Se prepara un molde elaborado típicamente con cloruro de sodio (NaCl) u fluoruro de sodio (NaF), aunque también se ha reportado el uso partículas de alúmina (Al_2O_3), al igual que otras sales de fluoruro como SrF_2 y BaF_2 . Posteriormente se funde el metal y con la aplicación de vacío se obliga al fluido a ocupar los espacios existentes en los intersticios de las partículas. Al solidificarse el metal o la aleación base de fabricación, se remueven las partículas en su interior por disolución o degradación mecánica. En la Figura 2-10 se muestra el diagrama del proceso detallado anteriormente.

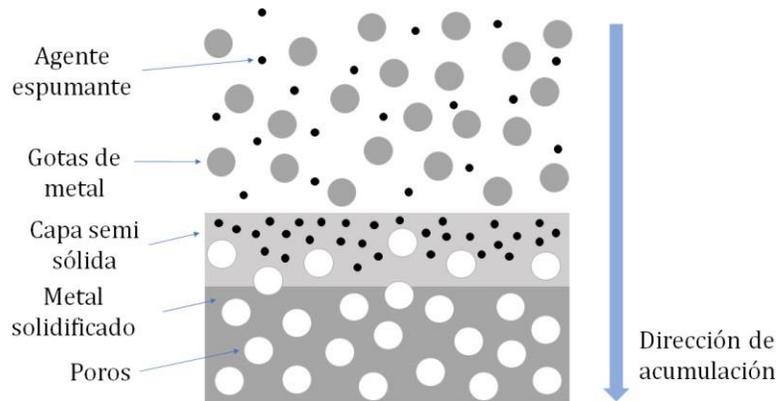
Figura 2-10: Proceso de infiltración de metal fundido en moldes solubles [70]



2.3.3 Conformado por aspersion (Osprey process-Spray forming)

Pequeñas gotas de metal fundido son atomizadas sobre un sustrato, donde por acumulación se forma un depósito del material. Además, el material puede ser modificado posteriormente para alcanzar densidades mayores a partir de procesos de laminación sucesiva. Los materiales obtenidos mediante este método aún no cuentan con morfologías uniformes, a pesar de tener control del tamaño de grano del metal. A continuación, la Figura 2-11 muestra el proceso de conformado por aspersion.

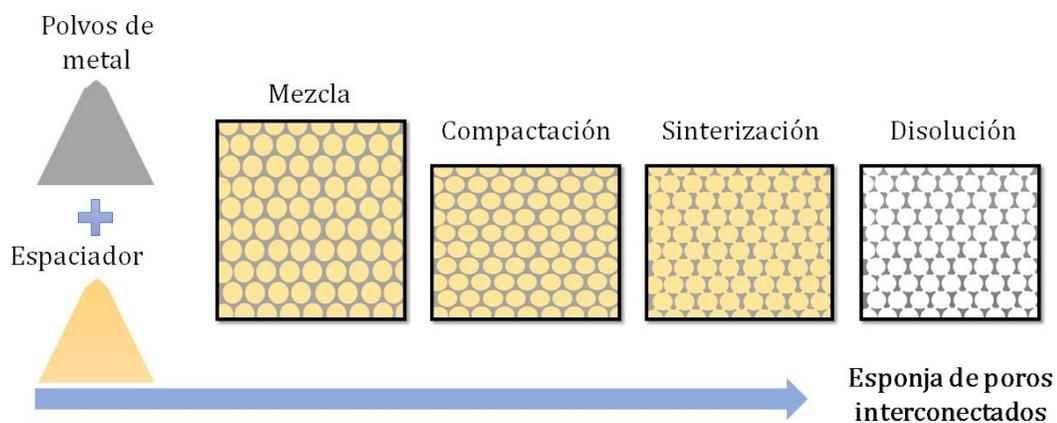
Figura 2-11: Método de Spray Forming [70]



2.3.4 Sinterización de mezcla de polvos metálicos removibles (Sintering Disolution Process)

Se elabora una mezcla de polvos del metal y un material removible, en la proporción de la porosidad final deseada. Comúnmente se usan como espaciadores cloruro de sodio (NaCl) o carbamida recubierta ((NH₂)₂CO). En caso de emplear sales solubles, se compactan los polvos y se procede a llevar a cabo el proceso de sinterización a una temperatura por debajo del punto de fusión de la sal y cercana al punto de fusión del metal; posterior a la solidificación del metal, se remueve el material espaciador por disolución. Las características del poro estarán determinadas por el tamaño de grano del material a remover. En la Figura 2-12 puede observarse de forma esquemática el proceso detallado anteriormente.

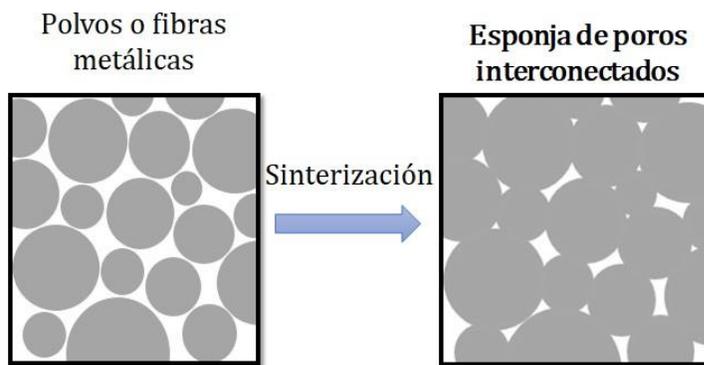
Figura 2-12: Sinterización de polvos metálicos y rellenos removibles [72]



2.3.5 Sinterización de polvos o fibras metálicas

Similarmente al proceso descrito en el apartado anterior, se utilizan mezcla de polvos y/o fibras metálicas que posteriormente se compactan y sinterizan para obtener una estructura de poros interconectados (Figura 2-13). Puede o no emplearse material de relleno de fácil degradación térmica en la medida que se alcanza la temperatura de sinterización.

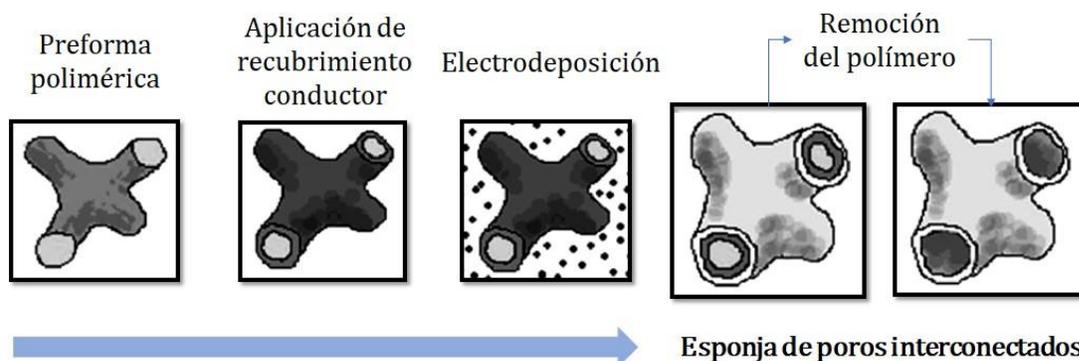
Figura 2-13: Sinterización de polvos o fibras metálicas [72]



2.3.6 Electrodeposición

Se parte de un modelo de esponja fabricado en poliuretano, el cual se cubre con un baño de grafito o una fina capa de metal para generar una capa conductora sobre el polímero y posteriormente por electrodeposición o deposición galvánica se recubre con el metal de interés. Para finalizar el proceso se lleva a cabo una etapa de sinterización y elimina el polímero por degradación térmica o química (Figura 2-14).

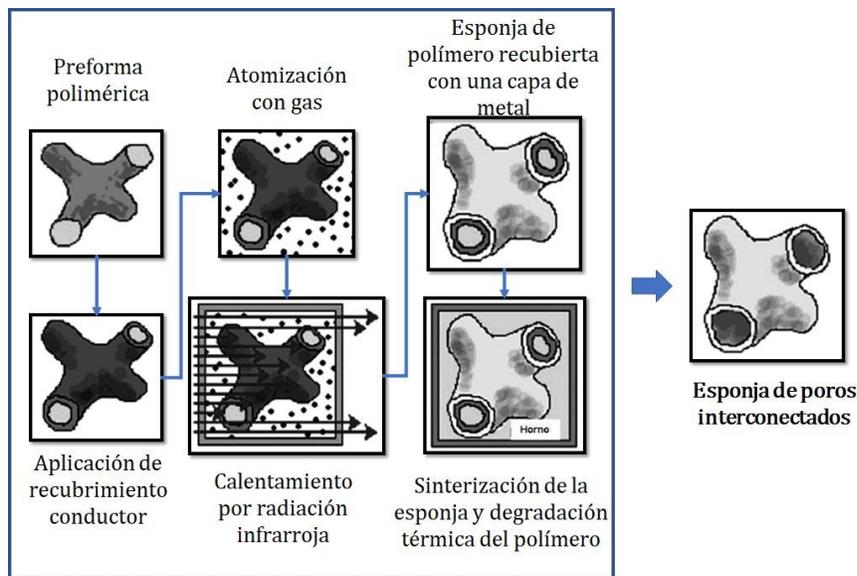
Figura 2-14: Producción de esponjas metálicas por electrodeposición[72]



2.3.7 Deposición en fase gaseosa

De manera similar al proceso de electrodeposición, se genera una capa de metal sobre una estructura porosa de poliuretano, partiendo de la degradación del carbonilo de níquel, cuya descomposición ocurre a 120 °C, depositando el metal en la superficie del sustrato de poliuretano. De esta manera se obtiene una esponja de poliuretano recubierta de níquel. El polímero se degrada por calentamiento y finalmente se sinteriza el níquel (Figura 2-15).

Figura 2-15: Proceso de deposición en fase gaseosa [72]



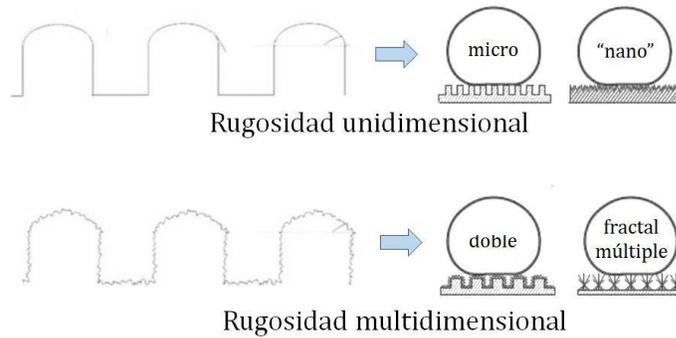
2.4 Condiciones de superhidrofobicidad

La hidrofobicidad puede entenderse como la preferencia que tiene una superficie a repeler el agua y se define por el ángulo formado por la gota en el punto de contacto triple sólido/líquido/gas; a mayor ángulo de contacto medido como se ilustra en la Figura 2-5, mayor será la repulsión existente entre la superficie y el fluido. Un material puede clasificarse según su afinidad superficial por el agua de la siguiente forma [73]:

- $\theta < 90^\circ$ Superficie hidrófila
- $90^\circ < \theta < 120^\circ$ Superficie hidrófoba
- $120^\circ < \theta < 150^\circ$ Superficie ultra hidrófoba
- $150^\circ < \theta$ Superficie súper hidrófoba

Para que un material tenga condiciones de súper hidrofobicidad se requiere la combinación de diversos factores químicos y estructurales, los cuales han sido identificados de manera inicial a partir de configuraciones disponibles en la naturaleza. Dichos factores se asocian principalmente a la existencia de rugosidad multidimensional y al recubrimiento con moléculas de baja energía superficial, logrando mantener una capa de aire en la parte inferior de las gotas de agua, disminuyendo los puntos de contacto entre ésta y la superficie [74][75].

Figura 2-16: Configuraciones superficiales [73]



La interacción entre el material y el fluido puede ser representada por diferentes modelos denominados estados, cuya validez se deriva de parámetros de rugosidad y de afinidad superficial [75], [76]. Entre los estados empleados para representar dichas interacciones, se destacan el estado de Wenzel y el estado de Cassie – Baxter, los cuales son descritos a continuación.

En el estado Wenzel el fluido penetra en la rugosidad de la superficie y se retira cuando el fluido es removido. La ecuación de Wenzel describe la relación entre el ángulo de contacto medido en una superficie lisa y un parámetro de rugosidad, respecto al ángulo de contacto medido en una superficie rugosa de misma composición química, como se muestra a continuación en la Ecuación (2-6)

$$\cos(\theta_{\text{rugosa}}) = r * \cos(\theta_{\text{lisa}}) \quad (2-6)$$

El parámetro de rugosidad r potencia el efecto intrínseco de la afinidad superficial derivada de la composición química. En consecuencia, para θ_{lisa} cercanos a 90° el efecto de la rugosidad es mínimo, para θ_{lisa} menores a 90° el ángulo de contacto se reduce mientras que para θ_{lisa} mayores el ángulo de contacto aumenta. En conclusión, en una superficie en estado Wenzel se

maximiza la interacción existente determinada por la afinidad superficial, sea hidrofiliidad o hidrofobicidad.

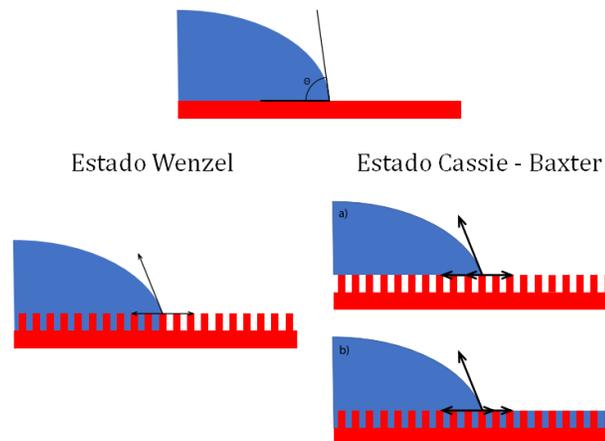
En el estado Cassie - Baxter, pueden presentarse dos casos dependiendo de la afinidad superficial debida a la composición química. En el primer caso, el fluido reposa sobre los puntos máximos, conservando bolsas de aire o de otro fluido que lo aíslan de la línea base, mientras que, en el segundo caso, el fluido se distribuye a través de la superficie rugosa llenando los espacios disponibles. La expresión del estado Cassie - Baxter es la mostrada en la Ecuación (2-7)

$$\cos\theta = f * \cos\theta_1 + (1 - f) * \cos\theta_2 \quad (2-7)$$

El ángulo de contacto será una ponderación de ángulos y la fracción de área en contacto con el material y el aire (caso 1, para el cual θ_2 toma un valor de 180°) o el material y el fluido (caso 2, para el cual θ_2 toma un valor de 0°). La mínima área del material cubierta con fluido en el caso 1 manifiesta un comportamiento hidrófobo, mientras que en el caso 2 se manifiesta un comportamiento hidrofílico. En conclusión, en el estado Cassie - Baxter, la rugosidad condiciona la fracción del material en interacción con el fluido.

A continuación, la Figura 2-17 representa la diferencia a escala micro entre los estados Wenzel y Cassie - Baxter.

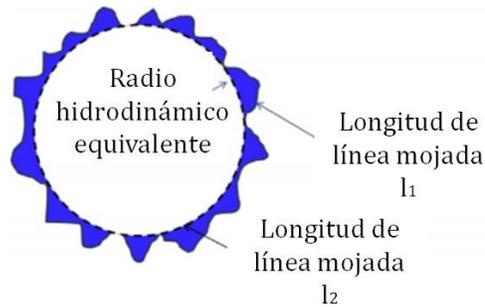
Figura 2-17: Estados de contacto entre superficies rugosas y fluido[76]



El estado que representa determinada situación particular será el que garantice la mínima energía en el sistema y ambos modelos de estado son aplicables solo en casos donde los defectos superficiales son excedidos varios órdenes de magnitud por el sistema de mojado [73], [77]. De manera general, el estado Wenzel ocurre en todo tipo de superficies, mientras que el estado Cassie – Baxter en el caso 1 ocurre en superficies de baja energía y el caso 2 ocurre en superficies de alta energía.

En un material poroso, la rugosidad determina la cantidad de fluido que está permanentemente en contacto con el material sólido, por lo cual disminuye la porosidad efectiva y a la vez contribuye a la retención de fluidos, como se muestra en la Figura 2-18.

Figura 2-18: Incremento de la longitud húmeda debido a la rugosidad superficial [78]



Ahora bien, las heterogeneidades superficiales no sólo se deben a condiciones morfológicas, también pueden deberse a condiciones composicionales. La adhesión de grupos funcionales de baja energía genera interacciones de tipo repulsivas entre la superficie y los fluidos polares (hidrofobicidad).

Entre los métodos considerados de modificación de la composición superficial en metales se consideran los siguientes [73]:

- Irradiación con plasma: A partir de una descarga a través del aire, se generan iones y radicales que reaccionan con la superficie cercana. La superficie bombardeada por iones puede así mismo producir radicales reactivos. Todo ello produce el cambio de los componentes en superficie alterando por lo tanto la energía de superficie y al mismo tiempo la hidrofobicidad de ésta.

- Precipitación de moléculas orgánicas: Los ácidos orgánicos en solución permiten la formación de una capa de terminaciones apolares que actúa como repelente al agua, cuyo efecto está condicionado por la longitud de la cadena hidrófoba y su durabilidad.

3. Fabricación y caracterización de metales celulares

En este capítulo se presenta la metodología para la valoración cuantitativa de los materiales considerados para la fabricación de metales celulares, partiendo del listado de materiales en los cuales es posible obtener poro abierto y en contraste con los enunciados en el apartado 2.1 donde se indican mayores desarrollos en metales como el níquel y el cobre, así como recubrimientos con nanopartículas de hierro. Posteriormente, se enuncia la metodología empleada para la selección de parámetros de fabricación, acondicionamiento y evaluación primaria del material fabricado, incluyendo mediciones de área superficial y ángulo de contacto al agua y al aceite, permitiendo identificar condiciones iniciales de afinidad por el fluido a repeler.

De manera complementaria se realiza un análisis morfológico semicuantitativo de la superficie, a partir de imágenes tomadas en el estereoscopio y mediante microscopia de barrido electrónico (SEM) la valoración composicional con EDS.

La evaluación de los metales celulares de diferente configuración obtenidos permitirá valorar su uso en la aplicación específica de separación de agua/aceite en eventuales derrames, previo a la ejecución de la alteración superficial que permita funcionalizar el material a partir de propiciar condiciones de superhidrofobicidad.

3.1 Metodología para la selección del material base para los MC

Para el proceso de selección del material base para la fabricación de los metales celulares (MC), se listaron los requerimientos y los materiales a evaluar, partiendo del listado de metales comerciales de mayor disponibilidad. Se asignó un valor de importancia a cada requerimiento partiendo de una matriz de comparación simple y cada material fue evaluado a la luz de dichos

requerimientos, aplicando una normalización lineal de minimización o maximización según el caso.

3.1.1 Requerimientos

Los criterios empleados en la valoración y selección del material base incluyen parámetros específicos del material, del mercado y de los posibles métodos de fabricación, con el objetivo de que el resultado sea un material de bajo costo y con alta durabilidad:

- **Métodos de obtención del metal celular (Adimensional):** Hace referencia a la posibilidad de obtener diversas configuraciones y distribuciones de tamaño de poro para un mismo metal a evaluar variando el método de fabricación. Por lo anterior, se hace deseable contar con diferentes métodos de fabricación que proporcionen un acercamiento a requerimientos de porosidad y conectividad específicos.
- **Rango de pH de pasivación:** Permite identificar el pH en el cual el material cuenta con estabilidad química debida a la formación de una capa protectora de óxido que evita la corrosión a profundidad, disminuyendo las reacciones adversas con el medio. Se prioriza un rango de pH de pasivación centrado en un valor neutro (pH 7) debido a las condiciones típicas de operación que se esperan para la aplicación del material. Se propone una escala de tránsito cualitativo-cuantitativo de equivalencia para el rango de pH de pasivación de cada material evaluado, planteando una disminución de puntuación para pH alejados de la neutralidad, siendo necesario sumar los valores porcentuales asignados a cada nivel de pH (Tabla 3-1) comprendido en el rango de pasivación del material.

Tabla 3-1: Escala de tránsito cualitativo-cuantitativo de equivalencia de pH

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
%	0	1	2	3	5	9	15	30	15	9	5	3	2	1	0

- **Temperatura de fusión (°C):** Condiciona el método de fabricación a usar en la obtención del material celular y con ello los requerimientos energéticos, sumado al criterio anterior proporcionan el mayor componente del precio del producto final.

- Densidad (g/cm^3): Debido a que la separación de fluidos se realizaría de manera preferente a nivel de la interfaz entre el aceite y el agua, se hace necesario contar con elementos de bajo peso para limitar requerimientos de flotabilidad adicionales y modificaciones en los sistemas existentes para su aplicabilidad.
- Precio (US\$/Ton): El precio del material base de fabricación influye de manera importante en la posibilidad de réplica del metamaterial y su uso comercial, siendo una de las barreras principales para su masificación. Precio internacional en bolsa, consultado en diciembre de 2017.
- Dureza (MPa): Hace referencia a la oposición que ofrecen los materiales a la penetración, la abrasión y al rayado, siendo un indicador de durabilidad. Se emplea la escala Brinell para la valoración cuantitativa de este criterio.
- Diferencia de densidad material-especie óxido/hidróxido: Es un indicador de compactación de la capa de pasivación y su durabilidad, por lo cual tiene influencia directa en la resistencia del material a la erosión.

3.1.2 Materiales evaluados

Debido al condicionante derivado de la necesidad de contar con una alta permeabilidad para generar condiciones de flujo, en el proceso de selección los materiales se consideraron como posibles opciones de fabricación metodologías que permitieran la generación de poros interconectados.

Congruentemente con lo mostrado en la Tabla 2-1, los materiales considerados dentro del proceso de selección para la etapa de fabricación de esponjas metálicas son: aluminio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), zinc (Zn) y estaño (Sn), para los cuales se presenta en la Tabla 3-2 el valor de los parámetros evaluados.

Tabla 3-2: Características de los materiales evaluados

Criterio	U	Rq*	Al	Fe	Cu	Ni	Zn	Sn	
Fabricación	1	#	+	3	4	4	4	2	1
Rango pasivación	2	--	+	4 a 9	9 a 14	6 a 13	8 a 13	9 a 11	3 a 9
		%		83	20	80	35	17	86
Temperatura de fusión	3	°C	-	660,37	1535	1084,5	1455	419,58	231,97
Densidad	4	g/cm ³	-	2,6989	7,874	8,96	8,908	7,14	7,29
Precio	5	US/T	-	2080,47	72,25	6833,89	11495,11	3195,95	19476,37
Dureza Mohs	6	--	+	245	490	874	700	412	140
Δ Densidad óxidos	7	g/cm ³	-	3,96	4,43	6,15	4,1	5,61	6,95
		g/cm ³		-1,2611	3,43	2,80	4,80	1,53	0,34

(*) Requerimiento de maximización (+), requerimientos de minimización (-)

3.1.3 Metodología para la selección de materiales

El proceso de selección de materiales se basó en la combinación de una normalización no lineal y el método lógico digital modificado[79]. Se decide emplear este método de definición de porcentajes de ponderación por encima del método de valoración estándar, puesto que permite que incluso el factor de menor importancia influya en el proceso de evaluación y comparación de materiales, a la vez que permite puntuar en caso de que dos factores cuenten con la misma relevancia en la toma de decisión.

Se parte del listado de propiedades o características a evaluar para algunos materiales priorizada por importancia dentro del proceso de selección y se realiza una comparación simple entre dichas condiciones. Al elaborar la matriz de ponderación se podrían presentar dos casos específicos: 1. un factor tiene más importancia en el proceso de selección de materiales que el otro, 2. ambos tienen la misma importancia. En caso de presentarse la situación 1, se asigna un puntaje de tres (3) al factor de mayor importancia y de uno (1) al de menor; en caso contrario, ambos factores contarán con una puntuación de dos (2).

Se define entonces el porcentaje de ponderación como:

$$\alpha_i = \frac{\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 \text{Comparación doble}}{\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 \text{Comparación doble}} \quad (3-1)$$

Donde

α Factor de ponderación, %

i y j criterios evaluados

Comparación doble puntajes asignados en cada dupla i, j

De acuerdo con lo anterior, se desarrolla la matriz de determinación del factor de ponderación α para cada criterio i , a partir de la comparación doble i, j mostrado a continuación en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Matriz de determinación del factor de ponderación para cada criterio

Criterios	Comparación doble																		Total	α (%)				
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7	3 4	3 5	3 6	3 7	4 5	4 6	4 7			5 6	5 7	6 7	
1	3	3	3	3	3	3																	18	21,43
2	1						3	3	3	3	3												16	19,05
3		1					1					3	3	3	3								14	16,67
4			1					1				1				3	3	3					12	14,29
5				1					1				1			1			3	3			10	11,90
6					1					1				1			1		1		2		7	8,33
7						1					1				1			1		1	2		7	8,33
Total																						84	100	

De acuerdo con la Tabla 3-2, se realiza un proceso de normalización lineal dependiente de si el criterio pretende maximizar o minimizar la condición evaluada, asignando un valor de 1 a la mejor condición posible entre los materiales evaluados y de 0 al caso contrario, basada en la propiedad evaluada y los valores máximos y mínimos de la misma.

