



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, 13 de septiembre del 2018

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

_____ Daniel Santiago Avila Borrero _____, con C.C. No. 1075286338 _____,
_____, con C.C. No. _____,
_____, con C.C. No. _____,
_____, con C.C. No. _____,

autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado o _____

titulado Preparación de una membrana modificada de polietileno con características

superhidrofílicas/oleofóbicas para la separación de emulsiones aceite/agua

presentado y aprobado en el año 2018 como requisito para optar al título de

_____ Ingeniero de petróleos _____;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

Vigilada Mineducación



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 2

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE: Daniel Santiago Avila Borrero

Firma: 



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Preparación de una membrana modificada de polietileno con características superhidrofílicas/oleofóbicas para la separación de emulsiones aceite/agua

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Avila Borrero	Daniel Santiago

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Vargas Castellanos Rojas Medina	Constanza Cesar Augusto

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería de Petróleos

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2018

NÚMERO DE PÁGINAS: 75

Vigilada mieducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una **X**):

Diagramas x Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general x Grabados
Láminas Litografías Mapas Música impresa Planos Retratos Sin ilustraciones
Tablas o Cuadros x

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1) <u>Superhidrofílico</u>	<u>Superhydrophobic</u>	6) <u>Emulsiones</u>	<u>Emulsions</u>
2) <u>Oleofóbico</u>	<u>Oleophobic</u>	7) <u>Surfactante</u>	<u>Surfactant</u>
3) <u>Membrana</u>	<u>Membrane</u>	8) <u>Polietileno</u>	<u>Polyethylene</u>
4) <u>Separación</u>	<u>Separation</u>	9) <u>Humectabilidad</u>	<u>Wettability</u>
5) <u>Modificación</u>	<u>Modification</u>		

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

La rápida industrialización y el uso cada vez más extensivo de productos derivados del petróleo, ha llevado a la generación de millones de litros de agua residual aceitosa alrededor del mundo. El manejo y la correcta descarga de estas aguas residuales se ha convertido en un problema crítico y difícil de manejar tanto para las industrias privadas como lo son la industria petroquímica, textil y de alimentos (entre otras), como para entes públicos, teniendo en cuenta las consideraciones ambientales y de salud pública que tienen los residuos de productos derivados de petróleo en el suelo y agua. Los métodos convencionales para la separación de agua residual aceitosa tales como separación magnética, desnatado de aceite (oil skimming), electroflotación, biodegradación, tratamiento electroquímico, entre otros, presentan bastantes desventajas prácticas tales como una operación manual intensiva, alto gasto energético y limitaciones con respecto a la separación de emulsiones de tamaño nano/micro métrico. Para sobrellevar estas desventajas, en el presente trabajo se desarrolló la modificación de las propiedades humectantes de una membrana de bajo costo hecha de polietileno de alta densidad mediante un proceso de recubrimiento por inmersión (dip coating) usando reactivos naturales (ácido tánico) e industriales (cloruro férrico y sulfato de cobre) de bajo costo. La modificación le otorgó a la membrana propiedades superhidrofílicas y oleofóbicas, gracias a las cuales la membrana pudo separar emulsiones estabilizadas con surfactante de aceite industrial en agua con un flujo de $217.08 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ y una eficiencia del 59%



ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

The rapid industrialization and the increasingly extensive use of petroleum products has led to the generation of millions of liters of oily wastewater around the world. The management and proper discharge of these wastewater has become a critical problem and a difficult to manage for both private industries such as the petrochemical, textile and food industries (among others), as well as for public entities, taking into account the environmental and public health considerations that residues of petroleum products have on soil and water. Conventional methods for the separation of oily waste water such as magnetic separation, oil skimming, electroflotation, biodegradation, electrochemical treatment, among others, have several practical disadvantages such as intensive manual operation, high energy expenditure and limitations with regarding to the separation of nano/micro metric emulsions. To overcome these disadvantages, in the present work the modification of the wetting properties of a low-cost membrane made of high density polyethylene was modified by a dip coating process using low cost natural (tannic acid) and industrial reagents (ferric chloride and copper sulfate). The modification gives the membrane superhydrophilic and oleophobic properties, thanks to which the membrane could separate emulsions stabilized with industrial oil surfactant in water with a flow of 217.08 L m² h⁻¹ bar⁻¹ and an efficiency of 59%