Para requerimientos de maximización:

$$\beta_{ij} = \frac{V_{ij} - V_{\min i}}{V_{\max i} - V_{\min i}} \quad (3-2)$$

Para requerimientos de minimización:

$$\beta_{ij} = \frac{V_{ij} - V_{\max i}}{V_{\min i} - V_{\max i}} \quad (3-3)$$

Donde:

β valor normalizado de la propiedad evaluada

i Criterio evaluado

j Material evaluado

A partir de lo anterior, se define la normalización de las propiedades evaluadas para cada material, como se muestra a continuación en la Tabla 3-4:

Tabla 3-4: Normalización lineal de las propiedades evaluadas para cada material

Criterio	U	V _{Max}	V _{Min}	Materiales evaluados					
				Al	Fe	Cu	Ni	Zn	Sn
1	#	4	1	0,667	1,000	1,000	1,000	0,333	0,000
2	%	86	17	0,957	0,043	0,913	0,261	0,000	1,000
3	°C	1535	231,97	0,671	0,000	0,346	0,061	0,856	1,000
4	g/cm ³	8,96	2,69	1,000	0,173	0,000	0,008	0,291	0,267
5	US\$/T	19476	72,25	0,897	1,000	0,652	0,411	0,839	0,000
6	MPa	874	140	0,143	0,477	1,000	0,763	0,371	0,000
7	g/cm ³	4,808	-1,26	1,000	0,226	0,330	0,000	0,540	0,736

Para finalizar, se calcula la valoración de cada material según los criterios considerados, estimada a partir de la Ecuación (3-4):

$$Rendimiento_j = \sum \alpha_i * \beta_{ij} \quad (3-4)$$

Donde

Rendimiento Valoración asignada a cada material a la luz de los requerimientos establecidos

α Factor de ponderación, %

β Valor normalizado de la propiedad evaluada

i Criterio evaluado

j Material evaluado

Tabla 3-5: Índice de rendimiento

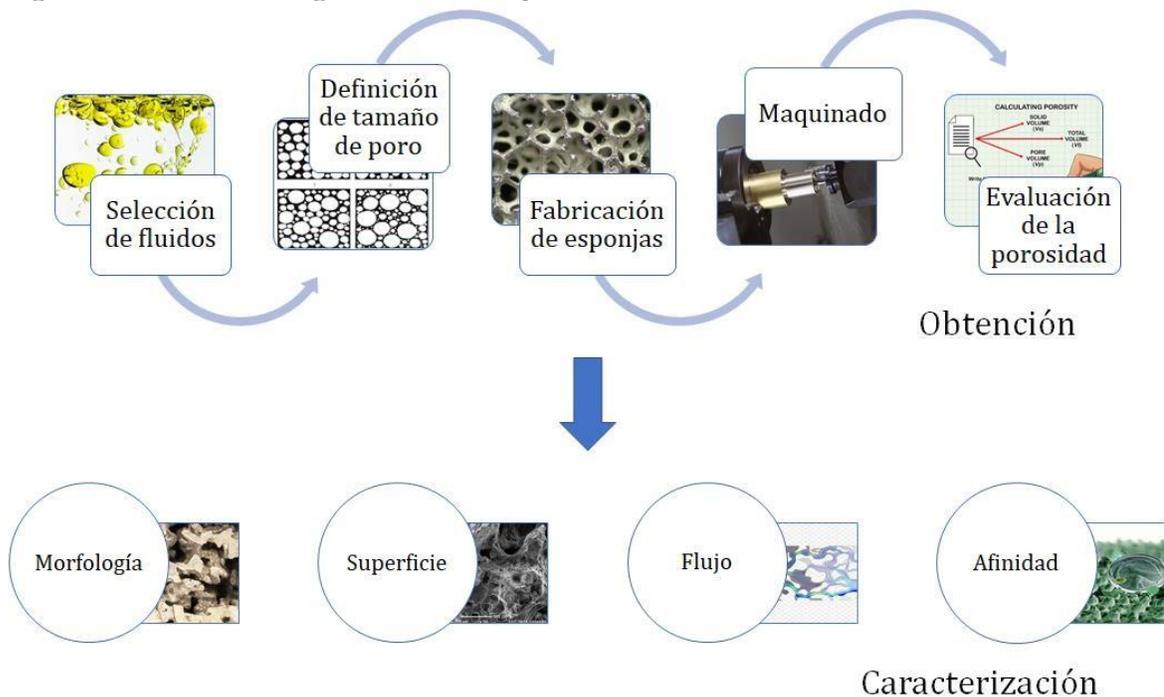
Criterio	α (%)	Al	Fe	Cu	Ni	Zn	Sn
Métodos de fabricación	21,43	0,143	0,214	0,214	0,214	0,071	0,000
Rango pH de pasivación	19,05	0,182	0,008	0,174	0,050	0,000	0,190
Temperatura de fusión	16,67	0,112	0,000	0,058	0,010	0,143	0,167
Densidad	14,29	0,143	0,025	0,000	0,001	0,042	0,038
Precio	11,90	0,107	0,119	0,078	0,049	0,100	0,000
Dureza	8,33	0,012	0,040	0,083	0,064	0,031	0,000
Δ Densidad óxidos	8,33	0,083	0,019	0,028	0,000	0,045	0,061
Total	100,00	0,782	0,425	0,635	0,338	0,432	0,456

El material con mayor puntuación corresponderá al que mejor conjunto de características posee, respecto a los criterios utilizados para su evaluación y la carga porcentual de los mismos en la valoración. Conforme a lo mostrado en la Tabla 3-5, el material con el conjunto de características más acorde con los requerimientos establecidos es el aluminio cuya valoración según los criterios analizados es de 78,2%, con una amplia diferencia respecto a la segunda opción que es el cobre, con el 63,5% de rendimiento.

3.2 Metodología Experimental: Fabricación y caracterización de los MC

En el proceso de definición de las características geométricas y morfológicas del material celular se relacionan tanto requerimientos del sistema a evaluar como parámetros de experimentación, los cuales serán establecidos a partir del desarrollo de la secuencia de actividades enunciadas en la Figura 3-1:

Figura 3-1: Metodología de obtención y caracterización de metales celulares



De acuerdo con lo anterior, se presentan las actividades constitutivas del desarrollo metodológico asociado a la selección de la configuración con mayor eficiencia de separación.

3.2.1 Selección de fluidos

Dado que se quiere escalar la capacidad de separación a fluidos representativos de los crudos de interés a nivel colombiano, se recurre a un ejemplo típico, como lo es el crudo del campo Caño Limón, puesto que tiene una densidad intermedia y el oleoducto que transporta los fluidos del campo y los yacimientos cercanos es el que más daños en su infraestructura ha recibido a través de los años con 76 ataques terroristas y la detección de 1.740 válvulas ilegales entre enero y noviembre de 2018; y un acumulado de vertimientos no controlados de más de 3,7 millones de barriles[80], además de contar con una longitud de 770 km que representa el 14% de la extensión de oleoductos de Colombia[81].

Es necesario que la composición de los fluidos se pueda garantizar a través del tiempo, por lo cual se descarta trabajar con petróleo crudo en esta fase de la experimentación, dado que es altamente susceptible a la volatilización de sus componentes livianos, oxidación, degradación bacteriana y por exposición a la luz.

De lo anterior, a partir de las propiedades básicas del crudo del campo Caño Limón, tales como densidad y viscosidad mostradas en la Tabla 3-6, se propondrá un hidrocarburo similar y de mayor estabilidad temporal.

Tabla 3-6: Propiedades crudo Caño Limón [82]

Propiedad	Valor	Unidades
Densidad	29,5	°API
Viscosidad	4	cP @270°F y 3200 PSI

Empleando la correlación de Glaso[83], se determina que la viscosidad del crudo del campo de Caño Limón a presión atmosférica y temperatura ambiente es de 13,92 cP. Se considera el uso de aceite mineral dada la similitud en orden de magnitud en viscosidad (20 cP) y densidad (30,2 °API) respecto al crudo de referencia[84].

Respecto al agua a utilizar, se define el uso de agua desionizada para garantizar que no se presenta ningún tipo de interacción iónica entre este fluido y la superficie del material poroso, además de que no haya presencia de agentes surfactantes que disminuyan la tensión interfacial existente entre el agua y el aceite.

3.2.2 Definición del tamaño de poro

En la literatura se presentan diversos casos donde se cuantifica la eficiencia de flujo asociada a determinado conjunto material-tratamiento. A continuación, en la Tabla 3-7 se presentan algunos de los casos analizados para establecer una relación entre el tamaño de poro y los fluidos de aplicación asociados.

Tabla 3-7: Tamaños de poro de referencia

Diámetro poro	Material	Fluidos de prueba	Referencia
225 μm	Níquel Cobre	Octano, decano, dodecano, gasolina	[21]
159 μm	Poliuretano	Gasolina, diésel	[25]
450 μm	Cobre	Isoctano	[27]
400 μm	Cobre	Gasolina	[28]
125 μm	Cobre	Octano, hexano, metilbenceno, tetraclorometano	[29]
100 μm	Cobre	Triclorometano	[31]
300 μm	Cobre	Tetraclorometano, triclorometano, metilbenceno, diésel	[33]
200 μm	Níquel	Éter	[38]
380 μm	Cobre	Metilbenceno, hexano	[39]

La viscosidad de los fluidos reportados en la Tabla 3-7 esta entre 0,22 y 1,34 cP, excepto para el diésel que es de alrededor de 5 cP. Dado que el fluido seleccionado es el aceite mineral, con una viscosidad de 20 cP, se estima el tamaño de poros requerido partiendo del principio de que mayores viscosidades reducen la capacidad de flujo a través de un medio poroso, por lo cual se hace necesario contar con poros más grandes para satisfacer determinada tasa de flujo bajo condiciones geométricas y de presión específicas.

Por lo anterior, se escalan las condiciones de flujo a las propiedades del medio y del fluido, a partir de una de las correlaciones establecidas para flujo monofásico [85] y la ecuación general de flujo (2-2), llegando a la siguiente expresión:

$$q = -\frac{A_c \phi d^2}{32\mu} * \frac{dP}{dx} \quad (3-5)$$

Donde

q Tasa de flujo, cm^3

A_c	Área transversal al flujo, cm^2
d	Diámetro de poro, cm
φ	Porosidad, %
μ	Viscosidad del fluido utilizado, cP
dx	Longitud de la muestra, cm
dP	Caída de presión en el sistema, atm

Se pretende establecer las propiedades del medio escaladas al fluido empleado, por lo cual solo es de interés relacionar porosidad, radio de poro y viscosidad del fluido. Dado que la mayoría de los casos reportados en la Tabla 3-7 hacen referencia al uso de cobre, con porosidad estándar de 60-65%, similar a la del aluminio de 60-70%, se puede establecer la siguiente relación de radio de poro y viscosidad de fluido:

$$\frac{d_1^2}{\mu_1} = \frac{d_2^2}{\mu_2} \quad (3-6)$$

Con tamaños de poro promedios de $260 \mu\text{m}$ y viscosidad de $1,08 \text{ cP}$, establecidos a partir de los datos consignados en la Tabla 3-7, se tiene que:

$$d_2 = \sqrt{\frac{(260\mu\text{m})^2 * 20\text{cP}}{1,08 \text{ cP}}} = 1.118 \mu\text{m}$$

Se toma entonces como referencia el diámetro calculado de $1.118 \mu\text{m}$ para establecer un límite superior según el procedimiento anterior y se selecciona el método de fabricación de infiltración por fundición de moldes con rellenos removibles empleando sal (NaCl) como preforma, dada la alta capacidad de replicación y la baja desviación de la porosidad obtenida a diferentes niveles de tamaño de poro.

Debido a que a tamaños de poro grandes los efectos capilares empiezan a ceder respecto al efecto de la gravedad sobre el peso de los fluidos [75], se plantea emplear además del tamaño de poro seleccionado, dos más, que permitan vislumbrar el efecto del tamaño de poro en el intervalo entre el tamaño máximo reportado en la Tabla 3-7 y el seleccionado de $1.118 \mu\text{m}$.

Se definen entonces, tres tamaños de poro asociados a una granulometría específica de la preforma soluble, establecidos en la Tabla 3-8

Tabla 3-8: Granulometría de sal empleada en la fabricación de esponjas con poros de morfología aleatoria

Diámetro (μm)	Pasante (malla)	Retenido (malla)
425	30	40
850	16	20
1200	14	16

De acuerdo con lo anterior, las probetas elaboradas con sal pasante malla 20 y retenida malla 40 se denominarán probetas 425, las elaboradas con sal pasante malla 16 y retenida malla 20 se denominarán probetas 850 y las elaboradas con sal pasante malla 14 y retenida malla 16 se denominarán probetas 1200.

3.2.3 Fabricación de (MC): esponjas de porosidad aleatoria

Se plantea la fabricación de cuatro probetas por cada configuración establecida en la Tabla 3-8, con el fin de emplear una probeta en caracterización morfológica y las demás en la caracterización de las propiedades de flujo. El proceso de fabricación de las esponjas base aluminio se realizó en el Laboratorio de Síntesis ubicado en la Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia, mediante el proceso denominado “Infiltración de preformas solubles” desarrollado por el grupo GINUMA-UPB.

El material empleado en el proceso de fabricación fue un lingote de aleación comercial de aluminio A356, cuya composición fue determinada mediante un análisis de emisión por chispa, empleando un espectrómetro electrónico fotosensible (CCD) Bruker Q4 Tasman, en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Pontificia Bolivariana, la cual se presenta en Tabla 3-9 en porcentaje.

Tabla 3-9: Composición de la aleación empleada en la fabricación de las esponjas

Al	Si	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu	P	Ti	Ga	Trazas
91,82	7,130	0,456	0,336	0,060	0,058	0,044	0,013	0,012	0,010	Cr, Ni, Ca, In, Li, Mo, V

Las esponjas fueron fabricadas usando sal marina de uso industrial grano 4 clasificada según la Tabla 3-8 y siguiendo la descripción procedimental del 2.3.2. Para cada proceso de fundición se emplearon 250 g de sal y 180 g de A356. La sal se depositó al interior del crisol en el cual

fue realizado el proceso de fundición y en la parte superior se situó el metal, para posteriormente cerrar el recipiente y elevar la temperatura hasta 700 °C, debido a que a dichas condiciones se logra tener una colada metálica con fluidez suficiente para embeber la sal. Posteriormente se mantuvo la temperatura para lograr equilibrio térmico, se efectuó vacío con el fin de garantizar el rompimiento de la capa de óxido superficial que se forma alrededor del metal y para que llene efectivamente el espacio disponible en los intersticios de la sal, se suspendió el calentamiento y se permitió el enfriamiento por convección natural.

3.2.4 Obtención de probetas de MC

Posterior a la fabricación de las esponjas con porosidad aleatoria, se debe realizar un proceso de maquinado para obtener probetas cilíndricas de 38,1 mm de diámetro y 76,2 mm de altura y un proceso de lavado para remover la preforma soluble. El tamaño de las probetas fue definido a partir de valores estándar para la realización de pruebas de flujo multifásico en medios porosos [86].

El proceso de maquinado se realizó en un torno horizontal. En operación de cilindrado se empleó una velocidad de rotación de la pieza de 535 RPM, un avance normal de 0,2 mm y transversal manual. La operación de refrendado se realizó a una velocidad de rotación de la pieza de 535 RPM, un avance normal manual y transversal de 0,2 mm. No fueron empleados los parámetros estándar para torneado de aluminio debido a la fragilidad propia del material poroso y la posibilidad de generar daños en la herramienta o arrastre de poro por las altas velocidades.

El proceso de lavado fue realizado empleando un baño ultrasónico Elmasonic Easy 30H a 37 kHz y 70 °C y realizando la sustitución del agua en cinco etapas, basados en la solubilidad de la sal en función de la temperatura [87] y un contenido de sal estimado de 121,97 g en cada probeta calculado a partir de una porosidad esperada de 65% [62].

3.2.5 Determinación de la porosidad

La porosidad es uno de los parámetros de diseño principales en la obtención de metales celulares para captación de fluidos. Puesto que determina la capacidad de retención de los

fluidos, se hace necesario invertir esfuerzos en la caracterización de dicha propiedad con el fin de evaluar el método de fabricación seleccionado.

A partir de un diseño de experimentos de comparación simple, se busca establecer si estadísticamente, el tamaño medio de grano de la preforma empleada en la fabricación del material celular tiene influencia sobre el valor de porosidad. Con referencia a la granulometría enunciada en la Tabla 3-8, se establecen los niveles en los cuales evaluar la influencia del tamaño de poro en la porosidad final de las probetas elaboradas mediante el método de infiltración de moldes solubles.

Tabla 3-10: Niveles evaluados en el diseño de experimentos

Nivel	Probeta
1	1200
2	850
3	425

Para cada nivel fueron realizadas tres (3) réplicas, para un total de 12 probetas analizadas y se establecen como hipótesis nula e hipótesis alterna los siguientes postulados:

- Hipótesis nula: No hay influencia del tamaño de poro sobre la porosidad medida. Por tanto, la porosidad promedio de las probetas 1200, 850, 425 es estadísticamente igual,
 $H_0: \bar{\phi}_{1200} = \bar{\phi}_{850} = \bar{\phi}_{425}$ con un nivel de significancia del 5%
- Hipótesis alterna: Hay influencia del tamaño de poro sobre la porosidad medida. Por tanto, la porosidad promedio de las probetas 1200, 850 y 425 es estadísticamente distinta,
 $H_A: \bar{\phi}_{1200} \neq \bar{\phi}_{850} \neq \bar{\phi}_{425}$ con un nivel de significancia del 5%

Donde:

H_0 Hipótesis nula

H_A Hipótesis alterna

$\bar{\phi}_{1200}$ Media de porosidad para probetas 1200

$\bar{\phi}_{850}$ Media de porosidad para probetas 850

$\bar{\phi}_{425}$ Media de porosidad para probetas 425

Para tal fin fue tomado el diámetro y la longitud de las probetas para calcular el volumen teórico del material y el peso para determinar la cantidad de aluminio contenido.

Teniendo en cuenta la densidad del aluminio y la densidad aparente determinada a partir del peso y del volumen teórico del material, se empleó la Ecuación (2-1) para determinar la porosidad de cada una de las probetas evaluadas, dando como resultado lo consignado en la Tabla 3-11.

Tabla 3-11: Determinación de la porosidad

#	1200				850				425			
	v (cm ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)	v (cm ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)	v (cm ³)	m (g)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)
1	87,37	74,05	0,85	68,49	87,10	76,67	0,88	67,28	86,71	83,50	0,96	64,20
2	87,78	75,82	0,86	67,89	87,43	80,14	0,92	65,92	87,21	84,10	0,96	64,15
3	85,51	67,01	0,78	70,86	87,00	75,45	0,87	67,76	87,05	72,33	0,83	69,11
4	83,60	63,52	0,76	71,85	96,57	81,04	0,84	68,91	83,56	59,53	0,71	73,61
μ	69,78%				67,47%				67,75%			
σ	1,89%				1,23%				4,50%			

Con los datos reportados en la Tabla 3-11, se realiza un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia α de 0,05 empleando el software MINITAB 17, obteniendo los siguientes resultados:

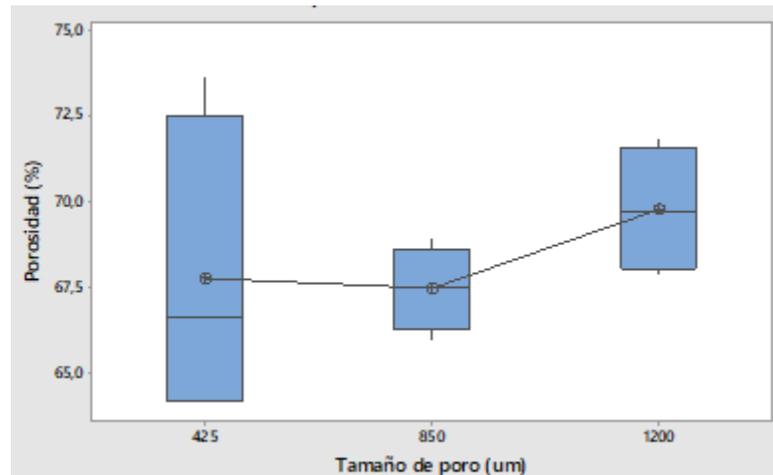
Analysis of Variance

Source DF Adj SS Adj MS F-Value P-Value
 Poro 2 0,000302 0,000151 0,16 0,854
 Error 9 0,008439 0,000938
 Total 11 0,008742

Dado que el Valor P reportado es superior al nivel de significancia establecido, no es posible establecer si existen diferencias significativas entre la porosidad obtenida para diferentes tamaños de sal empleada como preforma.

A continuación, la Figura 3-2 muestra el intervalo de porosidad asociado a cada tamaño de poro.

Figura 3-2: Intervalos de porosidad vs tamaño de poro



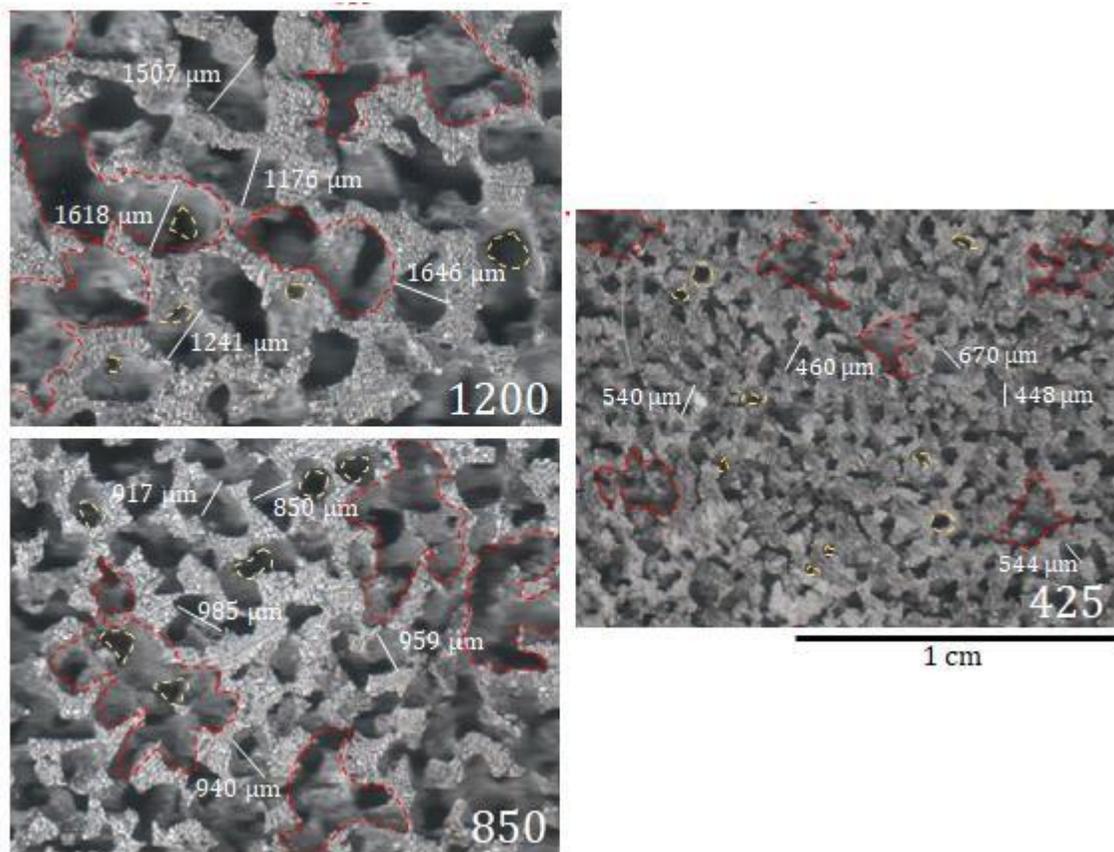
A partir de la información de la Figura 3-2 y la Tabla 3-11, no se establece una diferencia significativa entre la porosidad medida en probetas fabricadas variando el tamaño de poro para el nivel de significancia establecido. Sin embargo, una menor desviación estándar en la porosidad para tamaños de poro de 850 µm, tendría incidencia en una mayor repetitividad en el proceso de fabricación para dicha configuración.

3.3 Caracterización morfológica

Para la evaluación morfológica de las esponjas fabricadas, fueron empleadas diversas técnicas asociadas a las escalas de valoración deseadas, las cuales incluyeron análisis de imagen y microscopía de barrido electrónico (SEM)y.

A partir de imágenes obtenidas mediante un escáner convencional a 1.200 ppp se realizó la medición de los poros en probetas de las diferentes mallas fabricadas empleando el procesador de imágenes Image J.

Figura 3-3: Detalle tamaño de poro



En la Figura 3-3, además de observarse poros de tamaño similar al estándar para cada malla, se pueden visualizar poros de tamaños mayores, debidos a la intersección de varios granos de sal y a una deficiente infiltración en dichos intersticios (rojo)[63]. Dicha situación es predominante en las probetas 425, debido al requerimiento de mayor diferencia de presión para el tránsito del aluminio fundido por los canales de flujo constituidos por los granos de sal. De manera similar, pueden identificarse poros más pequeños que el tamaño estándar definido por la malla, los cuales son intersticios infiltrados de manera adecuada denominados gargantas de poro y son los que finalmente contribuirán a los efectos capilares del material celular sobre los fluidos de prueba (amarillo)

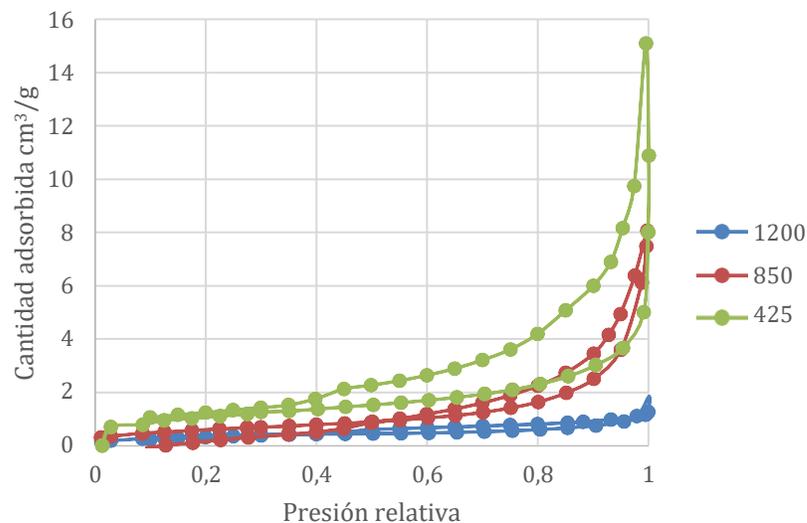
3.4 Caracterización superficial

3.4.1 Área superficial

Las propiedades texturales de los materiales porosos son las que determinan las posibles interacciones a presentarse entre el material y el fluido en el cual esté inmerso. Por tal motivo, se hace necesario realizar una cuantificación del área superficial ideal y real del material fabricado, como primer indicador de potencial de obtención de un material hidrófobo.

La determinación del área superficial real se realizó en el Laboratorio de Análisis Térmico de la Universidad Pontificia Bolivariana en el Micromeritics ASAP 2020 Plus, mediante un proceso de fisisorción de nitrógeno molecular sobre el material a analizar a partir de la evaluación de las isotermas de adsorción/desorción (77 K) vs presión parcial (P/P_0) (Figura 3-4). La preparación del material constó del corte de muestras de un peso máximo de 0,2 g estándar para el ensayo, aplicación de vacío y remoción de humedad residual a 150 °C.

Figura 3-4: Curvas adsorción/desorción vs Presión reducida

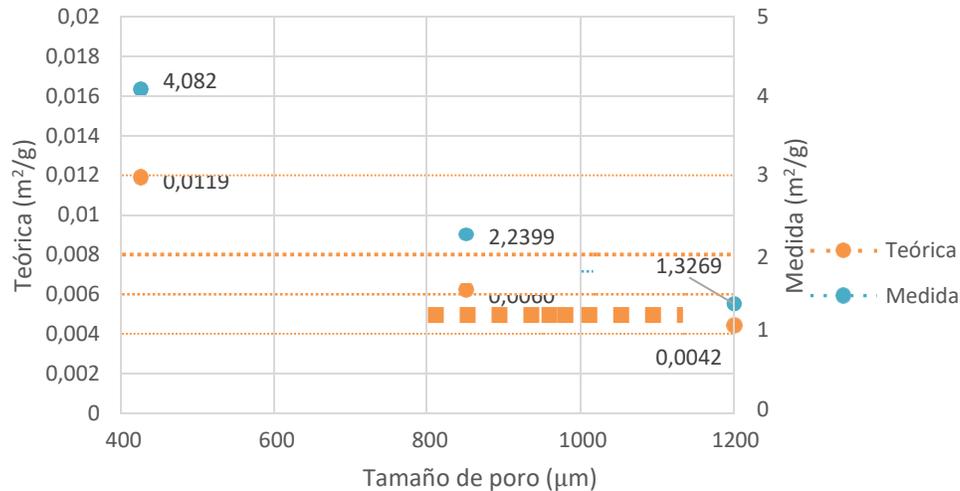


Para determinar el área superficial esperada, se parte de esferas del diámetro estándar de fabricación para cada nivel de evaluación y un factor de empaquetamiento de 68,33%, derivado del cálculo de la porosidad promedio de las probetas obtenidas; mientras que el área superficial real se determina a partir de los puntos y empleando la ecuación de

Brunauer/Emmett/Teller (BET)[88], se establecen los valores de área superficial para cada una de las muestras evaluadas.

Tanto el valor teórico como el determinado a partir del ensayo de fisisorción con nitrógeno se presentan en la Figura 3-5.

Figura 3-5: Área superficial

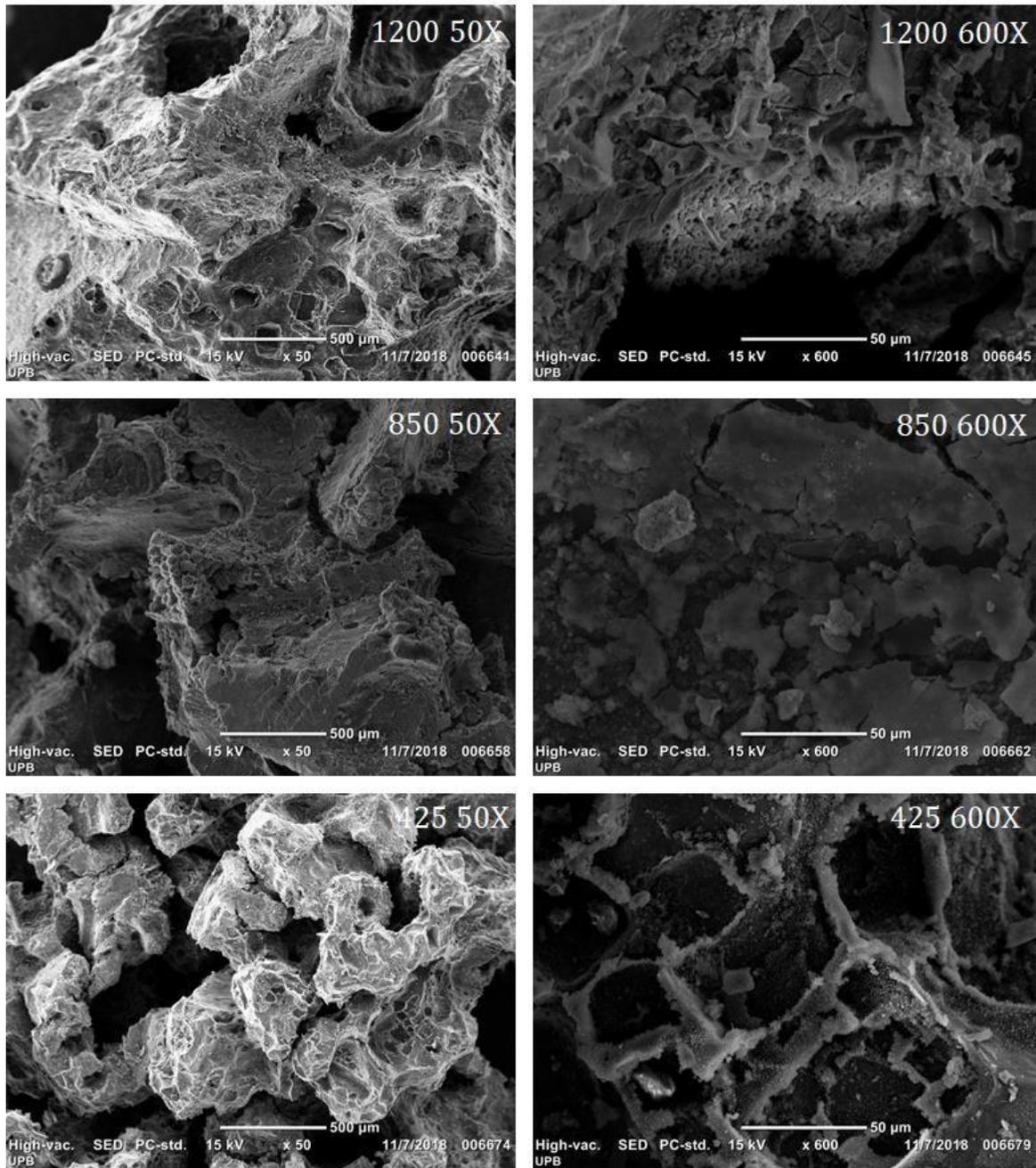


Los valores derivados de la ecuación BET por sí solos, muestran la tendencia a aumentar el área superficial a medida que se disminuye el tamaño de poros, siguiendo un comportamiento similar al observado en el valor teórico. Sin embargo, se puede establecer que la relación área medida / área teórica es de 334, 367 y 307 para las probetas 425, 850 y 1200 respectivamente, lo cual es una condición deseable en la obtención de un material con afinidad preferente por sustancias apolares.

3.4.2 Microporosidad y rugosidad superficial

La superficie fue analizada en detalle a aumentos de 50X y 600X mediante SEM mediante la detección de electrones secundarios acelerados a 15 kV, en el Laboratorio de Microscopía de Universidad Pontificia Bolivariana en el JEOL JCM 6000 Plus. En la Figura 3-6 se muestran las imágenes obtenidas y se evidencia la existencia de microporosidad y de una alta rugosidad superficial, en consonancia con la determinación cuantitativa del área superficial obtenida en el apartado anterior.

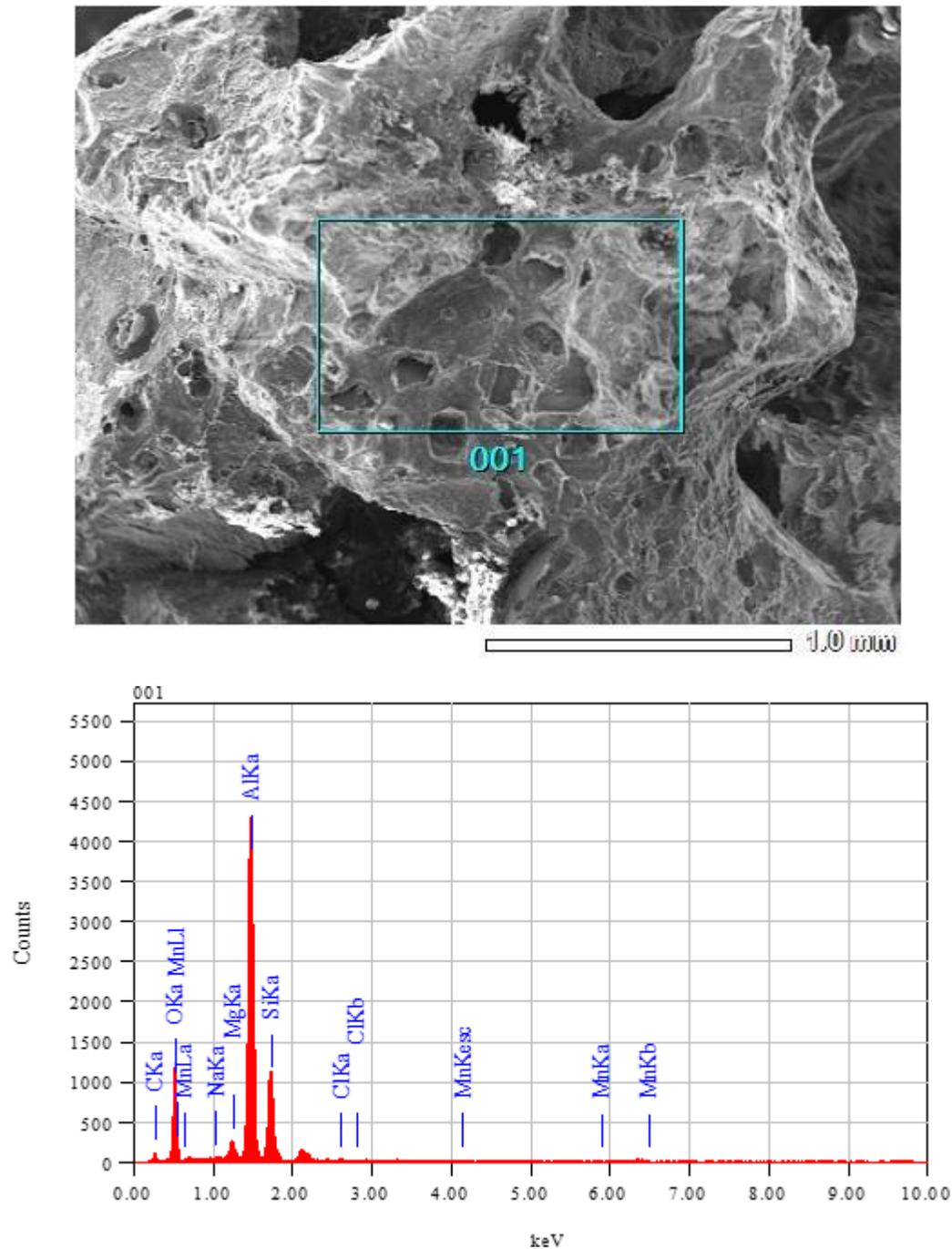
Figura 3-6: Microscopía SEM



De manera complementaria se observan craquelados superficiales, de los cuales se infiere, según la información mostrada en la Figura 3-7, que probablemente se deban a la formación de alúmina (Al_2O_3) como capa de pasivación y de sales como aluminato de sodio (NaAlO_2) como respuesta a la concentración residual de cloruro de sodio derivada del proceso de lavado de las probetas, de acuerdo con la aparición de picos de oxígeno, cloro y sodio, los cuales no figuran como

elementos traza en el análisis composicional realizado mediante EDS a la aleación de las probetas en la Tabla 3-9.

Figura 3-7: Análisis SEM/EDS. Arriba imagen SEM. Abajo espectro EDS



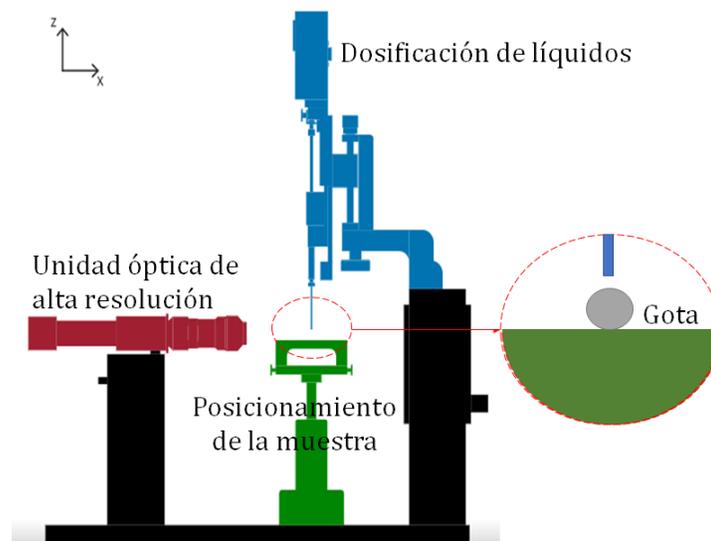
3.5 Afinidad superficial

Una primera aproximación a la estimación de la preferencia superficial del material fabricado puede obtenerse de la medición del ángulo de contacto. Para una misma superficie, considerando diferentes fluidos generalmente se obtienen diferentes medidas de ángulo de contacto, derivado de la afinidad preferente por dicho fluido o por el aire [56].

A pesar de que el ángulo de contacto se establezca como un buen indicador de afinidad superficial, en el caso particular evaluado no se cuenta con una superficie lisa en la cual realizar las mediciones de manera adecuada, siendo posible obtener valor de ángulo de contacto aparente, el cual es sólo un indicador comparativo. Por lo anterior, se realizaron medidas de sobre probetas del material celular fabricado y láminas pulidas de aluminio de la aleación base de fabricación, empleando agua destilada y aceite mineral como fluidos de prueba.

Se empleó un sistema de medición de ángulo de contacto óptico y análisis de contorno Dataphysics OCA15EC en Laboratorio de Análisis Térmico de la Universidad Pontificia Bolivariana (Figura 3-8), con dosificación de líquidos estandarizada a 5 μL para aceite y 7 μL para agua.

Figura 3-8: Esquema medición de ángulo de contacto [89]



3.5.1 Ángulo de contacto sobre placas

A partir del lingote de la aleación empleada en el proceso de fabricación, se obtuvieron tres placas de 15 mm X 20 mm, las cuales fueron embebidas en resina y pulidas para obtener una superficie lisa (Figura 3-9).

Figura 3-9: Superficies de medición de ángulo de contacto al agua



Para cada placa se obtuvieron tres medidas de ángulo de contacto al agua y al aceite. Mediante el sistema de digitalización y adquisición de datos del OCA se determina la secuencia temporal del ángulo de contacto desde el instante en el cual el fluido toca la superficie. Para cada probeta analizada se obtiene una secuencia de ángulo de contacto al agua y al aceite, derivada del promedio de las tres medidas tomadas.

Los valores de ángulo de contacto inicial y final y la secuencia de medición sobre placas a 10 s mostrada en la Tabla 3-12 y la Figura 3-10, permitieron establecer la afinidad preferente del material base de fabricación por las sustancias oleaginosas, en este caso aceite mineral, representada por valores menores a 60°. De manera complementaria, se establece que no hay afinidad preferente por sustancias acuosas, debido a que se cuenta con ángulos medidos al agua cercanos a los 90°.

Tabla 3-12: Ángulo de contacto inicial y final (°)

Malla	t = 0 s		t = 10 s	
	Aceite	Agua	Aceite	Agua
16	47,9	86,1	17,8	79,5
20	37,1	96,0	11,3	96,8
40	41,0	96,7	16,9	92,7

Figura 3-10: Comparativo ángulo de contacto sobre placas

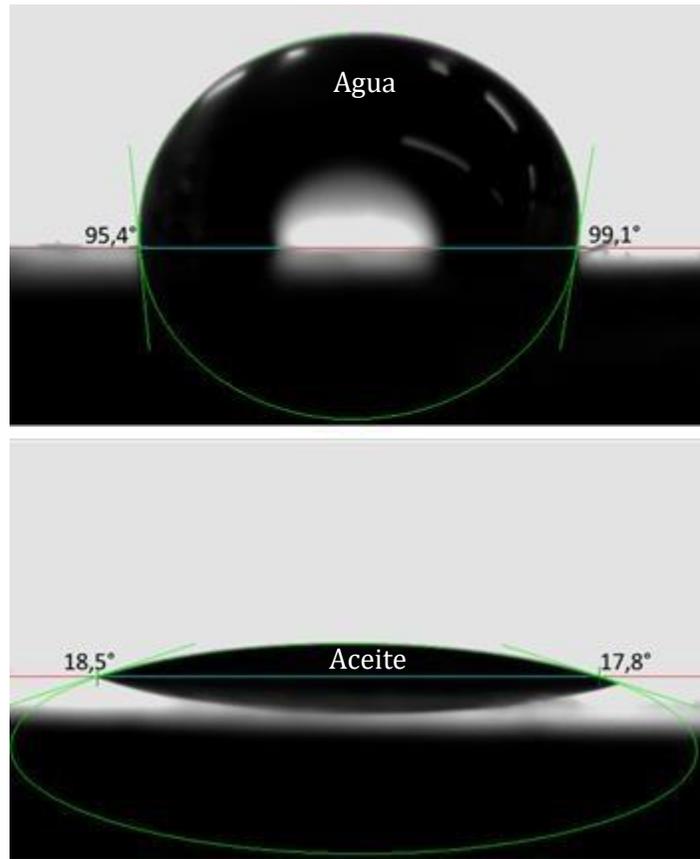
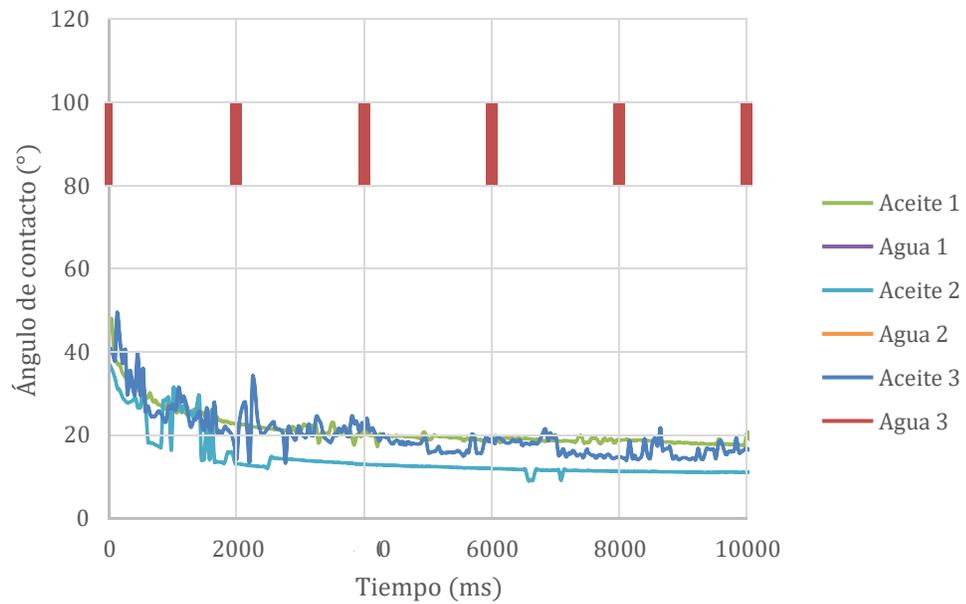


Figura 3-11: Ángulo de contacto medido en placas

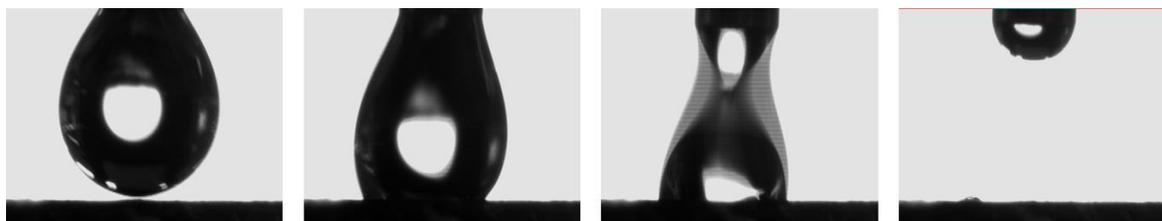


De la Figura 3-11 se puede establecer que la aleación de aluminio empleada para fabricar las probetas por sí sola representa un material de interés de estudio en la manufactura de elementos de separación preferente de fluidos, siendo necesario realizar un análisis de configuración estructural y superficial. El rápido decaimiento del ángulo de contacto medido al aceite (Figura 3-11) muestra la tendencia de dicho fluido a formar una película sobre la superficie evaluada. De manera comparativa, el lento decaimiento del ángulo medido al agua sumado a valores cercanos a 90° muestran un equilibrio de fuerzas que brinda estabilidad a las gotas, el cual puede ser afectado por parámetros como la aceleración gravitacional debida a la masa de la gota y la evaporación del fluido.

3.5.2 Ángulo de contacto sobre esponjas

La medición de ángulo de contacto sobre las probetas no arrojó datos concluyentes, debido a la incapacidad de situar una gota sobre la superficie porosa. La afinidad superficial natural de la aleación empleada en el proceso de fabricación no era lo suficientemente baja como para anular el efecto de sorción de los poros y el gravitacional de la gota, de tal manera que tanto el agua como el aceite se escurrían al interior del material de manera inmediata cuando se producía el contacto.

Figura 3-12: Medición de ángulo de contacto sobre probetas porosas



La secuencia de imágenes ilustrada en la Figura 3-12 muestra el proceso de absorción al dispensar la gota de fluido en la superficie de la probeta.

3.6 Análisis de resultados

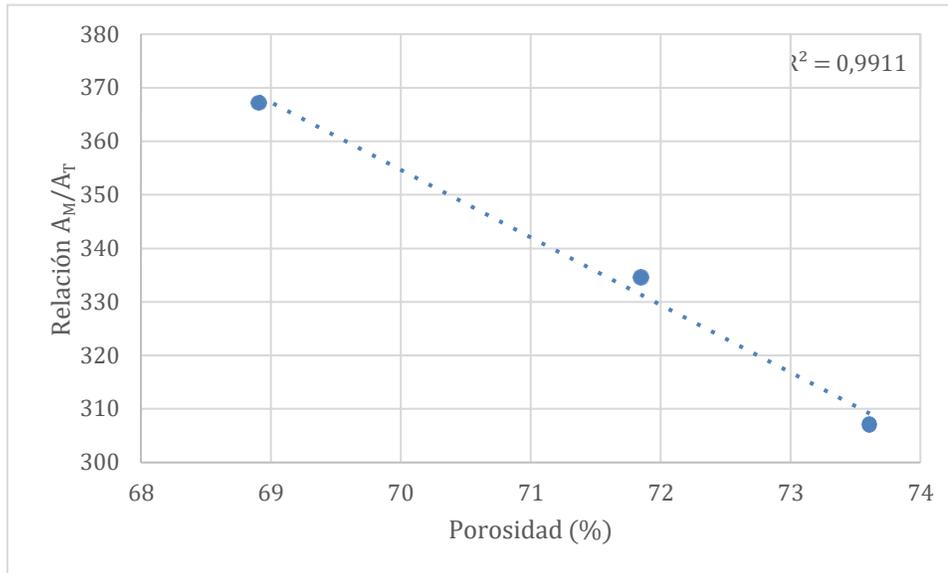
El procedimiento de selección enunciado en el apartado 3.1.3, al evaluar diversos parámetros asociados tanto a la base de fabricación como a facilidades de manipulación y manufactura de éste, muestra diferencia marcada en el rendimiento calculado para la aplicación específica entre el aluminio y los demás materiales evaluados, principalmente debido a la gama de

estructuras posibles de obtener por la variedad de métodos a aplicar, rango de pasivación como indicador de estabilidad química, consumo energético requerido en el proceso de fabricación debido a su punto de fusión, densidad traducida a flotabilidad y disminución de lastre, costo y calidad de la capa de pasivación obtenida.