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:

Firma:

Nombre Jurado: Carmen Pinzon Torres

Firma:

Nombre Jurado: Luz Marina Botero Rojas

Firma:

**PREPARACIÓN DE UNA MEMBRANA MODIFICADA DE POLIETILENO CON
CARACTERÍSTICAS SUPERHIDROFÍLICAS/OLEOFÓBICAS PARA LA
SEPARACIÓN DE EMULSIONES ACEITE/AGUA**



Presentado por:

DANIEL SANTIAGO AVILA BORRERO

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPE (GEOSCIENCE, INFRAESTRUCTURE,
PRODUCTIVITY & ENVIRONMENT)**

**Neiva – Huila
Febrero de 2018**

**PREPARACIÓN DE UNA MEMBRANA MODIFICADA DE POLIETILENO CON
CARACTERÍSTICAS SUPERHIDROFÍLICAS/OLEOFÓBICAS PARA LA
SEPARACIÓN DE EMULSIONES ACEITE/AGUA**



Directores de tesis

CONSTANZA VARGAS CASTELLANOS

CESAR AUGUSTO ROJAS MEDINA

Estudiante

DANIEL SANTIAGO AVILA BORRERO

Trabajo de grado presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPE (GEOSCIENCE, INFRAESTRUCTURE,
PRODUCTIVITY & ENVIRONMENT)**

**Neiva – Huila
Febrero de 2018**

Nota de aceptación

Director del Proyecto

Firma del jurado

Firma del jurado

DEDICATORIAS

A Dios por su infinita gracia e inmensa bondad para con nosotros.

A mi padre Mario Fernando Avila, quien ha sido un apoyo incondicional en el desarrollo de cada una de mis ideas y un gran progenitor.

A mi madre Mirian Stella Borrero, por su gran amor y su excepcional resiliencia.

A mis hermanos Andres y Nathalia Avila, por su cariño.

A mis abuelos, tíos y primos.

A mis compañeros y amigos.

A cada una de las personas que confió en mí y de una u otra forma ayudó a formar la persona que soy el día de hoy.

Daniel Santiago Avila Borrero

AGRADECIMIENTOS

A **Química integrada S.A.**, en especial al gerente general **Jairo Trujillo Delgado**, por confiar en el desarrollo de la idea y dar un apoyo incondicional para la consecución de esta.
Al ingeniero **Cesar Augusto Rojas** por sus valiosos aportes y conocimientos, los cuales fueron vitales para el éxito del presente proyecto de grado.

Agradezco a la **Universidad Surcolombiana**, a la profesora **Constanza Vargas Castellanos** por sus consejos, correcciones y disposición para con las ideas plasmadas en la actual tesis.

RESUMEN

La rápida industrialización y el uso cada vez más extensivo de productos derivados del petróleo, ha llevado a la generación de millones de litros de agua residual aceitosa alrededor del mundo. El manejo y la correcta descarga de estas aguas residuales se ha convertido en un problema crítico y difícil de manejar tanto para las industrias privadas como lo son la industria petroquímica, textil y de alimentos (entre otras), como para entes públicos, teniendo en cuenta las consideraciones ambientales y de salud pública que tienen los residuos de productos derivados de petróleo en el suelo y agua. Los métodos convencionales para la separación de agua residual aceitosa tales como separación magnética, desnatado de aceite (*oil skimming*), electroflotación, biodegradación, tratamiento electroquímico, entre otros, presentan bastantes desventajas prácticas tales como una operación manual intensiva, alto gasto energético y limitaciones con respecto a la separación de emulsiones de tamaño nano/micro métrico. Para sobrellevar estas desventajas, en el presente trabajo se desarrolló la modificación de las propiedades humectantes de una membrana de bajo costo hecha de polietileno de alta densidad mediante un proceso de recubrimiento por inmersión (*dip coating*) usando reactivos naturales (ácido tánico) e industriales (cloruro férrico y sulfato de cobre) de bajo costo. La modificación le otorgó a la membrana propiedades superhidrofílicas y oleofóbicas, gracias a las cuales la membrana pudo separar emulsiones estabilizadas con surfactante de aceite industrial en agua con un flujo de $217.08 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ y una eficiencia del 59%