La caracterización de la porosidad para el método de fabricación empleado en la obtención de las doce probetas con tres tamaños de poro diferente mostró un valor promedio de porosidad del 68,33% y la desviación estándar fue de 2,85%, lo cual indica que el método de fabricación genera probetas de porosidad relativamente uniforme, acorde con lo establecido en la literatura [63]. Tras la aplicación de un análisis de varianza se encontró que no existen, en principio, diferencias significativas entre la porosidad relativas al tamaño de poro. Sin embargo, la revisión de las desviaciones obtenidas para cada malla permite establecer un comportamiento más homogéneo en las muestras fabricadas con tamaño de poro de 850 μm .

De las imágenes obtenidas mediante un escáner convencional, se establece que los tamaños de poro de las probetas evaluadas son consistentes con las mallas de clasificación de las preformas removibles empleadas. Además, se aportan elementos de contraste con la valoración de porosidad por densidad enunciada en el párrafo anterior, dada la distribución de vacancias debidas a la superposición de granos y la infiltración deficiente sectorizada, la cual es menor en el caso de las probetas elaboradas con granos malla 20. Lo anterior podría explicar que la porosidad obtenida sea superior a la enunciada para el método de fabricación empleado, debido a la existencia de zonas de baja infiltración y que a su vez aportan un mayor volumen de vacíos en la cuantificación de la porosidad.

Los resultados obtenidos del análisis de dimensión fractal y cuantificación BET del área superficial, proporcionan herramientas de análisis importante a la luz de la aplicación en separación de sustancias inmiscibles, en la medida que ambas propiedades muestran una relación de proporcionalidad inversa al tamaño de grano empleado como preforma, acorde con los modelos de empaquetamiento. La relación entre área superficial teórica y medida para probetas 1200, 850, 425 es de 307, 367 y 334, respectivamente; los cuales son valores disímiles entre sí. Sin embargo, se identifica una relación lineal entre dichos valores y la porosidad estimada para las probetas analizadas, la cual se muestra en la Figura 3-13.

Figura 3-13: Porosidad vs A_M/A_T 

La ecuación asociada a la regresión lineal aplicada a la serie de datos mostrada en la Figura 3-13 es:

$$\frac{A_M}{A_T} = -12,61\Phi + 1237 \quad (3-7)$$

Donde:

A_M Área medida, m^2/g

A_T Área teórica, m^2/g

Φ Porosidad, %

R^2 de 0,99

La valoración del área superficial muestra que, para las probetas evaluadas, se obtienen mayores relaciones entre área medida y teórica a menores porosidades. Esto no implica que cambios en la cantidad de material tengan influencia sobre el área superficial, puesto que en la expresión se encuentra normalizada a cantidad de sustancia. Sin embargo, porosidades cercanas a 65%, como se enunciaba anteriormente, representan un método de fabricación óptimo debido a una réplica fiel de la preforma, por lo cual es de esperarse que para infiltraciones deficientes se presenten superficies suavizadas, de manera consistente con el valor de área superficial.

La valoración de la afinidad superficial natural de la aleación base por el agua y el aceite, a partir de la medición del ángulo de contacto, permitió establecer que el aluminio es un material de interés respecto a la obtención de dispositivos de captación selectiva de sustancias inmiscibles, lo cual contrasta con la inexistencia de casos de estudio del aluminio como material base de fabricación de filtros de afinidad preferente, lo cual fue evidenciado en el estado del arte del apartado 2.1 [52]. Esto, sumado al rendimiento calculado mediante el método de selección de materiales, constituye un avance importante respecto a la diversificación de los elementos empleados para la aplicación específica de recolección de derrames, encaminada a mayores eficiencias.

4. Obtención de un MC de superficie hidrófoba

En este capítulo se presenta la selección del tratamiento a emplear en la obtención de una superficie hidrófoba sobre un material celular de aluminio A356, con potencial uso en la separación de sustancias inmiscibles para la recolección de derrames de crudo sobre fuentes de agua.

Se presentan procesos de precipitación de asfaltenos y de tratamiento con ácido dodecanoico como opciones de obtención de una superficie con preferencia por sustancias oleaginosas y repulsión por sustancias acuosas, empleando como indicador de eficiencia de la alteración superficial la medición del ángulo de contacto posterior a la aplicación del tratamiento.

A partir de la medición de ángulo de contacto se determina el tratamiento a emplear, se estandariza el procedimiento para la alteración superficial de las probetas de aluminio celular y se realiza una caracterización de la superficie obtenida a partir de la cuantificación del área superficial, imágenes SEM, análisis composicional superficial y ángulo de contacto, siguiendo los protocolos enunciados en el Capítulo 3 y presentando una comparación respecto a los resultados de caracterización obtenidos previo al tratamiento.

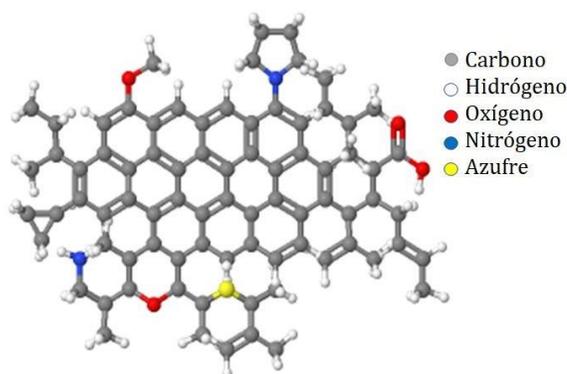
4.1 Obtención de superficies hidrófobas

Con el fin de obtener condiciones de afinidad superficial preferente, se proponen la precipitación de asfaltenos [90], [91] y el tratamiento con ácido dodecanoico [92], [93]. A continuación, se presentan los conceptos básicos asociados a la obtención de superficies hidrófobas mediante la aplicación de ambos tratamientos:

4.1.1 Precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos son hidrocarburos de alto peso molecular presentes en solución en el petróleo crudo y que se retienen durante su procesamiento, pasando a ser parte de los residuos del proceso de refinación. En su estructura, tal como se muestra en la Figura 4-1, se encuentran sustituciones de átomos de carbono por heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y metales pesados, en las cuales la electronegatividad diferencial determina la existencia de enlaces polares dispersos al interior de la molécula [94]. Los focos de polaridad se adhieren a la superficie de los sólidos neutros por medio de interacciones atómicas débiles formando así una película, mientras que dejan expuestas sus terminales neutras disponibles para interactuar con el medio [95].

Figura 4-1: Ejemplo de molécula de asfalto [96]



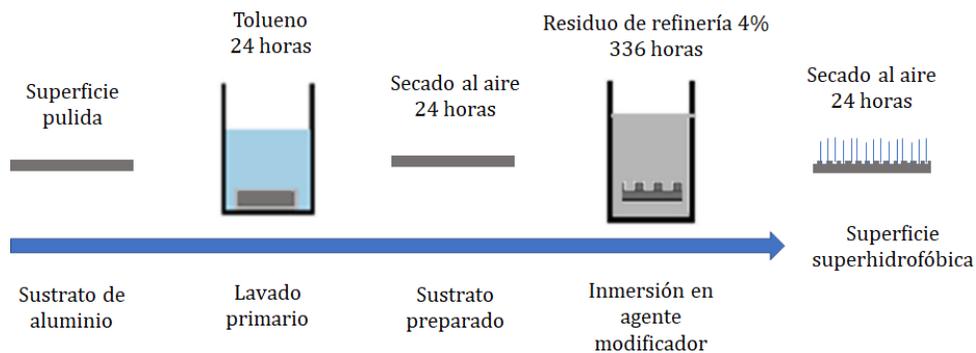
Los asfaltenos son solubles en sustancias aromáticas tales como benceno o tolueno; sin embargo, dada su configuración de polaridad, tienden a agregarse y precipitarse cuando se presentan cambios de presión, temperatura o composición de la solución en la cual se encuentren inmersos e interacción gravitatoria. Dicha condición favorece el transporte de las moléculas de asfaltenos mediante disolución en compuestos aromáticos y su posterior precipitación [97].

La precipitación de asfaltenos se toma en cuenta debido a trabajos previos donde se emplea en el proceso de funcionalización de nanopartículas de alúmina (Al_2O_3) para su aplicación en adsorción de aceite libre en derrames de crudo [90], [91], dado que las propiedades enunciadas anteriormente, hacen de los asfaltenos una posible opción a la hora de generar recubrimientos que disminuyan la energía superficial en materiales sólidos, traducido a una

menor interacción con el agua y la mejora de la mojabilidad al aceite de dicha superficie, además de representar una forma de aprovechamiento de residuos del procesamiento de crudo en refinería. De manera similar, la precipitación de asfaltenos y su adhesión a la superficie de aluminio estará condicionada por la interacción entre moléculas de asfaltenos y alúmina, como capa de pasivación de formación espontánea sobre el aluminio.

La solubilidad de los asfaltenos está condicionada por su concentración, formándose mezclas inestables a partir de 0,2% peso/peso, siendo adecuado el uso de mezclas enriquecidas por encima de este valor para garantizar la precipitación de las moléculas inestables. Por lo anterior, y partiendo de lo reportado en los casos de estudio citados, se plantea la inmersión de las probetas en residuo de refinería (en adelante, VR) como fuente de asfaltenos al 4% peso/peso, en solución de tolueno por un periodo de 336 horas [90], [91], teniendo en cuenta que una concentración por encima de 4% dificulta sustancialmente la obtención de una mezcla homogénea, imposibilitando la determinación real de la concentración en solución. A continuación, la Figura 4-2 presenta los parámetros de aplicación del tratamiento superficial por precipitación de asfaltenos

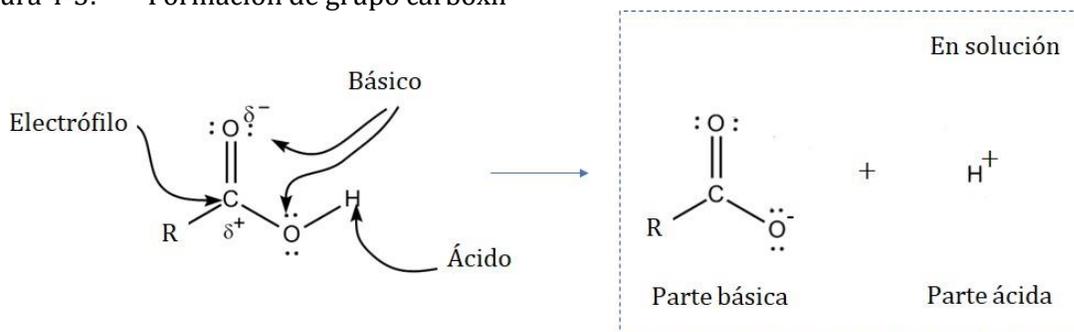
Figura 4-2: Esquema de tratamiento por precipitación de asfaltenos



4.1.2 Inmersión en ácido dodecanoico

El ácido dodecanoico ($C_{12}H_{24}O_2$), también denominado ácido láurico, es uno de los componentes principales del aceite de coco y palmiste (41-55%) con aplicaciones en el campo de la nutrición y dietética [98]. Es un ácido carboxílico (grupo carboxi COOH) de doce carbonos con enlace simple, en capacidad de ceder un H^+ y generar un grupo carboxil COO^- remanente en presencia de un solvente orgánico [99], como se ilustra en la Figura 4-3.

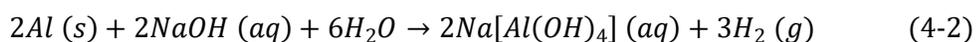
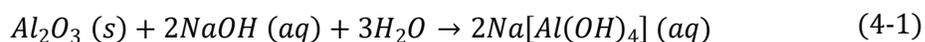
Figura 4-3: Formación de grupo carboxil



La aparición de cargas netas asociadas a la disociación del ácido dodecanoico y formación del grupo carboxil posibilita la formación de enlaces tanto de tipo iónico como covalente, dependiendo de la naturaleza de la sustancia con la cual tenga contacto en su estado de ionización. En la literatura, figuran diversos casos de estudio asociados a la obtención de superficies súper hidrófobas por procesos de grabado químico en medios ácidos y básicos, y posterior adhesión de terminales orgánicas derivadas de la disolución del ácido dodecanoico en etanol, con resultados aproximados a 170° de ángulo de contacto medido al agua [92], [93].

Las superficies obtenidas a partir del tratamiento con ácido dodecanoico reportan resistencia a ambientes salinos, a la exposición ultravioleta prolongada y a las altas temperaturas, demostrando ser una opción de modificación superficial de alta durabilidad [92], [93].

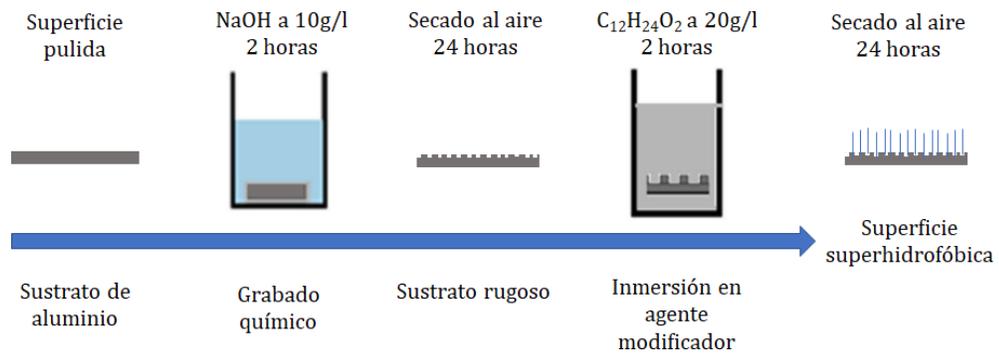
El tratamiento consta de dos etapas. En la primera se procura generar una mayor área superficial a partir de un grabado químico con una solución de hidróxido de sodio (en adelante, NaOH) en una concentración de 10 g/l de agua, que al contacto con el aluminio responde al balance estequiométrico mostrado a continuación, siendo la Ecuación (4-1) la representación de la reacción con la capa de pasivación de alúmina y la Ecuación (4-2) de la reacción con el aluminio:



En la segunda etapa se sumergen las probetas en una solución de ácido dodecanoico en una concentración de 20 g/l en etanol, liberando los grupos COO^- para su interacción con la

superficie del aluminio rica en OH derivada del grabado químico de la primera etapa de tratamiento. A continuación, la Figura 4-4 presenta los parámetros de aplicación del tratamiento superficial por inmersión en ácido dodecanoico:

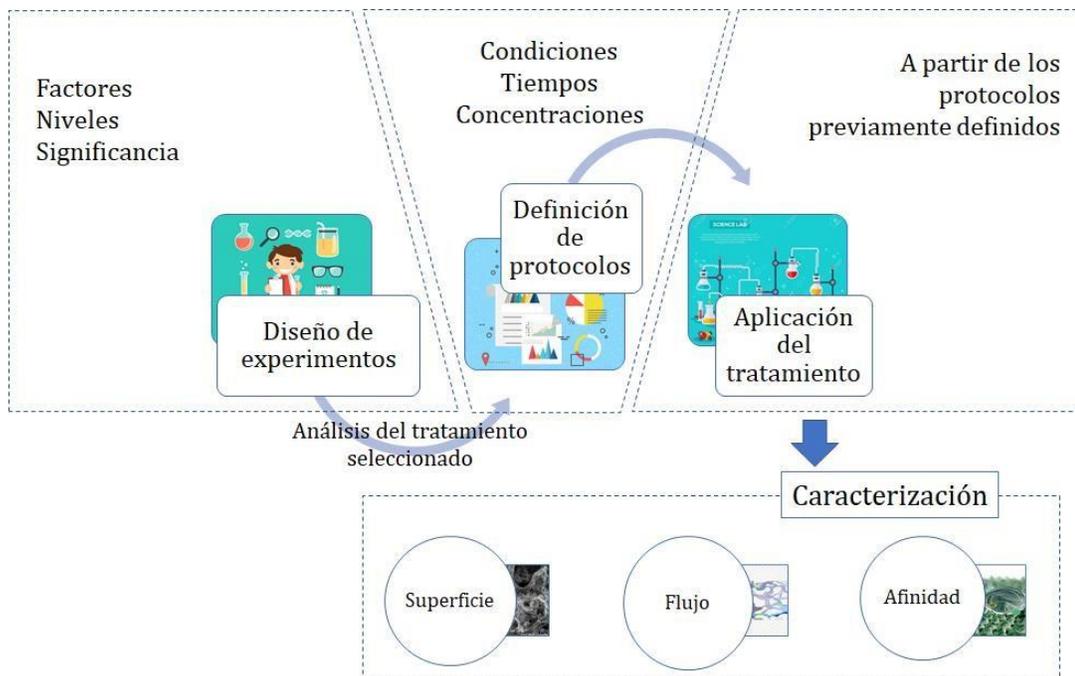
Figura 4-4: Esquema de tratamiento por inmersión en solución de ácido dodecanoico



4.2 Metodología de selección de tratamiento superficial

Se propone la siguiente metodología para la aplicación del procedimiento de alteración superficial a emplear sobre las probetas de aluminio celular.

Figura 4-5: Metodología de aplicación de tratamiento de modificación superficial a probetas porosas



A continuación, se detallan los componentes de la selección y aplicación del tratamiento de modificación superficial.

4.2.1 Diseño de experimentos

Se realizó un diseño de experimentos de un solo factor, para verificar el efecto del tipo de tratamiento empleado tomando como variable respuesta el ángulo de contacto medido al agua y al aceite por el método de la gota sésil, sobre superficies de aluminio elaboradas a partir del lingote de aleación empleado para la fabricación de los materiales porosos enunciados en el Capítulo 3, partiendo de la comparación con el valor inicial de ángulo de contacto reportado en el apartado 3.5.

El diseño de experimentos constó de dos niveles para el factor considerado, los cuales son los dos tratamientos detallados anteriormente en el apartado 4.1

Tabla 4-1: Niveles evaluados en el diseño de experimentos

Nivel		Descripción
1	Precipitación de asfaltenos	Inmersión en VR 2% p/p en tolueno por 336 horas
2	Inmersión en solución de ácido dodecanoico	Grabado químico por inmersión en solución de NaOH 10 g/l por 2 horas, inmersión en solución de $C_{12}H_{24}O_2$ en etanol por 2 horas

Para cada nivel fueron realizadas dos réplicas, para un total de seis (6) probetas analizadas y se trabajó con un nivel de significancia del 95%, teniendo en cuenta la validación de hipótesis planteadas en las Ecuaciones (4-3) y (4-4) a continuación:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad (4-3)$$

$$H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \quad (4-4)$$

Donde:

H_0 : Hipótesis nula - "No puede demostrarse estadísticamente que los tratamientos generen un ángulo de contacto diferente para la cantidad de ensayos y el nivel de significancia definido".

H_A : Hipótesis alterna - "Ambos tratamientos generan un ángulo de contacto estadísticamente diferente".

μ_1 : Media de resultados obtenidos para el nivel 1 – Ángulo de contacto promedio obtenido por precipitación de asfaltenos.

μ_2 : Media de resultados obtenidos para el nivel 2 – Ángulo de contacto promedio obtenido por inmersión en ácido dodecanoico.

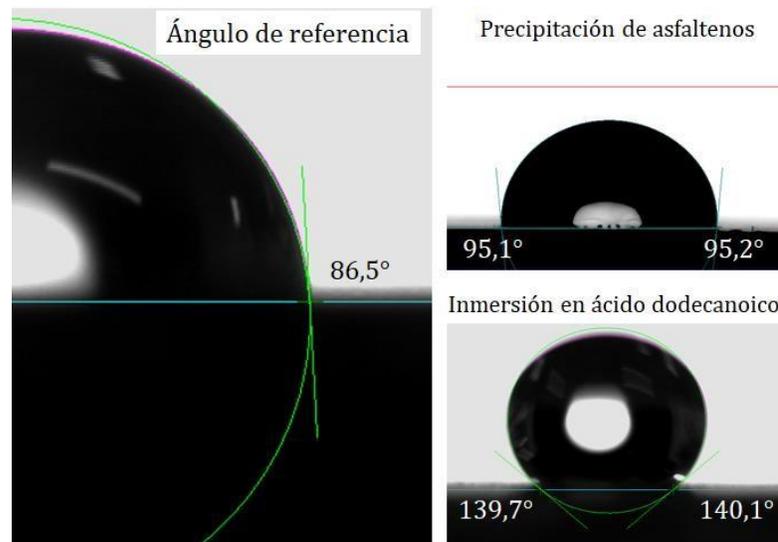
A continuación, la Tabla 4-2 muestra los datos obtenidos del promedio de ángulo de contacto medido en tres oportunidades sobre cada probeta analizada, al instante del contacto y un segundo después, seguido de la contracción del ángulo en ese periodo.

Tabla 4-2: Ángulos de contacto medidos al agua

Nivel	Ensayo	Ángulo (°)		Contracción (°)
		Inicial	1 segundo	
1	1	106,8	94,3	12,5
	2	105,1	99,5	5,6
	3	108,8	99,1	9,7
2	1	137,3	134,6	2,7
	2	136,2	133,2	3,0
	3	145,7	139,9	5,8

La Figura 4-6 muestra el ángulo de contacto de referencia medido al agua previo al tratamiento y los resultados obtenidos para los dos tratamientos superficiales aplicados.

Figura 4-6: Comparativo ángulo de contacto



Con los datos reportados en la Tabla 4-2, se realiza un análisis de varianza (ANOVA) para cada tiempo con un nivel de significancia α de 0,05 empleando el software MINITAB 17, obteniendo los siguientes resultados:

Analysis of Variance t=0

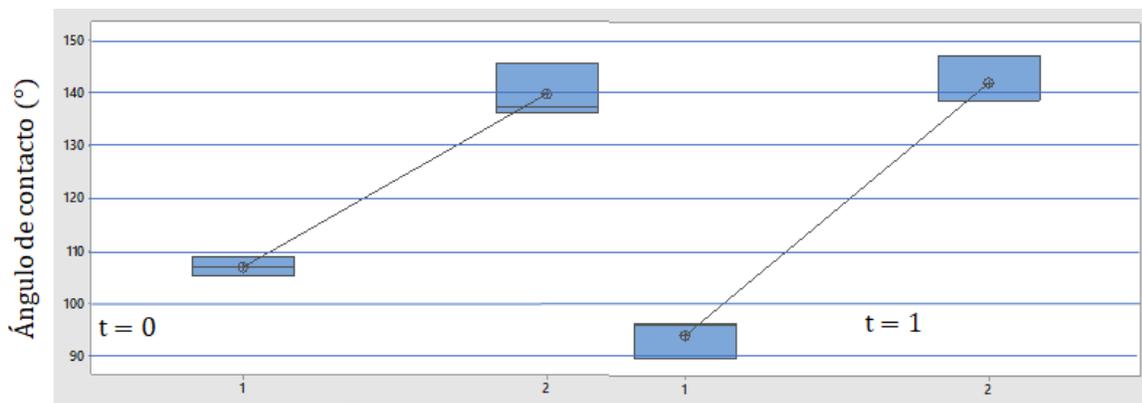
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Tratamiento	1	1617,04	1617,04	106,27	0,000
Error	4	60,87	15,22		
Total	5	1677,91			

Analysis of Variance t=1

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Tratamiento	1	2196,51	2196,51	210,56	
Error	4	41,73	10,43		
Total	5	2238,23			

Dado que el Valor P reportado en ambos casos es inferior al nivel de significancia establecido, se puede establecer que existen diferencias significativas entre los ángulos de contacto medidos al agua en las probetas modificadas. A continuación, la Figura 4-7 muestra el intervalo de confianza asociado a cada tratamiento, donde se puede observar que existe una amplia diferencia entre el ángulo de contacto medido en las probetas tratadas por inmersión en ácido dodecanoico y en residuo de refinería:

Figura 4-7: Intervalo de confianza de cada tratamiento



Por los requerimientos propios de la aplicación, es necesario contar con una superficie que tenga un ángulo de contacto lo más cercano posible a 180°, por lo cual, si bien en ambos casos estudiados se obtienen ángulos de contacto que superan los enunciados en el apartado 3.5, sería deseable emplear el tratamiento 2, el cual hace referencia a la inmersión en ácido dodecanoico. De manera complementaria, es importante a su vez anotar que la contracción del ángulo de contacto para el tratamiento por inmersión en ácido dodecanoico es de 3,83° para

el periodo de referencia de 1 s, lo cual es inferior al valor de $9,27^\circ$ establecido para el tratamiento por precipitación de asfaltenos, lo que hace referencia a ángulos de contacto más estables en el tiempo.

4.2.2 Valoración del tratamiento seleccionado

Para definir el proceso de tratamiento de la superficie del aluminio celular se hace necesario realizar una valoración primaria de los resultados obtenidos sobre las placas tratadas de aleación con la cual fueron fabricadas las esponjas.

En el apartado 4.2.2 se mostraron los ángulos de contacto medidos al agua, que permitieron establecer que la inmersión en ácido dodecanoico no solo era el tratamiento que otorgaba ángulos de contacto mayores, sino que, conforme a la clasificación de la afinidad superficial empleada, la superficie exhibe un comportamiento de ultrahidrofobicidad [73].

De manera complementaria, se realizaron microfotografías y análisis composicional SEM/EDS de las placas sin tratar, posterior a la inmersión en la solución básica y la solución de ácido dodecanoico, con el fin de identificar cambios superficiales y composicionales debidos al tratamiento aplicado en sus dos etapas.

En la Figura 4-8 se observan variaciones texturales importantes entre las placas sin tratamiento y posterior al proceso de grabado químico por inmersión en la solución de hidróxido de sodio, pasando de una superficie con el acabado liso proporcionado para el análisis a una superficie donde se aprecia la aparición craquelados y estructuras sobresalientes al plano de observación claramente diferenciables. A partir de esta observación, se presume que el proceso de grabado químico cumple con el objetivo de maximizar el área superficial y con ella la rugosidad, lo cual será corroborado a partir de la medición del área superficial en ensayos posteriores. Para el caso de las imágenes de la probeta sometida a la inmersión en ácido dodecanoico, no se aprecian diferencias morfológicas notorias.

Figura 4-8: Microscopía SEM (AB Placa base, CD Acondicionamiento NaOH, EF Inmersión ácido dodecanoico)

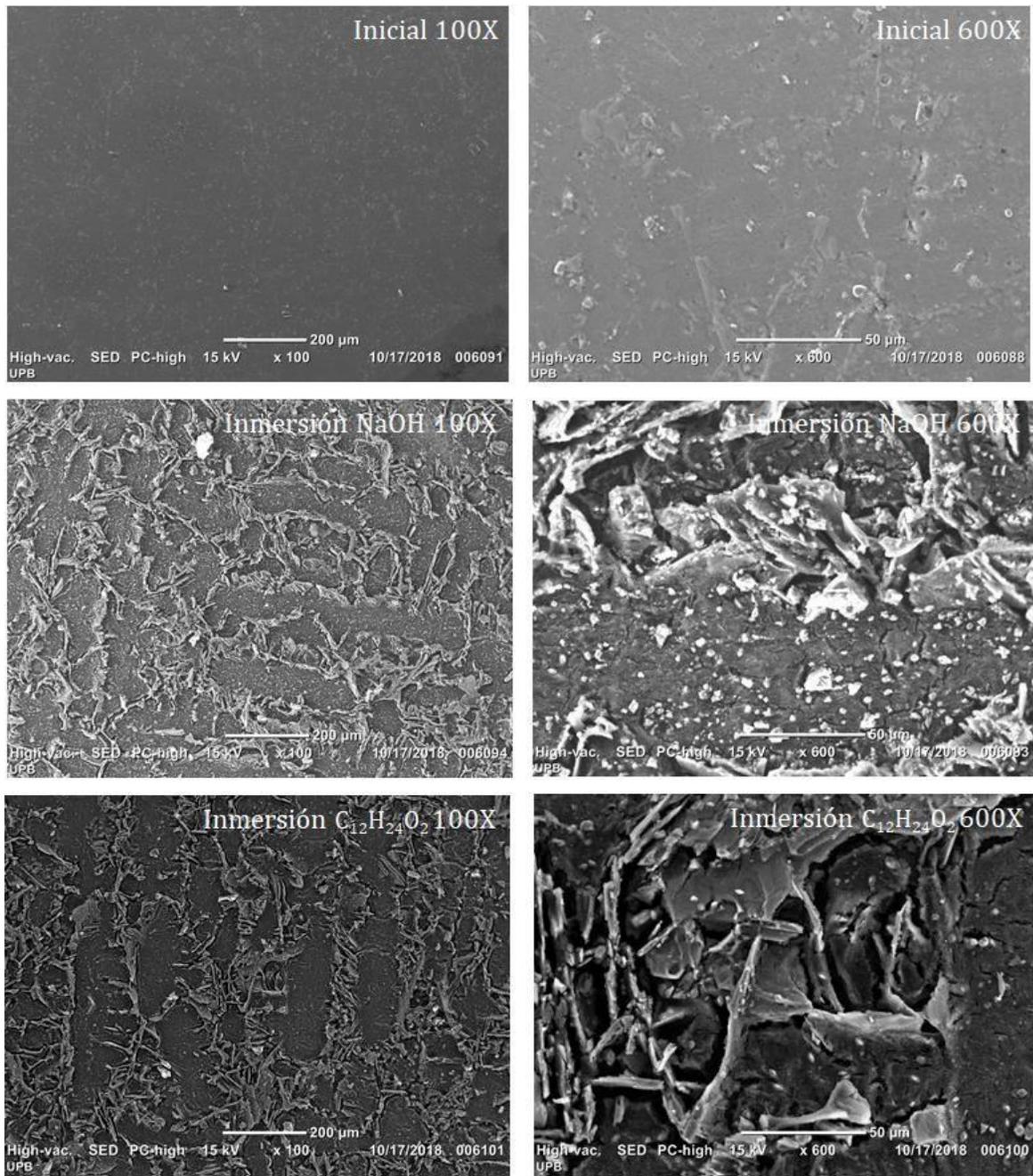
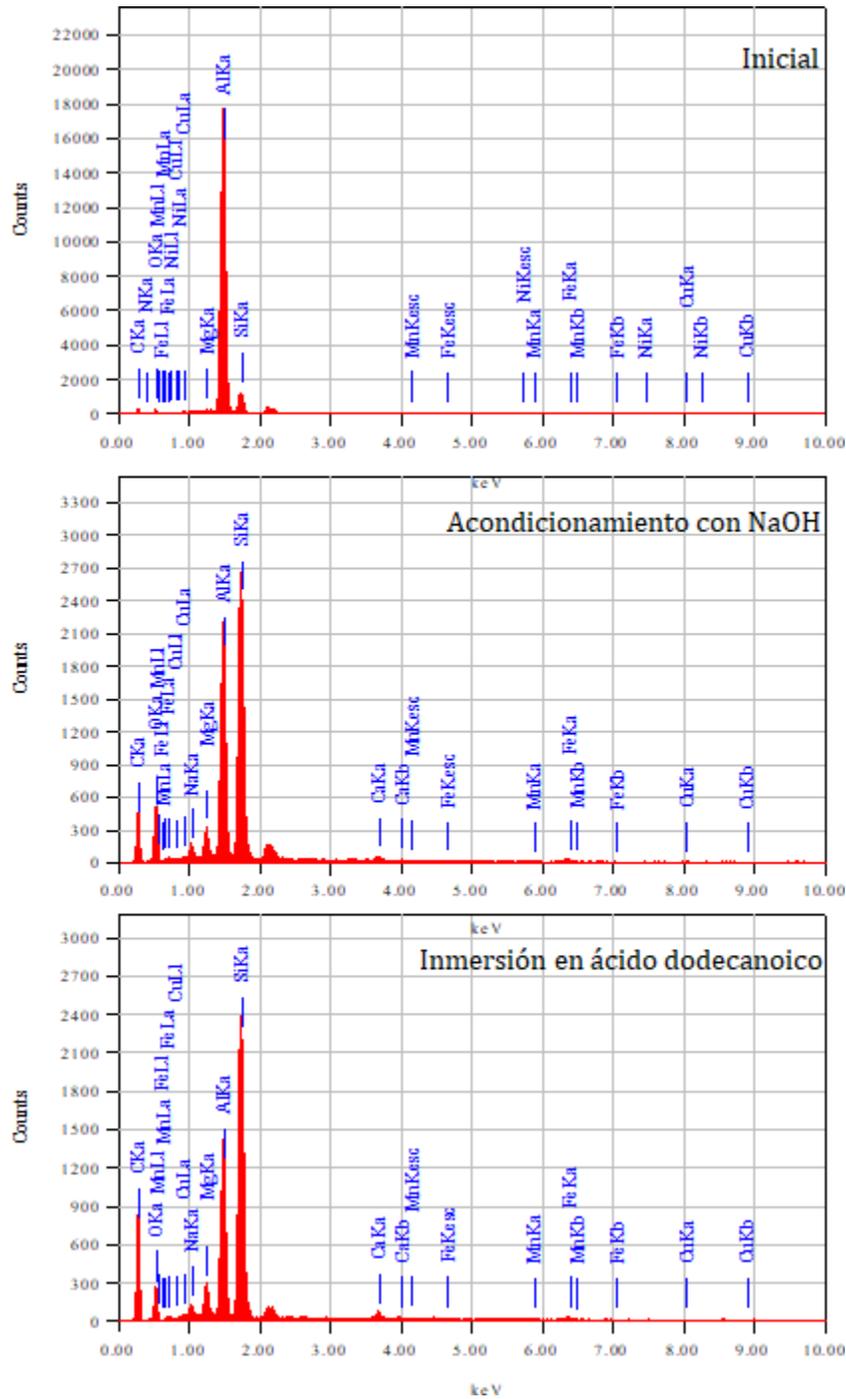


Figura 4-9: Análisis SEM/EDS



A partir de la valoración composicional a la placa base de fabricación mostrada en Figura 4-9 y la mostrada en la Figura 3-7, se puede establecer un aumento de la relación silicio/aluminio durante el proceso de fundición y enfriamiento del material base durante la fabricación de las

probetas porosas a ensayar. De manera similar, aparecen picos asociados a la detección de oxígeno y sodio, que podrían ser producto de la oxidación y el contacto del aluminio con la sal durante la fabricación de las probetas, ya que no se muestran estos elementos ni en la Figura 4-9 ni en la Tabla 3-9.

Los resultados cualitativos enunciados en Figura 4-9 responden a los siguientes acontecimientos:

- Silicio y magnesio: Presentes en la aleación original, varían ampliamente su intensidad de manera comparativa con el aluminio, probablemente debido a la pérdida de este último según las reacciones enunciadas en las Ecuaciones (4-1) y (4-2), donde el aluminio en contacto con el hidróxido de sodio forma un compuesto acuoso, lo que explicaría la pérdida del mismo.
- Sodio y oxígeno: Según las reacciones enunciadas en las Ecuaciones (4-1) y (4-2) tanto el oxígeno como el sodio forman parte de los productos durante el proceso grabado químico por inmersión en la solución de hidróxido de sodio y posteriormente se deposita un recubrimiento orgánico sobre la superficie tratada, dando como resultado el aumento de ambos elementos en la primera inmersión y su atenuación en la segunda.

4.2.3 Protocolos para la modificación superficial de las probetas porosas

A partir del procedimiento de modificación superficial aplicado a las probetas lisas, se propone el siguiente protocolo de aplicación del tratamiento por inmersión en ácido dodecanoico como agente reductor de la energía libre superficial de aluminio celular:

- Pesar 300 ml de agua destilada y 3 g de hidróxido de sodio, llevar el recipiente que contiene el agua a un agitador magnético a 500 RPM, agregar el hidróxido de sodio lentamente para facilitar su disolución y dejar en agitación por 15 minutos.
- Dejar reposar la solución por un periodo de 15 minutos, sumergir la probeta a tratar en la solución y llevar al baño ultrasónico por 2 horas.
- Retirar la probeta de la solución y sumergirla en una mezcla 1:1 de acetona y agua destilada y llevar al baño ultrasónico por 30 minutos.

- Retirar la probeta y dejar secar al aire por 24 horas.
- Pesar 300 ml de etanol y 6 g de ácido dodecanoico, llevar el recipiente que contiene el etanol a un agitador magnético a 500 RPM, agregar el ácido dodecanoico lentamente para facilitar la disolución y dejar en agitación por 15 minutos.
- Dejar reposar la solución por un periodo de 15 minutos, sumergir la probeta a tratar en la solución y llevar al baño ultrasónico por 30 minutos.
- Retirar la probeta y dejar secar al aire por 24 horas.
- Registrar el peso de la probeta.

4.3 Caracterización de condiciones superficiales

En el proceso de evaluación de la mejora de las condiciones superficiales a la luz de obtener una superficie de características hidrófobas, se tuvo en cuenta inicialmente la variación de ángulo de contacto, conforme a lo establecido en el diseño de experimentos planteado para la selección del proceso de alteración superficial y una caracterización primaria del recubrimiento obtenido a partir de este proceso.

A continuación, se presentan los resultados relativos a la caracterización superficial de las probetas porosas posterior a la aplicación del tratamiento de modificación superficial enunciado en el apartado 4.2.3.

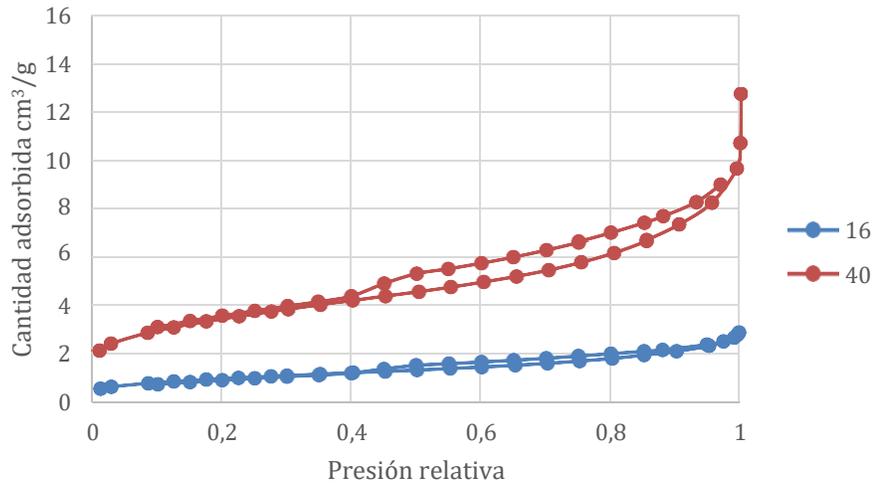
4.3.1 Área superficial

Dado que es un tratamiento de dos etapas, se haría necesario cuantificar el área superficial obtenida en cada una de las operaciones realizadas. Sin embargo, considerando que el proceso de grabado químico por inmersión en la solución de hidróxido de sodio tiene como fin maximizar el área superficial y que el tratamiento orgánico se vería afectado por el vacío y el calentamiento del proceso de preparación de la muestra, solo será evaluada el área superficial a las probetas finalizada la primera etapa del tratamiento.

Conforme a lo enunciado en el apartado 3.4.1, se realizó el cálculo del área superficial de las probetas sometidas al proceso de grabado químico por inmersión en hidróxido de sodio empleando el método BET a los datos obtenidos a partir de las isotermas de

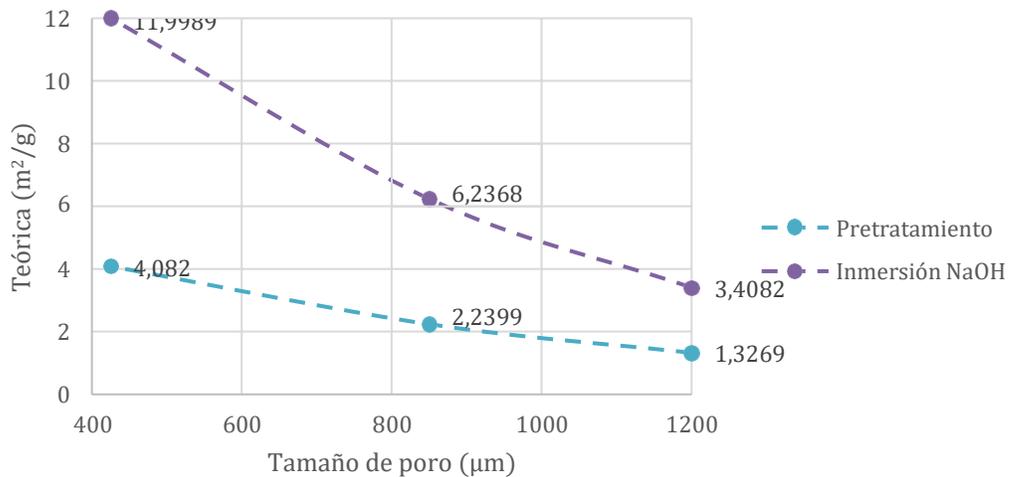
adsorción/desorción (77 K) vs presión parcial (P/P_0) (Figura 3-4) aplicando vacío para la remoción de humedad residual a 150 °C.

Figura 4-10: Curvas adsorción/desorción vs Presión reducida



Se emplea como referencia los resultados obtenidos del análisis BET a los datos de las isotermas de adsorción/desorción de las probetas previas a la inmersión en hidróxido de sodio. Estos valores y los obtenidos en esta etapa de la experimentación se presentan a continuación en la Figura 4-11.

Figura 4-11: Maximización del área superficial



Los resultados del cálculo del área superficial para las probetas sometidas al proceso inmersión en hidróxido de sodio conservan la tendencia descrita anteriormente de exhibir

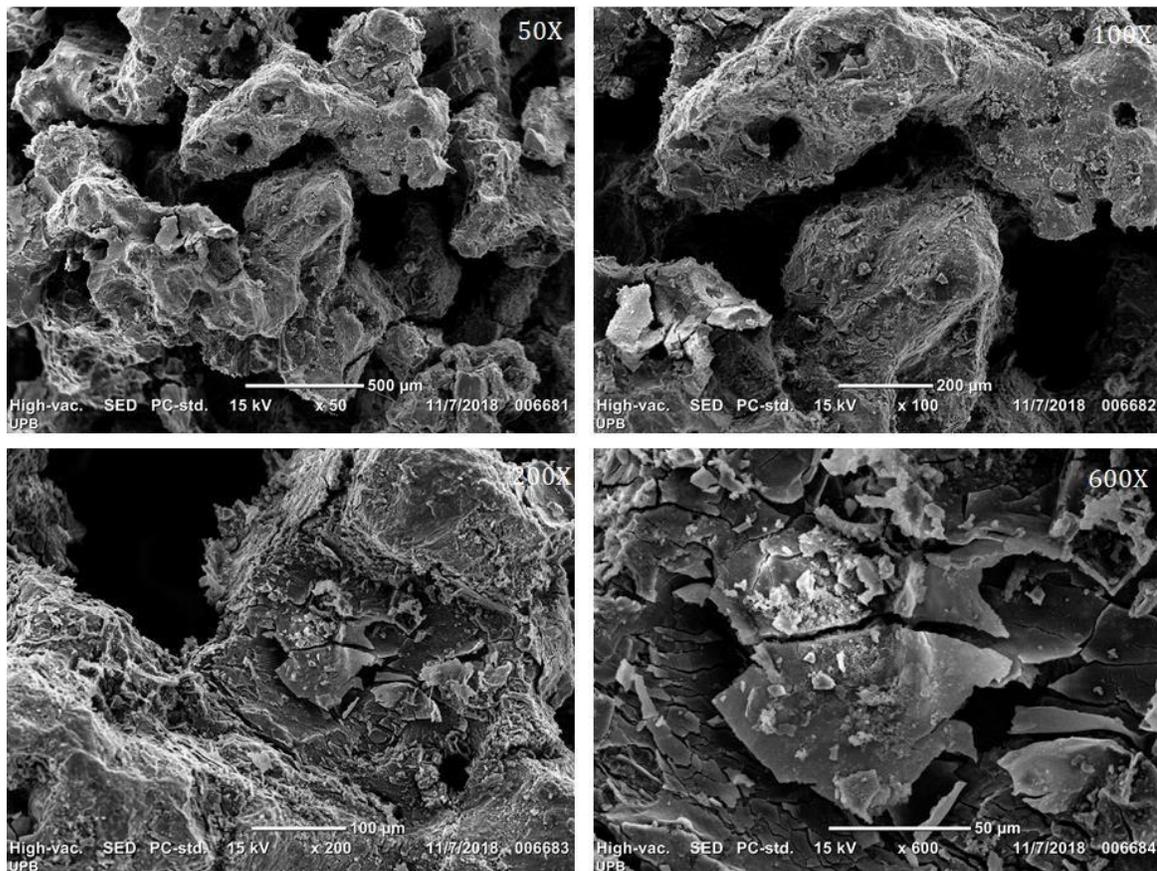
mayores áreas a tamaños de poro más pequeños. Además, este proceso demostró ser una forma efectiva de aumentar el área superficial, cumpliendo con el objetivo trazado en la etapa uno del tratamiento de funcionalización, en conformidad con los requerimientos superficiales identificados en el Capítulo 2.

4.3.2 Análisis superficial de la porosidad

Las imágenes obtenidas mediante microscopía de barrido electrónico de la superficie de los poros a aumentos de 50X, 100X, 200X y 600X tanto para la maximización del área como para la formación del recubrimiento hidrófobo se muestran a continuación en la

Figura 4-12 y la Figura 4-13 empleando como referencia las probetas fabricadas con sal malla 40 (poros de 425 μm , aproximadamente).

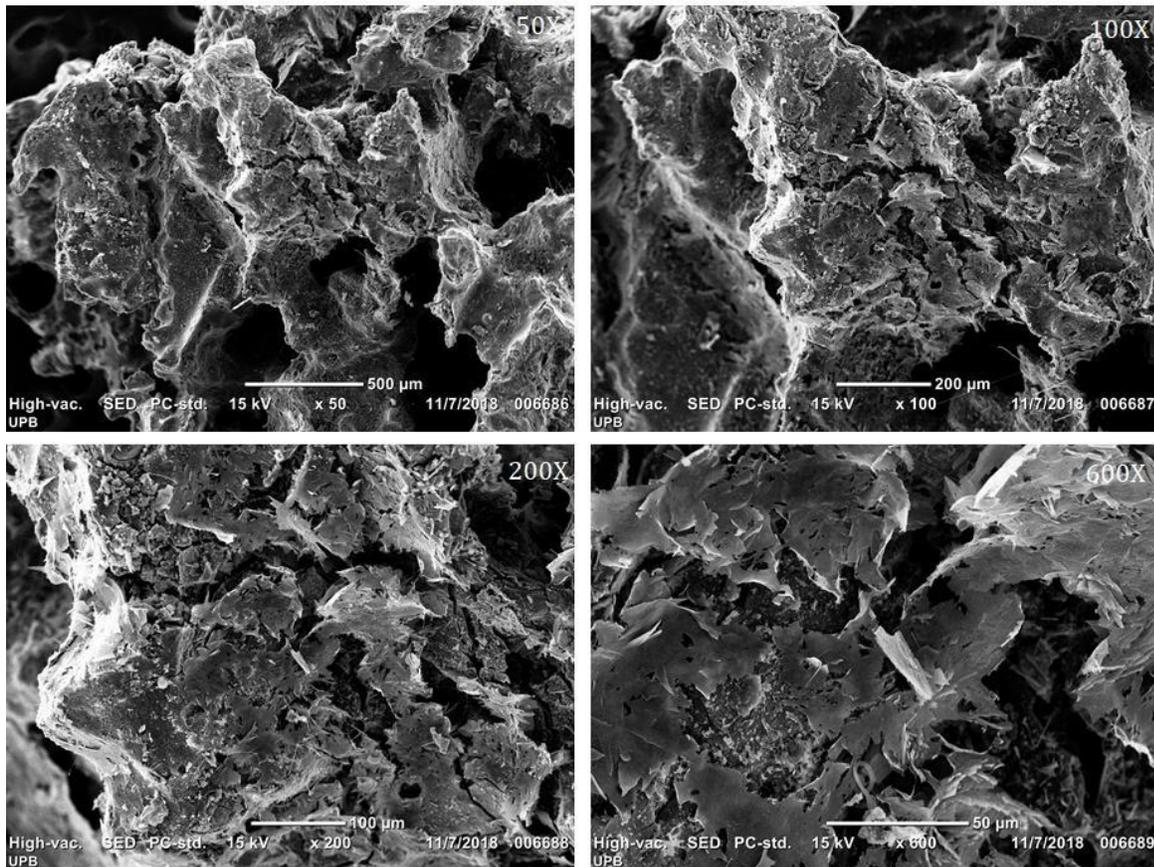
Figura 4-12: Microscopía SEM Etapa 1 – Grabado químico por inmersión en solución de hidróxido de sodio



En la

Figura 4-12 se muestra una superficie altamente craquelada, la cual manifiesta cambios de morfología superficial respecto a la Figura 3-7 consistente con los resultados mostrados en la Figura 3-5, donde se manifiesta aumentos de 2.93, 2,78 y 2.56 veces su área para las probetas fabricadas con tamaño de grano estándar de 425, 850 y 1200 μm respectivamente, siendo esta condición altamente benéfica para la aplicación particular del material, asociada a los parámetros descritos en el apartado 2.4

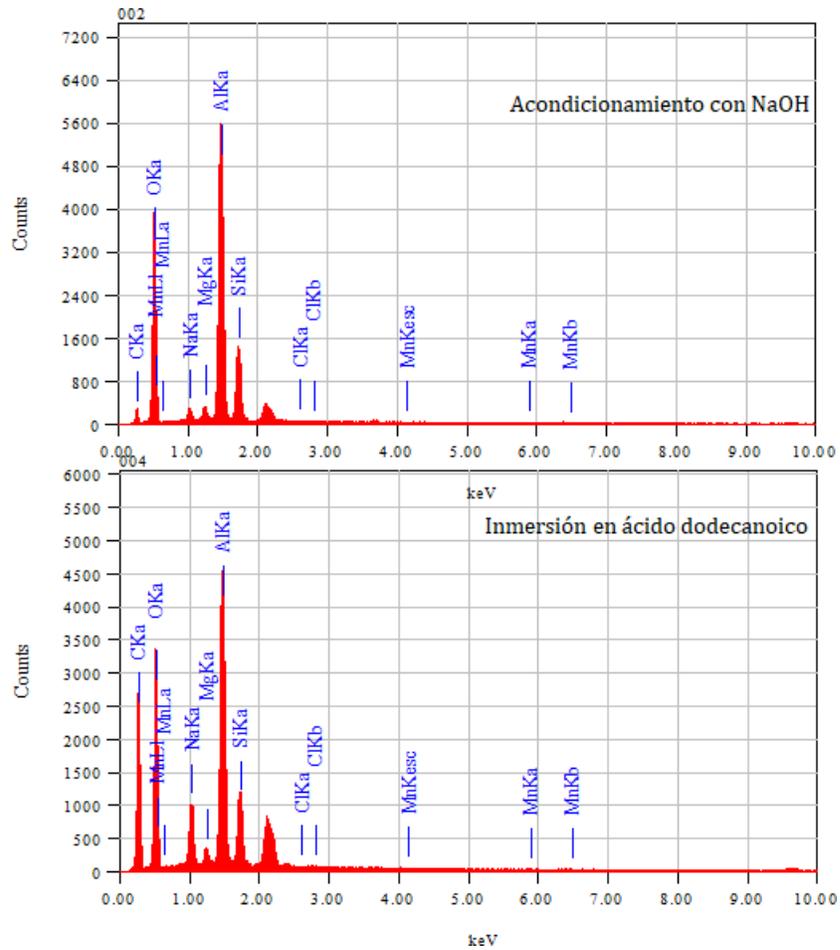
Figura 4-13: Microscopía SEM Etapa 2 - Inmersión en solución de ácido dodecanoico



En la Figura 4-13 se muestra una superficie cubierta de escamas no homogéneas de apariencia suave y bordes aserrados, sin orientación preferencial, lo cual no es consistente con la valoración realizada inicialmente a las probetas planas elaboradas con el material base de fabricación de las probetas porosas. El fenómeno anteriormente identificado podría obedecer a la magnificación del área superficial en las probetas porosas, lo que influiría de manera directa en la formación del recubrimiento, debido a la retención de fluido en la superficie tanto por estancamiento como por efectos capilares y de adsorción.