Palabras clave: superhidrofílico, oleofóbico, membrana, separación, modificación, emulsiones, surfactante, polietileno, humectabilidad, mojabilidad.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
OBJETIVOS	11
INTRODUCCIÓN	12
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
1.1 AGUA RESIDUAL ACEITOSA	15
1.1.2 ACEITE EN AGUA RESIDUAL	16
1.2 MÉTODOS TRADICIONALES PARA LA REMOCIÓN DE ACEITE EN AGUAS RESIDUALES	17
1.2.1 TRATAMIENTO PRIMARIO	18
1.2.1.1 SEPARADORES API	18
1.2.1.2 PLATOS DE COALESCENCIA	20
1.2.1.3 CENTRIFUGACIÓN	21
1.2.2 TRATAMIENTO SECUNDARIO	22
1.2.2.1 TRATAMIENTO QUÍMICO (COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN)	23
1.2.2.2 UNIDADES DE FLOTACIÓN	23
1.2.2.3 TRATAMIENTO CON MEMBRANAS (MICROFILTRACIÓN Y ULTRAFILTRACIÓN)	23
1.2.3 TRATAMIENTO TERCIARIO	27
1.3 HUMECTABILIDAD	27
1.3.1 ANGULO DE CONTACTO Y ENERGÍA SUPERFICIAL	27
1.3.2 EL ROL DE LA RUGOSIDAD COMO UN AMPLIFICADOR	29
1.3.2.1 MODELO DE WENZEL	30
1.3.2.2 MODELO DE CASSIE-BAXTER	30
2. ESTADO DEL ARTE MODIFICACIONES DE SUPERFICIE MEDIOS FILTRANTES Y LINEAMIENTOS DEL PROYECTO	32
2.1 MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE DE MEDIOS FILTRANTES	33
2.2 SUPERFICIES SUPERHUMECTABLES/ANTIHUMECTABLES	33
2.3 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	34