En la Figura 4-14 se muestra el análisis composicional asociado a las probetas porosas posterior al proceso de grabado químico por inmersión en la solución de hidróxido de sodio y finalizado el proceso de funcionalización con la inmersión en la solución de ácido dodecanoico.

Figura 4-14: Análisis composicional



De la revisión de los resultados mostrados en la Figura 4-14, a la luz de los resultados mostrados en la Figura 4-9 como referencia de la reacción condicionada por la baja rugosidad de las probetas planas pulidas y de la Figura 3-7 como referencia de las probetas porosas sin tratar, se tiene que, no existe una equivalencia composicional proporcional entre las probetas planas de referencia y las probetas porosas, siendo un factor diferenciador el contacto con la sal durante el proceso de fabricación y la promoción de la oxidación debida a los iones presentes en el agua durante el proceso de disolución de la sal, además de la maximización del área superficial. Lo anterior es consistente con la baja detección de carbono en el análisis

composicional realizado a las placas y la falta de escamas adheridas a la superficie, caso contrario a lo que ocurre en las probetas porosas donde se presencia abundancia de escamas y altos conteos de carbono finalizado el tratamiento.

4.4 Afinidad superficial

Se cuenta con una primera aproximación de referencia para las placas, desarrollada para el proceso de selección del método de modificación superficial a emplear. Posterior a la aplicación del tratamiento, se realizaron cinco (5) medidas de ángulo de contacto al agua por análisis de contorno con dosificación estandarizada de 7 μL en probetas porosas 1200, 850 y 425 a las cuales le fue aplicado el tratamiento según el protocolo de alteración superficial propuesto en el apartado 4.2.3. De las 15 medidas planteadas, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4-3 :

Tabla 4-3: Medidas de ángulo de contacto en probetas porosas post-tratamiento

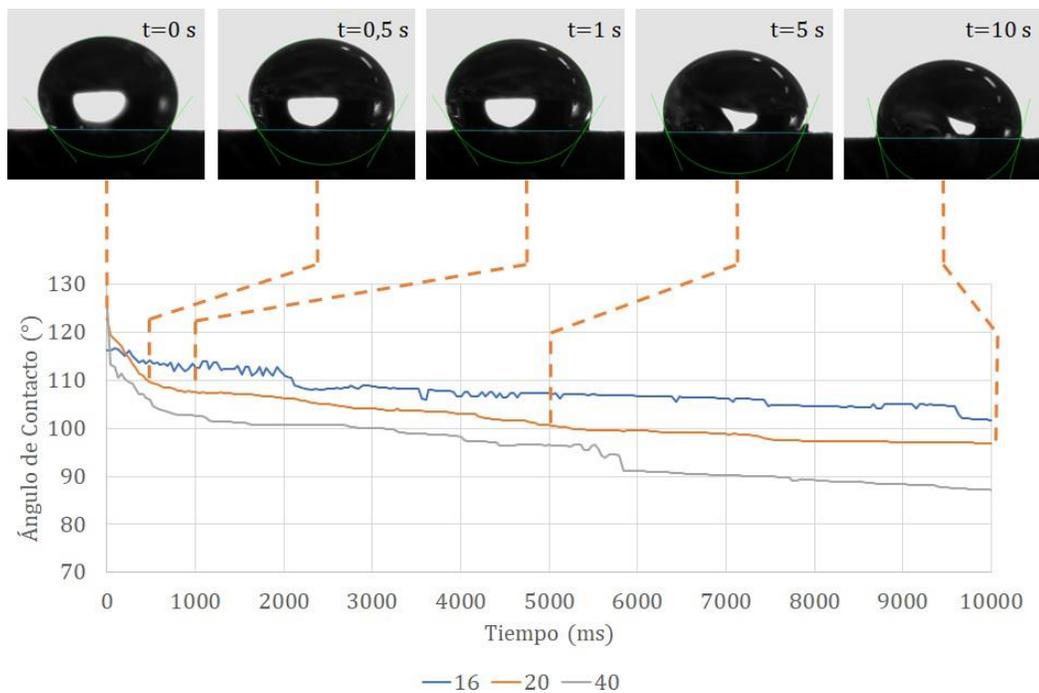
Ensayo	0s	1s	Contracción	
16	1	*	*	
	2	127,8	122,9	4,9
	3	119,3	105,1	14,2
	4	109,6	101,4	8,2
	5	*	*	
20	1	128,5	113,7	14,8
	2	115,7	113,4	2,3
	3	115,4	83,1	32,3
	4	137,4	125,9	11,5
	5	119,0	101,6	17,4
40	1	142,4	106,5	35,9
	2	121,5	105,1	16,4
	3	113,2	96,1	17,1
	4	117,5	101,8	15,7
	5	118,3	91,3	27,0

*Estas dos medidas no pudieron lograrse debido al posicionamiento de la gota directamente al interior de un poro en las probetas 1200

El hecho de que en el 40% de los casos analizados para las probetas fabricadas con sal de granulometría malla 16 no se pudiera medir un ángulo de contacto, muestra que para este tamaño de poro los efectos de la tensión superficial del agua disminuyen y empiezan a regir

los efectos gravitacionales debidos al peso de la gota [75] dada la relación de diámetros entre la gota y el poro de (D_g/D_p) 2,16, lo cual condiciona la medida a la posición de la gota en la probeta, proporcionando valores no confiables o representativos del medio. A partir de las 13 medidas logradas, se estimaron las secuencias temporales promedio de las mediciones de ángulo de contacto al agua, las cuales se muestran a continuación en la Figura 4-15.

Figura 4-15: Secuencia temporal de ángulo de contacto en probetas porosas



De la Figura 4-15 se puede establecer un comportamiento del ángulo de contacto homogéneo entre las probetas de poro medio (20) y menor (40), donde no existe un efecto notorio en el tamaño de poro sobre la medición y es consistente con el comportamiento de medios porosos de baja permeabilidad al agua. La probeta con tamaño de poro relativo a la malla 16 exhibe un comportamiento aparente de mayor hidrofobicidad inicial, determinado por ángulos de contacto mayor.

De manera similar, no lograron establecerse ángulos de contacto al aceite, empleando dosificaciones estándar de 5 μ L, mostrando la capacidad natural del medio a absorber sustancias oleosas.

4.5 Análisis de resultados

Los tratamientos analizados permitieron evidenciar la importancia del área superficial al momento de obtener una superficie con características hidrófobas, mostrando un comportamiento diferencial entre la precipitación de asfaltenos o por inmersión en ácido dodecanoico, donde el agente diferenciador fue el pretratamiento con la solución de hidróxido de sodio.

Tanto el análisis microscópico como el composicional muestran cambios superficiales asociados a la medida de ángulo de contacto. En términos estructurales, la Figura 4-8 muestra el comparativo del acabado superficial relativo a la etapa de grabado químico por inmersión en hidróxido de sodio, mientras que la

Figura 4-12 muestra una superficie de alta rugosidad acorde con los requerimientos asociados al desarrollo de una superficie de alta hidrofobicidad.

En términos composicionales, el comparativo entre los espectros EDS de placas y probetas porosas mostrados en la Figura 4-9 y la Figura 4-14, muestra diferencias notables entre la intensidad de los picos relativos a elementos tales como aluminio, silicio, magnesio, sodio, oxígeno y carbono, los cuales intervienen en las reacciones de modificación superficial y que por su naturaleza no suministran medidas confiables de intensidad; sin embargo, se pueden identificar diferentes fenómenos que condicionan el resultado del tratamiento. El aluminio en las probetas porosas es más susceptible a la oxidación durante el proceso de pretratamiento con hidróxido de sodio, dando como resultado un aumento importante del área superficial enunciado en la Figura 3-5, además de ya contar con sodio incorporado a su superficie como remanente del proceso de lavado de la probeta. Respecto al carbono, se observa una mayor adherencia de compuestos orgánicos representados por un pico de mayor intensidad en el análisis EDS realizado a las probetas porosas en comparación con las láminas que corresponde a las escamas detalladas en las microfotografías.

La verificación del aumento del área superficial y la existencia de moléculas orgánicas en la superficie de las probetas porosas analizadas permite establecer que el grabado químico y posterior tratamiento de inmersión en la solución de ácido dodecanoico representa una opción viable de formación de un recubrimiento de alta hidrofobicidad sobre la aleación seleccionada.

Esto, sumado a los resultados de medición de ángulo de contacto al agua, muestran la eficacia del tratamiento, dado que se pasó de no poder obtener una medida a contar con ángulos mayores a 90° durante el periodo de duración de la prueba.

Los valores obtenidos de ángulo de contacto en las probetas 20 y 40 muestran que el tratamiento aplicado a las probetas en ambos tamaños minimiza el efecto gravitacional respecto a la tensión superficial del agua, siendo un indicador de que se requiere una presión adicional en el sistema para lograr la penetración del agua y la posterior saturación del medio poroso. Además, de que a partir de la prueba se logra establecer como límite operacional poros fabricados con sal de granulometría entre malla 16 y malla 20, dada la imposibilidad de que la posición de la medición no altere la medida, consistentemente con lo establecido en el proceso de decisión del tamaño de poro.

De manera complementaria, los ángulos de contacto medidos al agua en el instante en el cual la gota toca la superficie para las probetas elaboradas con sal malla 20 y 40 fueron $123,1^\circ$ y $125,7^\circ$ respectivamente. Ambos valores están por debajo de los valores enunciados en las referencias consultadas durante la elaboración del estado del arte en el apartado 2.1 [21]–[34], [36]–[41], [43]–[51]. Sin embargo, es destacable el desarrollo de una metodología de alteración superficial de aluminio poroso en la búsqueda de diversificar los materiales disponibles para los procesos de separación de agua y aceite, con miras a valorar propiedades del material y características del proceso de fabricación.

5. Valoración de eficiencia y efectos capilares

En los capítulos 2 – 4 se realizó la valoración teórica y experimental de la capacidad de los metales porosos modificados a nivel superficial para favorecer la separación de mezclas de líquidos inmiscibles, partiendo de casos de estudio reportados en la literatura y de la evaluación de condiciones estructurales y composicionales asociadas a los materiales obtenidos.

La valoración realizada a las esponjas base aluminio tratadas por inmersión en solución de ácido dodecanoico será complementada con la evaluación de los efectos capilares para cada tamaño de poro pre y postratamiento, partiendo de los datos obtenidos de ensayos de saturación y drenaje monofásicos, aplicado al agua y al aceite. A partir de los resultados obtenidos de los ensayos de saturación y drenaje monofásicos, se determina cuáles de los tamaños de poro empleados manifiestan las condiciones capilares requeridas para maximizar el flujo de aceite y condicionar la entrada de agua.

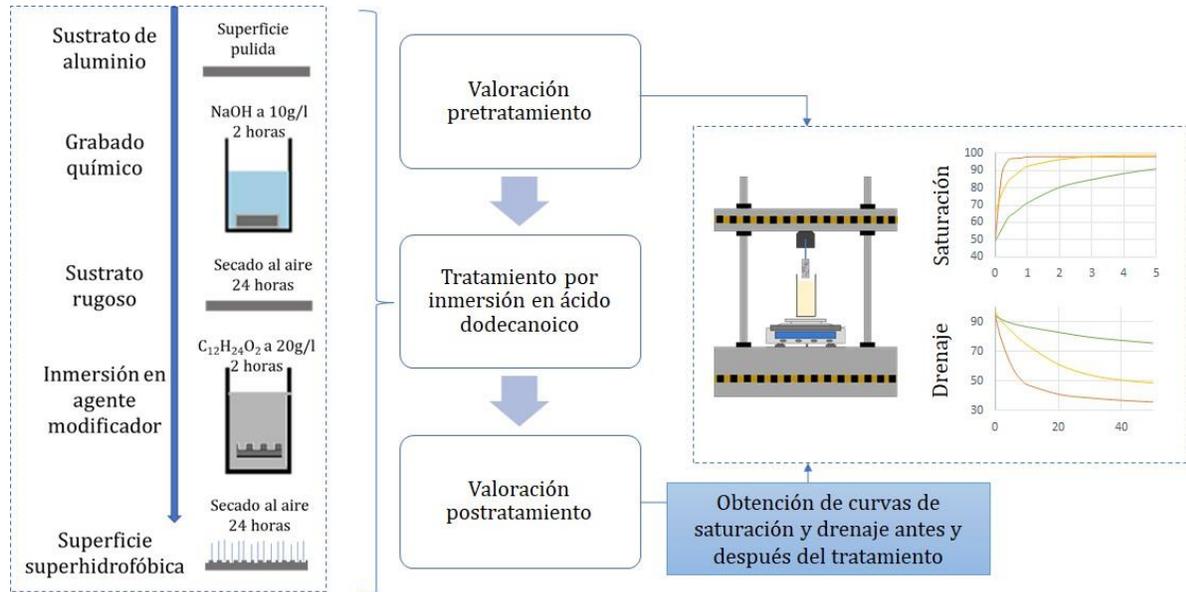
Se propone un método de evaluación de la eficiencia de separación, basado en la revisión bibliográfica consignada en el estado del arte, donde se priorizan condiciones dinámicas de escala relativas a la aplicación en campo.

5.1 Valoración monofásica de efectos capilares

Los efectos capilares asociados al flujo monofásico permiten establecer la facilidad con la que un fluido satura un medio y están condicionados por propiedades del medio y del fluido. Los efectos capilares fueron evaluados a partir del trazado de la secuencia de saturación y drenaje de fluidos, de tal manera que se pudiera establecer una relación entre la retención y el tamaño de poro seleccionado antes y después de aplicado el tratamiento de alteración superficial, de

acuerdo con la metodología mostrada en la Figura 5-1. Se emplearon agua destilada y aceite mineral como fluidos de prueba, conforme a lo establecido en el apartado 3.2.1.

Figura 5-1: Metodología de valoración monofásica de efectos capilares



El objetivo de la valoración de efectos capilares consiste en determinar la tendencia natural del material a saturarse y retener fluidos de diferente naturaleza-polaridad para establecer su afinidad y contrastar dicho resultado con lo obtenido en la caracterización inicial reportada en el Capítulo 3. Además de analizar las implicaciones de la variación de la afinidad superficial sobre el proceso de saturación posterior a la aplicación del tratamiento, contrastado con el análisis reportado en el Capítulo 4.

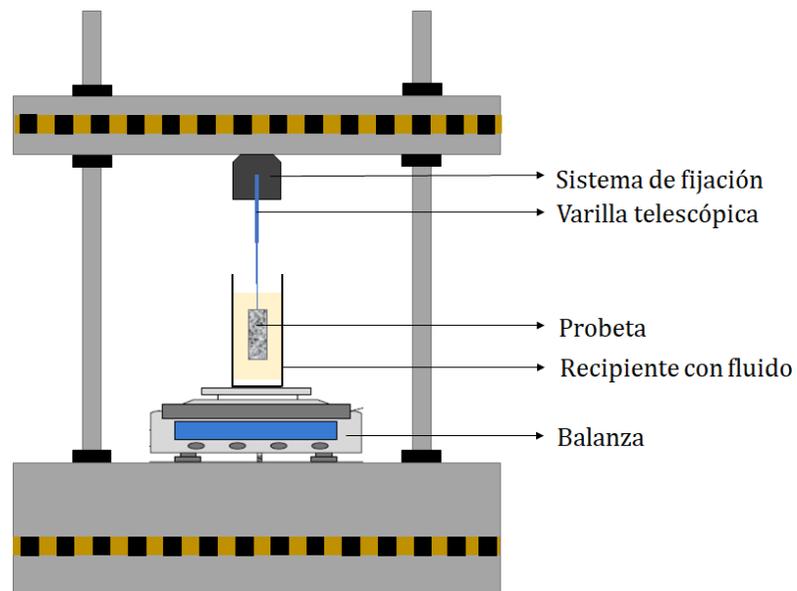
5.1.1 Montaje experimental

La valoración de la saturación se obtuvo a partir del uso de un montaje experimental que permitiera por principio de empuje boyante cuantificar la evolución temporal del peso de un fluido cuando se sumergía una probeta porosa, sabiendo que la saturación total no es instantánea y representa diferencias en el volumen desplazado por la probeta [100]. La configuración del montaje requerido para censar las diferencias de peso del fluido de prueba se muestra en la

Figura 5-2, cuyos componentes se detallan a continuación:

- Sistema de fijación superior: Consistente de un juego de mordazas accionadas de forma neumática, que garantizaran la estabilidad de la probeta por periodos de tiempo prolongados
- Suspensión: Una varilla telescópica que permite el desplazamiento de la probeta en el eje vertical de manera rápida, disminuyendo la oscilación pendular de la misma.
- Recipiente: Donde se realiza la inmersión y posteriormente se recolecta el fluido drenado de la probeta.
- Balanza: Para registrar el peso del recipiente y el fluido.

Figura 5-2: Montaje experimental para medición de saturación



Para realizar las medidas de saturación se empleó el principio de boyanza, relacionando el peso censado con el volumen desplazado, por lo cual se determinó el volumen requerido para lograr una saturación del total, a partir de medidas de dimensiones y peso.

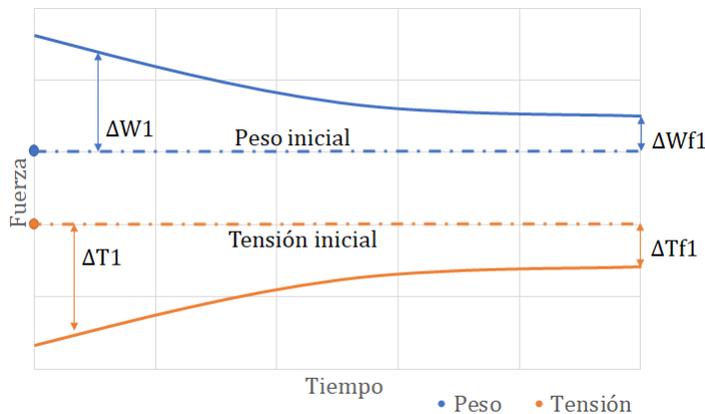
5.1.2 Procedimiento

La ejecución de los ensayos tanto al aceite como al agua destilada constó de dos etapas: La primera hace referencia a la saturación natural máxima de cada probeta después de 20 minutos de inmersión en aceite. La segunda etapa hace referencia a la disminución de la saturación por pérdida gravitacional de fluido.

- Etapa 1: Inmersión

En la etapa inicial se pretende caracterizar la capacidad de flujo propia del material. En la $\text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se ilustra la secuencia teórica de la tensión y el peso respecto al tiempo durante la etapa de inmersión. La tensión inicialmente corresponde al peso de la probeta, al momento de iniciar la inmersión disminuye debido a que se produce el máximo desplazamiento de fluido y durante el proceso de saturación aumenta debido a que el volumen poroso empieza a llenarse con fluido y disminuye el volumen de desplazamiento. Por otra parte, el peso censado inicialmente corresponde al peso del fluido en el recipiente, al momento de iniciar la inmersión aumenta debido a la transferencia de peso de la probeta al fluido por efecto de la boyanza y durante el proceso de saturación disminuye debido a que el fluido empieza a llenar los poros, disminuyendo el volumen de desplazamiento.$

Figura 5-3: Esquema de equivalencia Peso-Tensión vs tiempo durante el proceso de inmersión



Durante la Etapa 1: $\Delta T_1(t) = \Delta W_1(t)$. De los valores de $\Delta T_1(t)$ y $\Delta W_1(t)$ se puede establecer el volumen de fluido que ha ingresado a la probeta en función del tiempo y, conociendo el volumen poroso disponible se calcula $S_1(t)$ como se enuncia en la Ecuación (5-1). El valor $S_1(t)$ al finalizar la Etapa 1 será la máxima saturación natural para el espécimen evaluado S_{max} .

$$S(t) = \frac{W(t) - W(0)}{V * \phi * (\rho - V(1 - \phi))} \tag{5-1}$$

Donde:

S(t) Saturación al tiempo t, %

W(t) Peso registrado al tiempo t, g

W(0) Peso registrado previo al proceso de inmersión, g

V Volumen de la probeta cilíndrica, cm³

φ Porosidad de la probeta, Ad

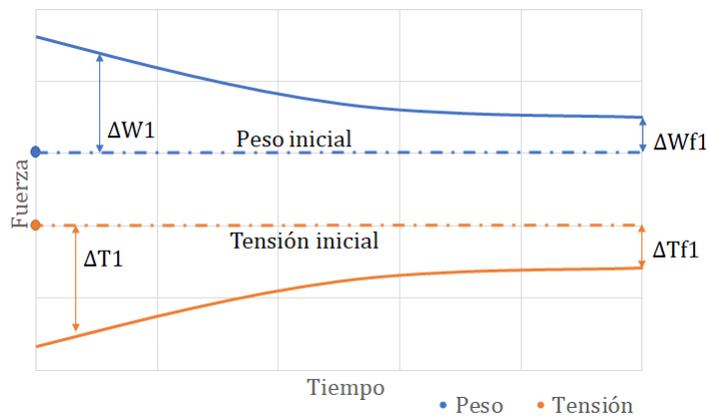
ρ Densidad del fluido de inmersión, g/cm³

Con los datos obtenidos de peso, se determinó la secuencia de saturación al aceite y al agua conforme a la descripción previa.

- Etapa 2: Drenaje

En la etapa inicial se caracterizó la capacidad de retención del material. En la Figura 5-4 se ilustra la secuencia teórica de la tensión y el peso respecto al tiempo durante la etapa de drenaje.

Figura 5-4: Esquema de equivalencia Peso-Tensión vs tiempo durante el proceso de drenaje.



La tensión es máxima al iniciar el drenaje debido a que se incluye el peso de la probeta y el peso del fluido que satura los poros. Durante el proceso de drenaje disminuye debido a la pérdida de fluido de la probeta al recipiente. Por otra parte, el peso es mínimo al iniciar el

drenaje debido a que la probeta arrastra parte del fluido que se encuentra en el recipiente. Durante el proceso de drenaje aumenta debido al retorno de fluido de la probeta al recipiente.

Durante la Etapa 2, $\Delta T_2(t) = \Delta W_2(t)$, los valores de $\Delta T_2(t)$ y $\Delta W_2(t)$ permiten establecer el volumen de fluido que se ha drenado de la probeta hacia el recipiente y a partir del valor del volumen poroso se calcula $S_2(t)$ empleando la Ecuación (5-2) Del valor de $S_2(t)$ al finalizar la Etapa 2 será calculada la mínima saturación natural para el espécimen evaluado S_{min} .

$$S(t) = \frac{W(0) - W(t)}{V * \phi * \rho} \quad (5-2)$$

5.1.3 Resultados experimentales

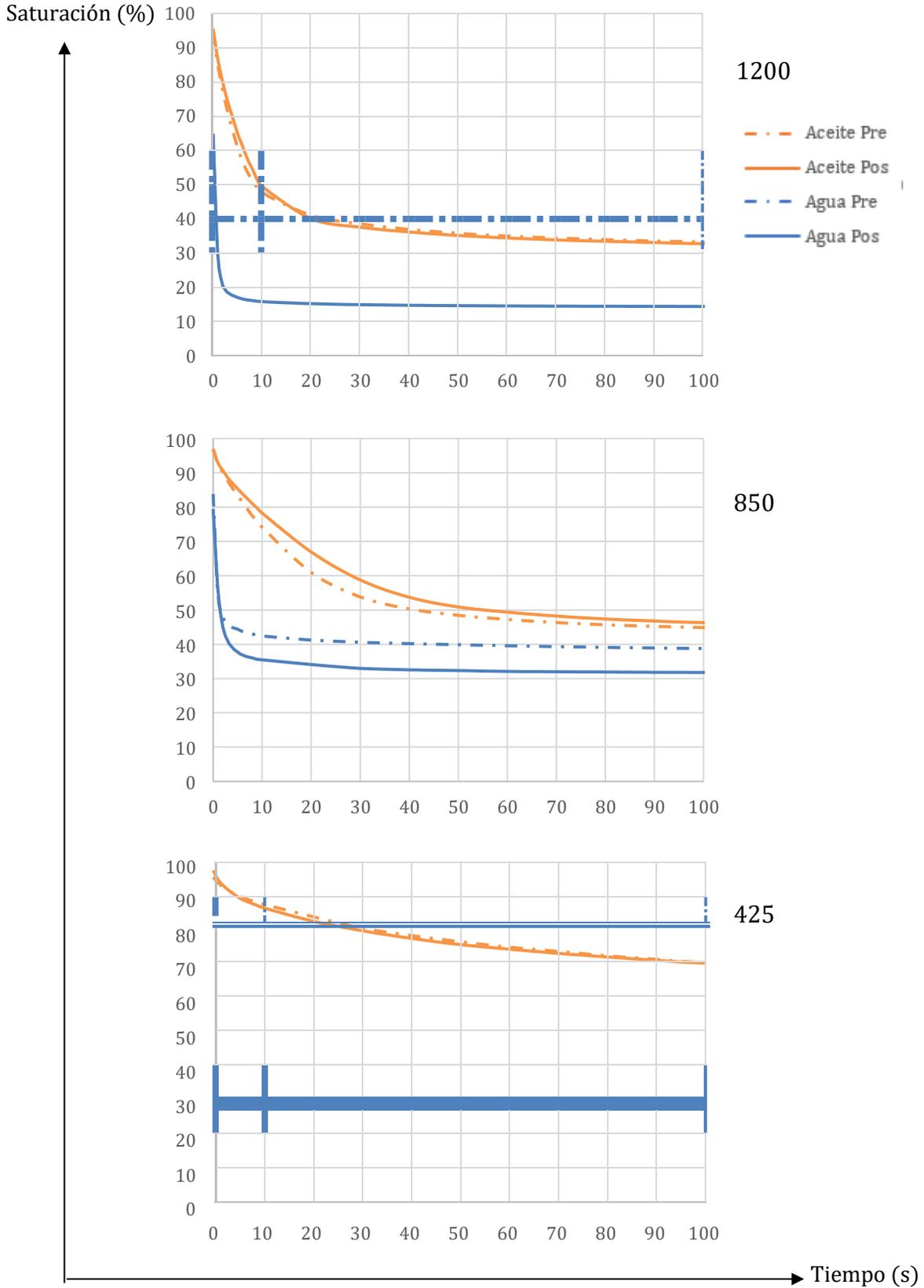
Considerando que la duración de la etapa de inmersión fue de 20 minutos y de la etapa de drenaje fue de 100 minutos, la $\text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$ presenta los valores finales de saturación para cada uno de los ensayos desarrollados.

Tabla 5-1: Saturación final (%) en inmersión y drenaje

		Inmersión			Drenaje		
		Pre	Pos	Variación absoluta	Pre	Pos	Variación absoluta
1200	Aceite	98,16	95,87	2,29	24,58	24,66	0,08
	Agua	98,35	73,58	24,77	34,56	14,12	20,44
850	Aceite	99,19	96,48	2,71	36,38	38,35	1,47
	Agua	97,98	76,65	21,33	36,24	30,98	5,28
425	Aceite	95,54	94,42	1,12	56,10	59,36	3,26
	Agua	86,91	37,92	48,99	82,14	27,00	55,14

Con los datos obtenidos de peso, se determinó la secuencia de saturación al aceite y al agua conforme a la descripción previa. En la Figura 5-5 y la Figura 5-6, se muestra el comportamiento de la saturación los primeros 10 segundos de inmersión y de drenaje los primeros 100 segundos de suspensión, en función del tiempo, en los primeros cinco segundos de inmersión.

Figura 5-6: Secuencia Saturación (%) vs Tiempo (s) en drenaje para cada muestra

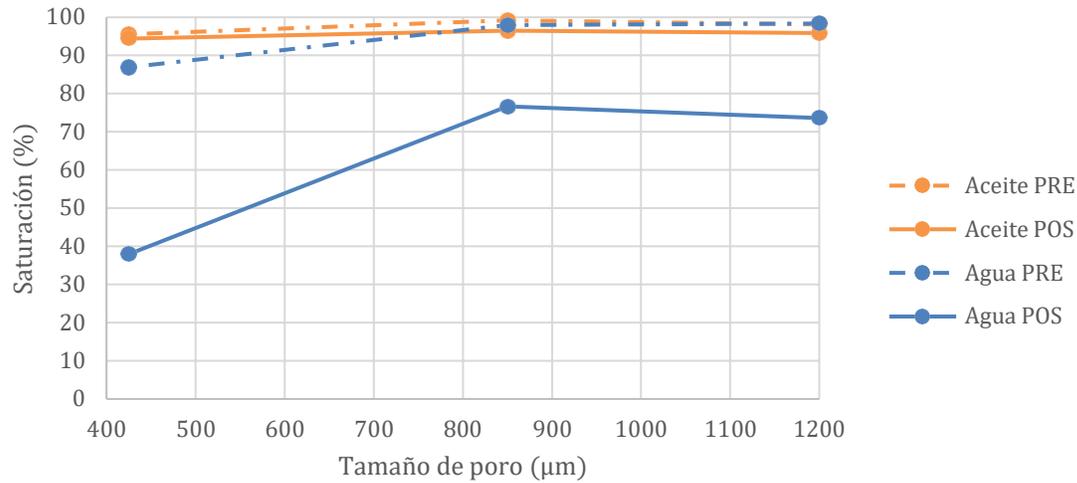


5.1.4 Análisis de resultados

De acuerdo con la Figura 5-5 y la Figura 5-6 y las medidas de saturación reportadas en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*, se observa que, la estabilidad de la saturación se alcanza de manera temprana para las probetas 1200 y que ese periodo se extiende para las probetas 850 y 425.

Para el aceite en inmersión se logran saturaciones por encima del 90%, mostrando que casi la totalidad del volumen poroso está disponible para el flujo. En drenaje, el aceite pierde movilidad a saturaciones de 24,62; 37,62 y 57,73% para las probetas 1200, 850 y 425, respectivamente. Además, no se manifiestan cambios importantes en la saturación pre y postratamiento para el aceite, tanto en inmersión como en drenaje en los tres tamaños de poro analizados, representados por variaciones absolutas de entre 0,08% y 3,26% para el intervalo de 0 - 100%. Esto muestra que, para los casos analizados, el tratamiento aplicado no representa una inversión en la afinidad del medio por el aceite. En conjunto, las probetas naturalmente presentan la tendencia de saturarse con aceite y posteriormente a retenerlo, estableciendo canales de flujo de baja restricción a altas saturaciones; la variación entre las medidas de saturación y retención dan muestra que la tendencia natural del medio se conserva posterior a la aplicación del tratamiento de modificación superficial.

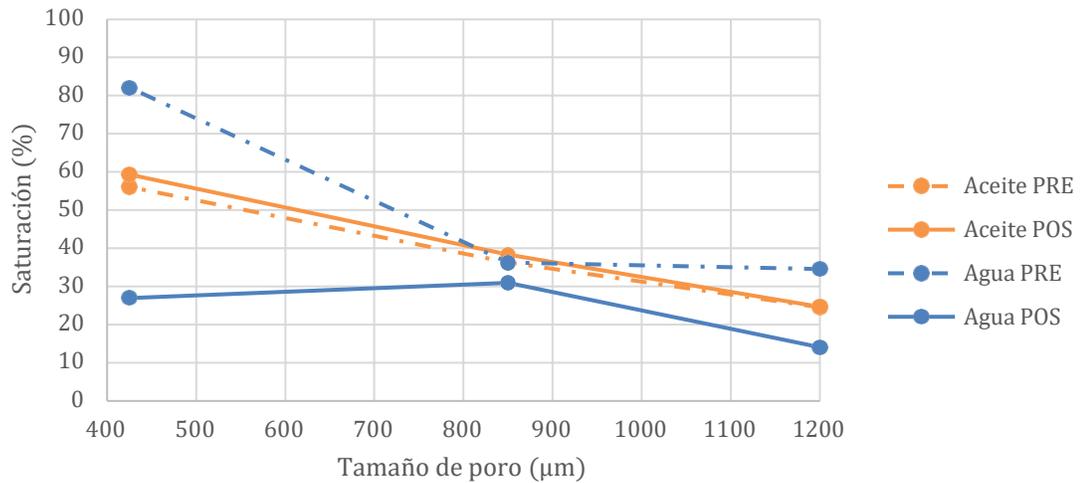
Dado que para el agua se presentan variaciones absolutas de entre 5,28 y 55,14% pre y postratamiento en los valores de saturaciones en inmersión y drenaje, se hace necesario realizar un análisis diferencial entre las mediciones obtenidas para ambas situaciones, sumado a una valoración de la efectividad del tratamiento a la luz de los efectos capilares para la aplicación específica de separación de fluidos inmiscibles, por lo cual con la información de la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* se elaboran la Figura 5-7 y Figura 5-8, para visualizar el efecto del tamaño de poro sobre la saturación de manera independiente para los ensayos de inmersión y drenaje. De manera general, se presenta una reducción en la saturación al agua en las medidas tomadas postratamiento, acorde con la disminución de la afinidad superficial establecida por comparación de los resultados de medición de ángulo de contacto en placas de los Capítulos 3 y 4.

Figura 5-7: Saturación (%) vs Tamaño de poro (μm) en inmersión

De acuerdo con la Figura 5-7, para el proceso de inmersión se tienen saturaciones máximas cercanas al 100% en los ensayos para el aceite y en pretratamiento para el agua; sin embargo, hay una disminución importante de la saturación al agua postratamiento, con valor máximo de retrogresión de 48,99% para la probeta 425 con saturación final por inmersión de 37,92%, lo que representa una pérdida relativa de capacidad de flujo para el agua de un 61%. Además, para todos los tamaños de poro se pasa a tener saturaciones al agua por debajo de las logradas para el aceite, a pesar de tener una movilidad mayor debido a la diferencia de viscosidades (1 cP para el agua y 20 cP para el aceite).

Conforme a lo anterior, se establece que para el aluminio poroso tratado por inmersión en solución de ácido dodecanoico, el límite superior para la saturación al agua estará constituido por la línea azul continua de la gráfica Figura 5-7. Dado que la saturación máxima es la porción del espacio poroso que puede llegar a ocupar un fluido, el ingreso de agua al medio estará condicionada por el límite enunciado y es importante porque reduce el volumen efectivo al flujo de aceite [54].

Figura 5-8: Saturación (%) vs Tamaño de poro (μm) en drenaje

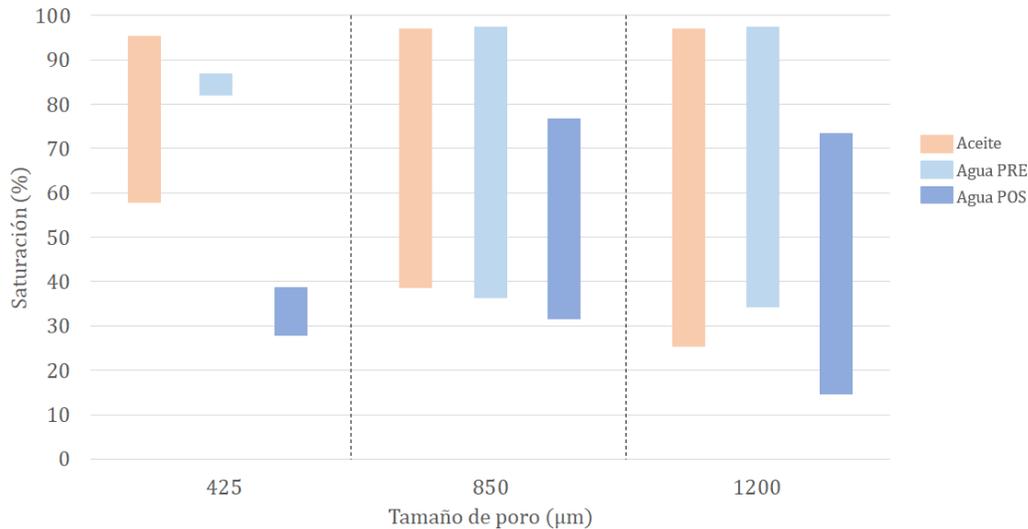


De acuerdo con la Figura 5-8, para el proceso de drenaje se tienen saturaciones mínimas de alta variabilidad, que para el aceite exhibe una proporcionalidad invertida respecto al tamaño de poro tanto para el pre como para el postratamiento.

Para el agua, se tiene saturaciones postratamiento en drenaje por debajo de las del aceite y una retrogresión máxima de 55,14% para la probeta 425 con una saturación final de 27%, lo que representa una pérdida relativa de movilidad del 67%. Se define entonces un límite inferior para la saturación de agua para las probetas de aluminio tratado por inmersión en solución de ácido dodecanoico, representado por la línea azul continua de la Figura 5-8. Debido a que la saturación mínima se obtiene cuando la movilidad de determinado fluido se hace cero, para saturaciones menores el medio no permitirá el flujo de agua.

Los límites de máxima y mínima saturación promedio al aceite y al agua pre y postratamiento, establecidos a partir de la Figura 5-7, la Figura 5-8 y la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., se muestran en la Figura 5-9.

Figura 5-9: Rangos de saturación en función del tamaño de poro



El uso de aluminio poroso modificado para obtener una afinidad superficial preferente pretende maximizar las condiciones de flujo de aceite a la vez que se restringe el flujo de agua, por lo cual es deseable contar con un rango amplio de saturaciones a las que el aceite es móvil y un rango estrecho para el agua. Sumado a lo anterior, se deben obtener saturaciones al aceite cercanas a 100% para tener un máximo de volumen poroso empleado en el fluido priorizado, mientras que la saturación al agua debe ser baja para ocupar el mínimo volumen posible.

De la Figura 5-9 se tiene que, la probeta 425 tiene condiciones de flujo favorables para la aplicación de separación de mezclas inmiscibles, dado su estrecho intervalo de saturación-movilidad para el agua de entre 27,00 y 37,92% y el valor máximo de saturación al aceite de 94,98%. Para las probetas 850 y 1200 se tienen saturaciones máximas al agua de 76,65 y 73,58%, las cuales reducen el volumen operativo disponible para el flujo de aceite.

5.2 Proceso de separación

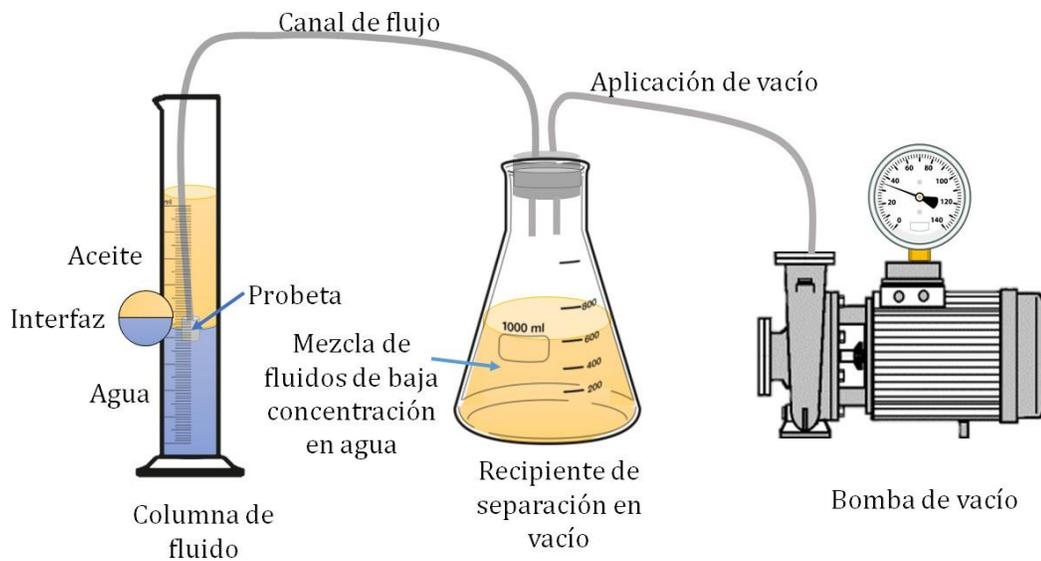
Dentro de los procesos típicos de recolección de hidrocarburos en fuentes de aguase encuentra la captación de fluido por bombeo haciendo uso de skimmer no oleofílicos, siendo este un método de alta eficiencia volumétrica pero de baja selectividad [101]. Por tanto, se propone el uso del material desarrollado como barrera a la entrada del sistema de succión, restringiendo el paso de agua y mejorando la selectividad del hidrocarburo, para lo cual se establece una metodología de valoración a nivel de laboratorio a partir de ensayos de selectividad de la

separación de mezclas de fluidos inmiscibles donde se emplean MC reportados en la literatura consultada [26], [49], [50].

5.2.1 Metodología del ensayo de separación

A continuación, en la Figura 5-10 se muestra una aproximación al montaje requerido para realizar la valoración dinámica de la eficiencia de separación de fluidos inmiscibles empleando el MC tratado por inmersión en solución de ácido dodecanoico.

Figura 5-10: Proceso de separación a escala de laboratorio



Se emplea una bomba de vacío como dispositivo de succión conectado a un recipiente apto para la separación en vacío, para permitir la acumulación del fluido circulado a través de la probeta empleada como elemento de separación. La probeta se ubica en la interfaz de fluidos, en contacto tanto con el agua como con el aceite, en un recipiente en el cual se pueda identificar claramente el volumen de ambos [25], [26], [34], [49], [50].

La eficiencia es calculada como el contenido de agua inmersa en el fluido separado, para lo cual se emplea la Ecuación (5-3):

$$e_i = \left(1 - \frac{\Delta V_{agua}}{\Delta V_{aceite}}\right) * 100\% \quad (5-3)$$

Donde

e Eficiencia volumétrica de separación, %

i Probeta 1200, 850 o 425

ΔV_{agua} Cambio en el volumen de agua en la columna de fluido, ml

ΔV_{aceite} Cambio en el volumen de aceite en la columna de fluido, ml

De manera adicional, se calcula el caudal asociado a cada probeta empleando la Ecuación (5-4):

$$q_i = \frac{\Delta V_{\text{total}}}{\Delta T} \quad (5-4)$$

Donde

q Caudal de bombeo, ml/s

ΔV_{total} Cambio en el volumen total de la columna de fluidos, ml

ΔT Tiempo empleado en realizar el bombeo, s

5.2.2 Definición de parámetros de ensayo

Dentro de los parámetros a definir se tienen los siguientes:

- Geometría probeta: Se trabaja con una probeta cilíndrica de diámetro 0,7 cm consistente con el diámetro interno de la manguera conductora empleada en el montaje. El espesor de la probeta se definió en 2 cm a partir de la geometría descrita en dos ensayos similares reportados en las referencias [26], [50].
- Presión de operación: Se cuenta con registros de presión de operación de 3-5 kPa para sistemas de separación continua de agua/aceite, empleando MC con superficie superhidrofóbicas [26], [49], [50]. Se realizaron ensayos iniciales de presión de intrusión de agua por succión para las probetas de 1200, encontrando un comportamiento estable por debajo de 16 kPa, por lo cual se define como parámetro de ensayo dicho valor.
- Volumen: Los ensayos de separación continua de agua/aceite muestra volúmenes equivalentes de ambos fluidos. Se decide emplear una probeta graduada de 250 ml como recipiente contenedor del fluido previo a la separación con 125 ml de agua y 125 ml. Dicho volumen permite establecer la eficiencia de separación con una precisión cercana al 2%.

5.2.3 Resultados experimentales

En los ensayos de separación dinámica se emplearon seis (6) probetas distintas, dos (2) de cada tamaño de poro (1200, 850 y 425), una sin y otra con tratamiento superficial. Para las probetas tratadas fue cuantificado el volumen de fluidos posterior al proceso de separación y el tiempo empleado en el bombeo, con el fin de calcular la eficiencia de la separación y el caudal del bombeo conforme a la Ecuación (5-3) y la Ecuación (5-4).

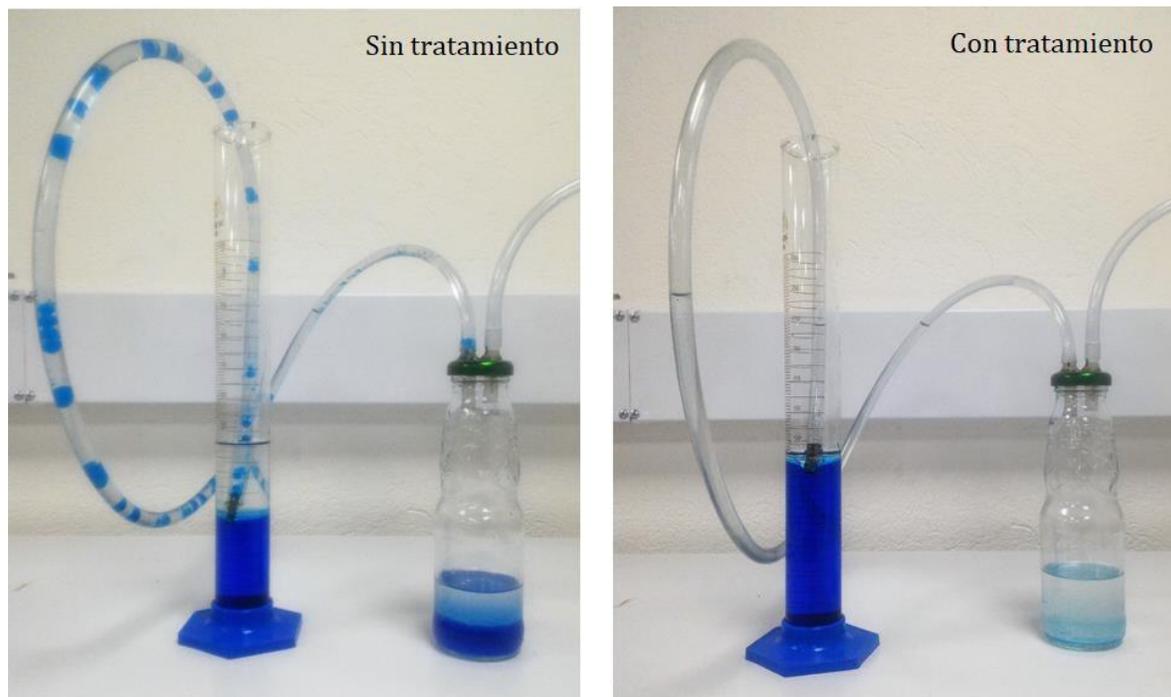
Los resultados de los ensayos de separación dinámica, siguiendo los parámetros establecidos en el apartado 5.2.1 y el apartado 5.2.2, se muestran a continuación en la Tabla 5-2

Tabla 5-2: Resultados experimentales - Separación dinámica

Probeta	Con tratamiento			Sin tratamiento	
	ΔV_{agua} (ml)	ΔV_{aceite} (ml)	ΔT (s)	ΔV_{agua} (ml)	ΔV_{aceite} (ml)
1200	--	118	4,90	84	78
850	--	116	10,20	96	82
425	--	118	24,60	108	70

Los valores de ΔV_{agua} para las probetas tratadas no pudieron ser cuantificados, puesto que, a pesar de presentarse una reducción en la columna de agua, ésta fue inferior a la precisión de la probeta empleada. Con base en esto, la eficiencia de separación cuantificada para las probetas tratadas es superior al 98%. Además, en la Figura 5-11, se observa que para la separación en la cual se emplea el MC tratado por inmersión en solución de ácido dodecanoico, se logra captar casi en su totalidad el aceite (fluido translucido), con un bajo contenido de agua (fluido azul), mientras que el uso del MC sin tratamiento no supuso una barrera efectiva, obteniéndose gran cantidad de agua en el recipiente de captación de fluidos y en el canal de conducción de fluidos.