2.4 LINEAMIENTOS DEL PROYECTO	38
2.4.1 MECANISMO DE MODIFICACIÓN	38
2.4.2 MODIFICACIONES PROPUESTAS	40
2.5 DELIMITACIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL.....	40
3. PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA MODIFICADA	41
3.1 MATERIALES.....	41
3.2 EQUIPOS UTILIZADOS.....	41
3.3 MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	41
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD	44
3.5 EVALUACIÓN DE LA SEPARACIÓN DE EMULSIONES DE ACEITE EN AGUA ..	44
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	45
4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MEMBRANA MODIFICADA	45
4.2 HUMECTABILIDAD Y PERMEABILIDAD DEL AGUA.....	48
4.3 OLEOFOBIA BAJO EL AGUA	51
4.4 DESEMPEÑO EN LA SEPARACIÓN DE EMULSIONES DE ACEITE EN AGUA ...	52
ESCALAMIENTO.....	55
CONCLUSIONES.....	60
RECOMENDACIONES	61
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	62
ANEXOS	70
ANEXO 1 - AUTORIZACIÓN Y RESULTADOS PRUEBAS COT MEMBRANA POLIETILENO	70
ANEXO 2 - AUTORIZACIÓN Y RESULTADOS PRUEBAS COT MEMBRANA ESCALAMIENTO.....	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes métodos químicos y físicos para la remoción de agua residual aceitosa.....	12
Tabla 2. Fuentes de afluentes aceitosos.....	15
Tabla 3. Tamaño de gota en mezclas de aceite/agua.....	17
Tabla 4. Solubilidad de hidrocarburos en agua.....	17
Tabla 5. Características promedio proceso con membranas.....	24
Tabla 6. Propiedades de distintos tipos de ángulo de contacto.....	28
Tabla 7. Revisión estado del arte 2012- inicios del 2017, separación emulsiones de aceite en agua usando membranas con superficie modificada.....	34
Tabla 8. Cambio en el peso de la membrana luego de los procesos de recubrimiento.....	48
Tabla 9. Cambio en el peso de la membrana comparativa luego del proceso de recubrimiento.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Separador API gravimétrico	19
Figura 2. Gotas de aceite entre dos placas consecutivas en un PPI	20
Figura 3. Sistema de platos paralelo	21
Figura 4. Diagrama de una centrifuga de discos apilados	22
Figura 5. Proceso de filtración por membrana guiado por presión.	24
Figura 6. Esquema proceso de ultrafiltración para el tratamiento de agua residual aceitosa	26
Figura 7. Ángulos de contacto formado por gotas sésiles sobre una superficie solida homogénea.	27
Figura 8. Componentes del ángulo de contacto	29
Figura 9. Representación gráfica estados Wenzel y Cassie-Baxter.	30
Figura 10. Publicaciones anuales en el tema de tecnologías de membrana usadas en el tratamiento de aguas producidas durante los últimos 15 años	32
Figura 11. Esquema metodología	39
Figura 12. Detalle de la modificación de superficie.....	39
Figura 13. Diagrama de flujo proceso de modificación membrana polietileno	43
Figura 14. Representación gráfica del proceso de recubrimiento	44
Figura 15. Estructura complejo Fe(III) - ácido tánico	45
Figura 16. Estructura complejo Cu(II) - ácido tánico.....	46
Figura 17. Registro fotográfico recubrimiento complejo cobre – ácido tánico (muestra 2).....	46
Figura 18. Registro fotográfico recubrimiento complejo hierro – ácido tánico.....	47
Figura 19. Registro fotográfico recubrimiento complejo hierro y cobre – ácido tánico (muestra 3).....	47
Figura 20. Proceso de medición del ángulo de contacto usando el programa ImageJ	49
Figura 21. Comportamiento de la humectabilidad del agua de la membrana sin tratamiento	49
Figura 22. Comportamiento de la humectabilidad del agua de la membrana tratada con complejos de cobre y hierro con ácido tánico y hierro con ácido tánico	49
Figura 23. Representación gráfica del montaje utilizado para evaluar la permeabilidad del agua.	51
Figura 24. Detalle oleofobia membrana modificada (gota de cloroformo en medio acuoso) ángulo de contacto aprox. 137°	52
Figura 25. Montaje experimental evaluación separación emulsiones de aceite en agua	53
Figura 26. Muestra de agua después y antes de la separación.	53
Figura 27. Secciones transversales de cedro sin y con tratamiento	55
Figura 28. Esquema de la interfase madera/agua/aceite.....	56
Figura 29. Gota de cloroformo sobre sección de cedro tratada (ángulo de contacto aprox 163°) ...	56
Figura 30. Preparación mezcla de agua y crudo	57
Figura 31. Registro fotográfico proceso de separación.	58
Figura 32. Registro fotográfico líquido filtrado.....	59

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el desempeño de una membrana modificada de polietileno con características superhidrofílicas/oleofóbicas útil en la separación de emulsiones de aceite/agua, preparada con fines de investigación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Hacer una revisión del estado del arte (5 años hasta la fecha) en cuanto a desarrollo de membranas para la separación de emulsiones aceite/agua.
- Hacer la experimentación correspondiente para la preparación de la membrana modificada de polietileno con características superhidrofílicas/oleofóbicas.
- Analizar la factibilidad y el posible escalamiento del proceso para su uso práctico en el tratamiento de aguas residuales aceitosas.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial acelerado vivido en este siglo XXI de industrias tales como la farmacéutica, petroquímica, de alimentos, metalúrgica, minera, automotriz, entre otras, ha llevado a tener nuevos retos en el manejo de aguas residuales aceitosas, tanto en volumen como en complejidad. La necesidad del tratamiento de estas aguas residuales se hace patente si se tiene en cuenta el progresivo ritmo de crecimiento de las comunidades humanas y de la economía, las cuales necesitan sistemas que sean sustentables y que se acomoden a sus necesidades. Para el tratamiento de aguas residuales aceitosas actualmente se cuenta con distintos métodos y enfoques de tratamiento, entre los cuales se encuentran los métodos físicos y químicos. Cada uno de los métodos actuales presentan ventajas y desventajas, algunos de ellos son mencionados en la Tabla 1.