Figura 5-11: Comparativo eficiencia separación dinámica



5.2.4 Análisis de resultados

Dada la imposibilidad de medir la variación en el volumen de agua para los ensayos desarrollados para los MC tratados, se empleó como referencia la precisión de la probeta graduada (2 ml) y empleando la Ecuación (5-3) se estableció el valor mínimo de eficiencia. Adicionalmente, empleando la Ecuación (5-4) se calculó el caudal de flujo para los MC tratados. Los resultados calculados de eficiencia de separación, el caudal a 16 kPa y su normalización a unidad de área se reportan a continuación en la Tabla 5-3

Tabla 5-3: Valoración del proceso de separación dinámica

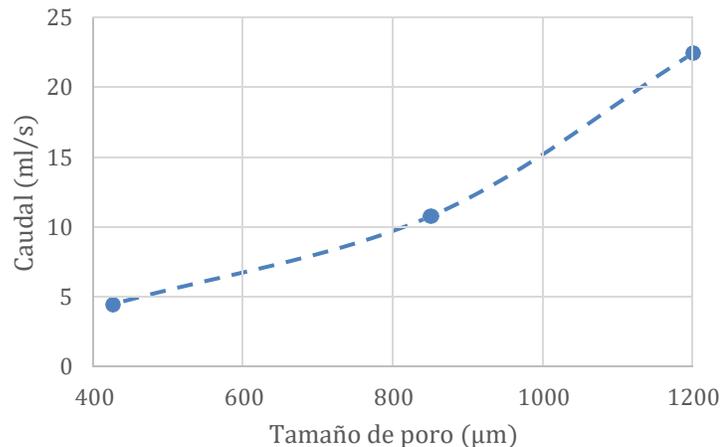
Probeta	Eficiencia	Caudal (ml/s)	Caudal (L/s*m ²)
1200	98,31% <	22,45	224,5
850	98,28% <	10,78	107,8
425	98,31% <	4,47	44,7

De manera complementaria, la eficiencia de los MC no tratados se sitúa entre -54,28% y -7,69% para las condiciones experimentales empleadas, lo cual muestra que el material no contribuye de manera efectiva a la selectividad de los fluidos.

Del cálculo de la eficiencia de separación se tiene que, el tratamiento superficial condiciona de manera efectiva el flujo de agua al tamaño de poro de las probetas ensayadas y permite al MC desarrollado realizar una separación adecuada de los fluidos, disminuyendo a menos de 2% la captación de agua en todos los casos evaluados.

Los valores de caudal calculado muestran una relación directa con el tamaño de poro de los MC ensayados (Figura 5-12). Además, se tiene que la presión de vacío de la bomba se sitúa muy por encima de los valores aplicados en las referencias consultadas, lo cual se traduce en un potencial de captación significativamente mayor, dada la relación existente entre caudal y caída de presión. El ensayo previo realizado permitió establecer que a la presión de operación seleccionada (16 kPa) no se presenta intrusión de agua que vaya en detrimento de la eficiencia de separación.

Figura 5-12: Relación de caudales a 16 kPa



Lo anterior permite establecer que los caudales obtenidos pueden a su vez aumentarse por la definición de la presión de operación cercana a la presión de intrusión de agua o aumentando el tamaño de poro, lo cual tendría implicaciones benéficas en los tiempos de recolección de los derrames de hidrocarburos en condiciones de campo. Sin embargo, vale la pena aclarar, que

mayores tamaños de poro disminuyen la presión de intrusión y aumentan el tamaño de gota de agua para el cual el MC deja de actuar como barrera efectiva.

6 Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

En esta tesis se llevaron a cabo diversos estudios orientados a obtener un MC aplicable como elemento de separación continua de fluidos inmiscibles, tales como el agua y el aceite, en eventuales derrames de hidrocarburos. En respuesta a lo anterior, se pudo llegar a las siguientes conclusiones:

- Se estableció que el aluminio tiene un alto potencial de uso como material base de fabricación, superando ampliamente la valoración calculada para los demás metales comerciales considerados, según parámetros de fabricación y propiedades de los materiales evaluados. Para el aluminio se obtuvo un rendimiento de 78,2% comparado con el 63,5% del cobre y 33,8% del níquel, los cuales han sido los metales empleados típicamente en la aplicación de separación de fluidos inmiscibles, lo cual se traduce a menores costos de materia prima y de manufactura.
- De los tres casos estudiados se destaca la configuración de la probeta 425, donde el rango operativo de saturaciones para el aceite (56,10 – 95,54%) supera ampliamente el rango del agua (82,14 – 86,91%), lo cual proporciona más libertad de flujo al aceite. De la medición de área superficial y la revisión de imágenes SEM se estableció que las probetas cuentan con una morfología de alta rugosidad, lo cual es benéfico para el desarrollo de superficies hidrófobas.
- Con la inmersión en la solución de ácido dodecanoico se logró aumentar el ángulo de contacto al agua para placas lisas de 92,3° a 139,9°, mientras que para las probetas porosas se logró superar el efecto gravitacional al obtener medidas de ángulo de contacto al agua de 122,0°, lo cual supone una restricción tangible al flujo de agua a través del medio poroso.

- Las probetas de aluminio fabricadas por el método de infiltración de moldes solubles y tratadas por inmersión en solución de ácido dodecanoico demostraron tener potencial de uso en la aplicación de separación masiva de mezclas agua/aceite, dado que presentan una eficiencia superior al 98% y a las condiciones de experimentación empleadas mostraron capacidad de procesar entre 44,7 y 224,5 L/s·m² de fluido.

4.1 Recomendaciones

En el marco de la obtención de un MC de afinidad superficial selectiva con aplicación en la separación de fluidos inmiscibles, se establecieron los siguientes requerimientos con el fin de ampliar y estandarizar el uso de estos:

- Complementar el proceso de selección del material base de fabricación de los MC, aplicando la metodología planteada a diversas aleaciones de aluminio, con el fin de maximizar propiedades deseables y disminuir costos de masificación del material final.
- Definir rangos de tamaño de grano más estrechos para obtener poros de tamaño uniforme al interior de las probetas fabricadas mediante el método de infiltración de moldes solubles y establecer niveles intermedios de valoración de la influencia del tamaño de poro en la capilaridad de las probetas.
- Realizar ensayos de durabilidad ampliando los volúmenes y tiempos de bombeo, para calcular la eficiencia y el caudal de separación en función del tiempo y determinar la durabilidad del MC en conjunto con el tratamiento superficial.
- Hacer extensiva la valoración de la eficiencia de separación para diversos fluidos, para establecer una relación entre viscosidad/tensión superficial vs tamaño de poro óptimo.

De lo anterior, se esperan obtener materiales homogéneos cuyo tamaño de poro responda a las condiciones de flujo particulares de cada mezcla agua/aceite, minimizando los requerimientos energéticos al obtener mayores caudales para una misma potencia de bombeo.

Bibliografía

- [1] M. Lombo, "Una tragedia silenciosa," ACP Hidrocarburos, vol. 14, pp. 87–89, 2015.
- [2] P. Scholz D. K., Kucklick, J. H., Pond, R., Walker, A. H., Bostrom, A., and Fischbeck, "Fate of spilled oil in marine water," Health and Environment Science Department, API, vol. 4691. pp. 1–57, 1999.
- [3] Y. Murakami, S. I. Kitamura, K. Nakayama, S. Matsuoka, and H. Sakaguchi, "Effects of heavy oil in the developing spotted halibut, *Verasper variegatus*," Mar. Pollut. Bull., vol. 57, no. 6–12, pp. 524–528, 2008.
- [4] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, "Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino," in Documento de información técnica, 2015.
- [5] A. D. Venosa and X. Zhu, "Biodegradation of crude oil contaminating marine shorelines and freshwater wetlands," Spill Sci. Technol. Bull., vol. 8, no. 2, pp. 163–178, 2003.
- [6] V. Broje and A. A. Keller, "Interfacial interactions between hydrocarbon liquids and solid surfaces used in mechanical oil spill recovery," J. Colloid Interface Sci., vol. 305, no. 2, pp. 286–292, 2007.
- [7] L. H. Carvajal Ortiz and F. Jara Gutierrez, "Aspectos técnicos sobre derrames de crudo," 2005.
- [8] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, "Uso de materiales adsorventes en la respuesta a derrames de hidrocarburos," Doc. Inf. técnica, vol. 8, pp. 1, 12, 2011.
- [9] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, "Uso de barreras en la respuesta a la contaminación por hidrocarburos," Doc. Inf. técnica, vol. 3, pp. 1, 12, 2011.
- [10] S. Yavari, A. Malakahmad, and N. B. Sapari, "A Review on Phytoremediation of Crude Oil Spills," Water, Air, Soil Pollut., vol. 226, no. 8, p. 279, 2015.
- [11] S. A. Zengel, J. Michel, and J. A. Dahlin, "Environmental effects of in situ burning of oil spills in inland and upland habitats," Spill Sci. Technol. Bull., vol. 8, no. 4, pp. 373–377, 2003.
- [12] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, "Uso de skimmers en la respuesta a la contaminación por hidrocarburos," Doc. Inf. técnica, vol. 5, pp. 1, 16, 2011.
- [13] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, "Use of Dispersants to Treat Oil Spills," Impact PR Des. Ltd., vol. 4, p. 12, 2011.
- [14] M. Zheng, M. Ahuja, D. Bhattacharya, T. P. Clement, J. S. Hayworth, and M. Dhanasekaran, "Evaluation of differential cytotoxic effects of the oil spill dispersant Corexit 9500," Life Sci., vol. 95, no. 2, pp. 108–117, 2014.
- [15] A. M. Chakrabarty, "Microorganisms having multiple compatible degradative energy-generating plasmids and preparation thereof," US4259444 A, 1981.

-
- [16] R. Boopathy, "Factors limiting bioremediation technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 74, no. 1, pp. 63–67, 2000.
- [17] X. Qi, Z. Jia, Y. Yang, and H. Liu, "Sorptions Capacity of New Type Oil Absorption Felt for Potential Application to Ocean Oil Spill," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 10, pp. 849–853, 2011.
- [18] R. Gao et al., "Construction of superhydrophobic and superoleophilic nickel foam for separation of water and oil mixture," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 417–424, 2014.
- [19] Y. Hu et al., "Facile preparation of superhydrophobic metal foam for durable and high efficient continuous oil-water separation," *Chem. Eng. J.*, vol. 322, pp. 157–166, 2017.
- [20] M. Patowary, R. Ananthkrishnan, and K. Pathak, "Chemical modification of hygroscopic magnesium carbonate into superhydrophobic and oleophilic sorbent suitable for removal of oil spill in water," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 294–300, 2014.
- [21] Q. Zhu and Q. Pan, "Mussel-Inspired Direct Immobilization of Nanoparticles and Application for Oil / Water Separation," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1402–1409, 2014.
- [22] F. Beshkar, H. Khojasteh, and M. Salavati-niasari, "Recyclable magnetic superhydrophobic straw soot sponge for highly efficient oil / water separation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 497, pp. 57–65, 2017.
- [23] A. Fragouli, D. Calcagnile, P. Anyfantis, G.C. Cingolani, R. Bayer, I. Athanassiou, "Selective separation of oil from water via superhydrophobic magnetic foams," in *Technical Proceedings of the 2011 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, 2011*, pp. 387–390.
- [24] X. Zhang, Z. Li, K. Liu, and L. Jiang, "Bioinspired Multifunctional Foam with Self-Cleaning and Oil / Water Separation," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 1–6, 2013.
- [25] Q. Liu, H.-D. Gu, B. Yuan, W.-F. He, "Fabrication of a superhydrophobic polyurethane foam and its application for continuous oil removal," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 2, 2018.
- [26] B. Wang, Y. Zhu, Y. Yang, C. Liu, J. Jiang, W. Liang, "A Facile Two-Step Strategy for the Construction of a Mechanically Stable 3D Superhydrophobic Structure for Continuous Oil-Water Separation," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 451, pp. 24149–24156, 2018.
- [27] Y. Zang, D. Wu, C. Zhu, R. Zhang, W. Yu, X. Zhang, "Porous copper surfaces with improved superhydrophobicity under oil and their application in oil separation and capture from water," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 75, pp. 8410–8412, 2013.
- [28] J. Zhang, K. Ji, J. Chen, Y. Ding, and Z. Dai, "A three-dimensional porous metal foam with selective-wettability for oil – water separation," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 16, pp. 5371–5377, 2015.
- [29] Y. Wang, Y. Lin, F. Peng, J. Dong, Y. Li, W. Huang, "A robust bilayer nanofilm fabricated on copper foam for oil-water separation with improved performances," *J. Mater.*, vol. 26, pp. 10294–10303, 2016.
- [30] H. Zhu, L. Gao, X. Yu, C. Liang, and Y. Zhang, "Durability evaluation of superhydrophobic copper foams for long-term oil-water separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 407, pp. 145–155, 2017.
- [31] Y. Song et al., "Fabrication of Bioinspired Structured Superhydrophobic and Superoleophilic Copper Mesh for Efficient Oil-water Separation," *J. Bionic Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 497–505, 2017.
- [32] W. Zhou, G. Li, L. Wang, Z. Chen, and Y. Lin, "A Facile Method for the Fabrication of a Superhydrophobic polydopamine-coated copper foam for oil/water separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 413, pp. 140–148, 2017.

- [33] J. Rong et al., "Design and preparation of efficient, stable and superhydrophobic copper foam membrane for selective oil absorption and consecutive oil – water separation," *Mater. Des.*, vol. 142, pp. 83–92, 2018.
- [34] L. Liu, Y. Zhang, K. Son, Y. Zhang, W. Spindler, L.M. Han, Z. Ren, "A smart switchable bioinspired copper foam responding to different pH droplets for reversible oil-water separation," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, pp. 2603–2612, 2017.
- [35] X. Jin et al., "Bio-Inspired Multifunctional Metallic Foams Through the Fusion of Different Biological Solutions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 18, pp. 2721–2726, 2014.
- [36] E. Wang, H. Wang, Z. Liu, and R. Yuan, "One-step fabrication of a nickel foam-based superhydrophobic and superoleophilic box for continuous oil – water separation," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 13, pp. 4707–4716, 2015.
- [37] Q. Wang et al., "Synthesis of vertically aligned composite microcone membrane filter for water / oil separation," *Mater. Des.*, vol. 111, pp. 9–16, 2016.
- [38] X. Chen, Y. He, Y. Fan, Q. Yang, G. Zeng, and H. Shi, "Facile fabrication of a robust superwetting three-dimensional (3D) nickel foam for oil / water separation," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 2169–2179, 2016.
- [39] C. Zhang, Y. Li, N. Bai, C. Tan, P. Cai, and Q. Li, "Fabrication of robust 3D superhydrophobic material by a simple and low-cost method for oil-water separation and oil absorption," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 224, pp. 117–124, 2017.
- [40] Z. Xu, K. Miyazaki, and T. Hori, "Dopamine-Induced Superhydrophobic Melamine Foam for Oil / Water Separation," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 15, pp. 1–5, 2015.
- [41] R. Du et al., "Microscopic Dimensions Engineering : Stepwise Manipulation of the Surface Wettability on 3D Substrates for Oil / Water Separation," *Advanced Mater.*, vol. 28, pp. 936–942, 2016.
- [42] J. Du, R. Feng, Q. Ren, H. Zhao, Q. Gao, X. Zhang, "Hybrid-dimensional magnetic microstructure based 3D substrates for remote controllable and ultrafast water remediation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 3, pp. 938–943, 2015.
- [43] A. Stolz et al., "Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation," *Carbon N. Y.*, vol. 107, pp. 198–208, 2016.
- [44] Y. Liu, J. H. Xin, and C. Choi, "Cotton Fabrics with Single-Faced Superhydrophobicity," *Langmuir*, vol. 28, no. 50, pp. 17426–17434, 2012.
- [45] W. Yu, L. Hao, G. Zhou, S. Jiang, "Durable and modified foam for cleanup of oil contamination and separation of oil-water mixtures," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 29, pp. 24773–24779, 2016.
- [46] S. Yang, L. Chen, C. Wang, M. Rana, and P. Ma, "Surface roughness induced superhydrophobicity of graphene foam for oil-water separation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 508, pp. 254–262, 2017.
- [47] T. Minari, X. Liu, H. Liu, and J. Chen, "Recyclable Oil-Absorption Foams via Secondary Phase Separation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 525, pp. 11–20, 2018.
- [48] P. Wu, S. Zhang, H. Yang, Y. Zhu, and J. Chen, "Preparation of Emulsion-Templated Fluorinated Polymers and Their Application in Oil / Water Separation," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 1508–1515, 2018.
- [49] H. Liu and Y. Kang, "Superhydrophobic and superoleophilic modified EPDM foam rubber fabricated by a facile approach for oil / water separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 451, pp. 223–231, 2018.
- [50] S. Khosravi, Maryam; Azizian, "Fabrication of an Oil Spill Collector Package by Using Polyurethane Foam Wrapped with Superhydrophobic ZnO Microrods/Carbon Cloth,"

- Chempluschem, vol. 83, no. 5, pp. 455–462, 2018.
- [51] Q. Chen, N; Pan, “Versatile fabrication of ultralight magnetic foams and application for oil-water separation,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6875–6883, 2013.
- [52] “Scopus - Analyze search results.” [Online]. Available: <https://www-scopus-com.ezproxy.unal.edu.co/term/analyzer.uri?sid=e002811e01c9d86aef98c548cd67d439&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28oil+water+separation+superhydrophobicity+porous%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=62&count=76&analyzeResults=Analyze+re>. [Accessed: 08-Feb-2019].
- [53] F. Montoro, Marcos A; Franco, “TRANSPORTE DE FLUIDOS NO MISCIBLES EN MEDIOS POROSOS : PERMEABILIDAD RELATIVA.” San Juan, Argentina, 2006.
- [54] M. Paris, *Fundamentos de Ingenieria de Yacimientos*, 1°. Maracaibo, 2009.
- [55] D. Tiab and E. C. Donaldson, “Porosity and Permeability,” in *Petrophysics*, 2012, pp. 85–219.
- [56] J. S. Buckley, J. Edwards, and E. Fordham, “Los fundamentos de la mojabilidad,” pp. 48–67.
- [57] A. Lafuma and D. Quéré, “Superhydrophobic states,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 457–60, 2003.
- [58] D. Tiab and E. C. Donaldson, “Wettability,” in *Petrophysics*, 3°, Oxford, 2012, pp. 371–418.
- [59] Y. Zhu, H. Hu, S. Sun, and G. Ding, “Flow boiling of refrigerant in horizontal metal-foam filled tubes: Part 1 – Two-phase flow pattern visualization,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 91, pp. 446–453, Dec. 2015.
- [60] S. T. Kolaczowski, S. Awdry, T. Smith, D. Thomas, L. Torkuhl, and R. Kolvenbach, “Potential for metal foams to act as structured catalyst supports in fixed-bed reactors,” *Catal. Today*, vol. 273, pp. 221–233, 2016.
- [61] M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, and H. N. . Wadley, “Metal foams: a design guide,” *Mater. Des.*, vol. 23, no. 1, p. 119, 2002.
- [62] J. Banhart, “Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 559–632, 2001.
- [63] P. Fernández, G. Torres V, J. Cruz R, S. Gaviria G, and E. Ochoa, “Fabrication of aluminium base cellular metals,” *Sci. Tech.*, no. 36, pp. 677–682, 2007.
- [64] R. Goodall, *Porous metals: foams and sponges*. 2013.
- [65] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, *Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection*. Elsevier Ltd., 2018.
- [66] A. Calle Fernandez, “Espumas Pulvimetalurgicas De Aluminio,” p. 136, 2012.
- [67] J. C. Elliott, Madison, and Wis, “Method of production metal foams,” US2751289, 1956.
- [68] B. C. Allen and M. W. Mote, “Method of Making Foamed Metal-Us 3087807,” 1963.
- [69] J. W. Ayers, “Method of producing a lightweight foamed metal,” US, 1962.
- [70] P. Fernández, L. J. Cruz, and J. Coletto, “Manufacturing processes of cellular metals. Part I: Liquid route processes,” *Rev. Metal.*, vol. 44, no. 6, pp. 540–555, 2008.
- [71] Y. Yamada et al., “Processing of cellular magnesium materials,” *Adv Eng Mater*, vol. 2, no. 4, pp. 184–187, 2000.
- [72] P. Fernández, L. J. Cruz, and J. Coletto, “Procesos de fabricación de metales celulares. Parte II: Vía sólida, deposición de metales, otros procesos,” *Rev. Metal.*, vol. 45, no. 2, pp. 124–142, 2009.
- [73] A. Fernández, “Estudio de la Hidrofobicidad y Autolimpieza en Materiales con

- Nanotratamientos Superficiales,” Universitat Autònoma de Barcelona, 2013.
- [74] L. Aisa, A. Navarro, J. L. Fuertes, C. O. Dopaz, and J. Gimenez, Coal/Water mixture (CWM) Preparation, Stability, Rheology and Pumping. .
- [75] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton, “An introduction to superhydrophobicity,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 124–138, 2010.
- [76] S. Shirtcliffe, Neil; Comanns, Philipp; Hamlett, Christopher; Roach, Paul; Atherton, The Effect of Roughness Geometry on Superhydrophobicity and Related Phenomena, 2 nd. Elsevier Ltd., 2018.
- [77] J. Ruiz-cabello, “Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado,” Universidad de Granada, 2009.
- [78] P. Liu, Guodong; Zhang, Meiyun; Ridway, Cathy; Ganem, “Pore wall rugosity - The role of extended wetting contact line length during spontaneous liquid imbibition in porous media.pdf,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 443, pp. 286–295, 2014.
- [79] B. Dehghan-Manshadi, H. Mahmudi, A. Abedian, and R. Mahmudi, “A novel method for materials selection in mechanical design: Combination of non-linear normalization and a modified digital logic method,” *Mater. Des.*, vol. 28, no. 1, pp. 8–15, 2007.
- [80] J. Sáenz, “Crudo derramado por atentados a Caño Limón-Coveñas cuesta más de US\$277 millones | ELESPECTADOR.COM,” 2018. [Online]. Available: <https://www.elespectador.com/economia/crudo-derramado-por-atentados-cano-limon-covenas-cuesta-mas-de-us277-millones-articulo-820320>. [Accessed: 18-Mar-2019].
- [81] Ecopetrol, “Transporte,” 2014. [Online]. Available: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/quienes-somos/lo-que-hacemos/transporte>. [Accessed: 18-Mar-2019].
- [82] D. C. Ibañez, “Optimización del tratamiento químico del fluido de producción en una facilidad mediante la simulación y análisis de la distribución de flujos,” p. 98, 2009.
- [83] P. Ahmed, Tarek; McKinney, *Advanced Reservoir Engineering*, vol. 53, no. 9. London, 2005.
- [84] C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, vol. 86, no. 3. 1996.
- [85] D. Tiab and E. C. Donaldson, “Porosity and Permeability,” *Petrophysics*, pp. 87–202, 2007.
- [86] A. Y. Dandekar, “*Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (2nd Edition)*,” Taylor Fr., 2013.
- [87] E. Lazzarni, “Solubilidad - Las Soluciones Salinas.” [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/261lassolucionessalinas/lo-nuevo/solubilidad>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [88] J. M. Martín Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990.
- [89] Dataphysics, OCA product series. .
- [90] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, “Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 168–177, 2014.
- [91] C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, “Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue.” pp. 58–67, 2014.
- [92] A. Varshney, P; Lomga, J; Gupta, P; Mohapatra, S; Kumar, “Durable and regenerable superhydrophobic coatings for aluminium surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties,” *Tribol. Int.*, vol. 119, pp. 38–44, 2018.

- [93] A. Lomba, J; Varshney, P; Nanda, D; Satapathy, M; Mohapatra, S; Kumar, "Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self cleaning and anti fogging properties for aluminium surfaces.pdf," *J. Alloys Compd.*, vol. 702, pp. 161–170, 2017.
- [94] D. Zhang, J. Creek, A. J. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, and O. C. Mullins, "Los asfaltenos : Problemáticos pero ricos en potencial," *Oilf. Rev.*, pp. 24–47, 2007.
- [95] M. D. Lobato, F. Gámez, S. Lago, and J. M. Pedrosa, "The influence of the polarity of fractionated asphaltenes on their Langmuir-film properties," *Fuel*, vol. 200, pp. 162–170, 2017.
- [96] B. Bienfait and P. Ertl, "JSME : a free molecule editor in JavaScript," *J. Cheminform.*, vol. 5, no. 24, pp. 1–6, 2013.
- [97] D. Padilla and K. Watt, "Precipitación de asfaltenos : Técnicas de predicción y control Asphaltene precipitation : Prediction and Control Techniques," 2012.
- [98] O. L. Mora, "Ácido láurico : componente bioactivo del aceite de palmiste," vol. 24, no. 1, pp. 79–83, 2003.
- [99] "Químicas: El Grupo Carboxilo." [Online]. Available: <https://www.quimicas.net/2015/05/el-grupo-carboxilo.html>. [Accessed: 27-Feb-2019].
- [100] H. Hu, Z. Lai, G. Ding, and D. Zhuang, "Experimental investigation on water drainage characteristics of open-cell metal foams with different wettabilities," vol. 79, pp. 101–113, 2017.
- [101] A. A. Al-Majed, A. R. Adebayo, and M. E. Hossain, "A sustainable approach to controlling oil spills," *J. Environ. Manage.*, vol. 113, pp. 213–227, Dec. 2012.