Tabla 1. Diferentes métodos químicos y físicos para la remoción de agua residual aceitosa

Método de purificación	Ventajas	Desventajas
Extracción con solventes	Método eficiente y proceso muy rápido	Método de alto costo, inadecuado ambientalmente. Los metales pesados no pueden ser removidos con este proceso
Centrifugación	Fácil de procesar, no hay necesidad de solventes y ambientalmente seguro	Se requiere gran cantidad de energía. No es económicamente viable. Dificil precipitación de moléculas pequeñas
Flotación por espuma	Fácil de aplicar y menor energía requerida	El agua residual aceitosa altamente viscosa no puede ser tratada con este método.
Irradiación ultrasónica	Rápido y efectivo, no necesita de ningún químico	Costo de equipo alto, incapaz de tratar metales pesados
Surfactante EOR	Fácil de procesar y aplicación limitada en metales pesados	Alto costo, el surfactante puede ser tóxico, económicamente costoso
Congelación/descongelación	Proceso de tratamiento corto y adecuado para regiones frías	Proceso costoso y poco efectivo.

Irradiación de microondas	Muy rápido y eficiente y no necesita la adición de químicos	Equipo con requerimientos de diseño especiales, altamente costoso y no efectivo para procesos de gran escala
Electrocinética	No hay necesidad de adición de químicos y proceso rápido	De difícil consecución, baja efectividad
Pirolisis	Larga capacidad de tratamiento, rápido y efectivo	Grandes costos de operación, mantenimiento y capital
Incineración	Remoción rápida y completa de hidrocarburos en el lodo de petróleo	Alto costo de equipamiento y el postprocesado requiere la remoción de la ceniza
Estabilización/solidificación	Rápido y efectivo para la producción de compuestos estabilizados de hidrocarburos, bajo costo y captura de metales pesados	Pérdida de energía reciclable, baja efectividad
Oxidación	Remoción rápida y completa de hidrocarburos	Gran cantidad de químico requerida, alto costo, ambientalmente inadecuado
Cultivo de tierra	Bajo costo, baja necesidad de mantenimiento y también aplicable a gran cantidad	Contaminación de arena y de agua subterránea
Vertedero	Menor costo y gran capacidad de tratamiento	Proceso muy lento, gran espacio requerido
Biopila/compostaje	Gran capacidad de tratamiento, bajo costo, rápido y menor área requerida para este proceso	Aplicabilidad limitada a condiciones de baja temperatura
Bio-lechada	Enfoque de degradación más rápido, gran eliminación de <i>PHCs</i>	Alto costo y problemas de escalamiento

(Padaki et al. 2015, p. 2)

Además de los métodos presentados en la tabla 1, se cuenta con los métodos de adsorción (carbón activado, copolímeros, zeolitas), filtros de arena, ciclones, entre otros, que se presentan como métodos de tratamiento físicos, mientras que procesos electroquímicos, desmulsificantes, tratamiento con ozono, entre otros, son procesos químicos.

Debido a las desventajas presentadas por los métodos actuales, la alternativa de otro método que las supere y que sea versátil ha generado un gran interés en la comunidad tanto científica como industrial.

Los procesos de tratamiento mediante la separación con membranas se presentan como una alternativa emergente, al superar gran parte de las desventajas de los procesos convencionales. Sin embargo los procesos de separación con membranas presentan varios retos como lo son su tendencia a presentar contaminación, además del manejo de altas presiones de trabajo debido al tamaño reducido de los poros de las membranas utilizadas. Recientemente materiales con mojabilidad especial se han presentado como una posible solución a los retos enfrentados por los procesos de separación de agua residual aceitosa por medio de membranas, mejorando sus características de trabajo en el ámbito de menor tendencia a contaminarse por compuestos no polares y mejora en la presión de trabajo.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Agua residual aceitosa

Se denomina agua residual aceitosa a las aguas que contienen aceite formando un sistema de emulsión aceite/agua donde el agua es la fase continua (fase dispersante) y el aceite o líquido no polar la fase dispersa. La generación de estas aguas se da en distintos procesos industriales, entre los cuales se tienen los procesos metalúrgicos, extracción de petróleo y gas, automotriz, producción de alimentos, curtido de pieles, acabado de metales, entre otros. Un ejemplo de la concentración de aceite generada en aguas residuales aceitosas en distintos procesos puede verse en la tabla 2

Tabla 2. Fuentes de afluentes aceitosos

Proceso industrial	Concentración de aceite (mg/L)
Refinado de petróleo	20 - 4000
Procesado de metal y acabado	100 - 20000
Enrollado de aluminio	5000 - 50000
Trefilado de cables de cobre	1000 - 10000
Procesamiento de comida (pescado y comida de mar)	500 - 14000
Refinación de aceite comestible	4000 - 6000
Manufactura de pinturas	1000 - 2000
Limpieza del agua de sentina de los barcos	30 - 2000
Lavado de carros	50 - 2000
Mantenimiento de aeronaves	500 - 1500
Procesamiento de cuero (efluentes de curtiembre)	200 - 40000
Lavado de lana	1500 - 12500
Preservación de madera	50 - 1500

(Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló 2010, p.14)

La naturaleza del agua residual aceitosa en su forma emulsionada presenta bastantes problemas para su tratamiento y dificulta a las industrias generadoras de este residuo el cumplimiento de las condiciones exigidas por la normativa vigente y aplicable, que en el caso

colombiano son de 10 mg/L de grasas y aceites para actividades agroindustriales como procesamiento de hortalizas, 20 mg/L de grasas y aceites para actividades ganaderas como la porcicultura (cría), 10 mg/L de grasas y aceites para actividades mineras como la extracción de minerales de hierro, 20 mg/L de grasas y aceites para actividades de producción de alimentos y bebidas (preparación productos alimenticios) y 15 mg/L para actividades relacionadas con el sector de hidrocarburos como lo son la producción, refiriéndose a aguas residuales para vertimientos puntuales en cuerpos superficiales de agua según lo contemplado en la resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, expedida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la República de Colombia.

Para el tratamiento adecuado del agua residual aceitosa, se requiere un conocimiento concienzudo de las formas en las cuales se puede encontrar el aceite en el agua residual y sus diferentes factores tanto químicos como físicos, por lo cual es conveniente plasmarlos en el documento presente.

1.1.2 Aceite en agua residual

Según el origen del aceite presente en el agua, se puede clasificar en mineral, animal o vegetal. Si se tiene en cuenta las características físicas, se establecen 4 categorías (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló 2010):

1. Aceite libre: se presenta como una capa fácilmente distinguible superior o inferior (dependiendo de la densidad del aceite) en el cuerpo de agua.
2. Aceite disperso: es un arreglo de pequeñas gotas de aceite estabilizadas mediante sus cargas eléctricas y sin la acción de un surfactante.
3. Aceite emulsionado: Presenta una distribución similar a la del aceite disperso, pero su estabilidad es mejorada debido a la interacción con emulsificantes (principalmente surfactantes) presentes en la interfase aceite/agua.
4. Aceite disuelto: este aceite no está presente como gotas visibles, pero está disuelto químicamente o disperso en gotitas extremadamente finas.

Se puede dar valores aproximados para la separación física tomando el tamaño de gota presente en el agua residual aceitosa. Estos valores se presentan en la tabla 3

También se les puede dar una clasificación según su tamaño de gota promedio, teniendo de esta manera (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló 2010):

- Dispersiones Primarias ($T_g > 50 \mu\text{m}$)
- Dispersiones Secundarias ($T_g = 3-50 \mu\text{m}$)
- Emulsiones mecánicas ($T_g < 3 \mu\text{m}$)
- Emulsiones Químicas ($T_g < 2 \mu\text{m}$)
- Hidrocarburos disueltos

Tabla 3. Tamaño de gota en mezclas de aceite/agua

Tipo de Aceite	Tamaño de gota, T_g (µm)
Aceite libre	≥150
Aceite disperso	20-150
Aceite emulsionado	≤20
Aceite disuelto	≤5

(Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló 2010, p.15)

Es importante anotar que hasta cierta extensión, los hidrocarburos son solubles en el agua. Se puede tener una buena idea de esto si toma como caso hidrocarburos de la misma serie química. De esto se puede afirmar que conforme el peso molecular decrece, la solubilidad se incrementa. También se puede afirmar que la solubilidad se incrementa con la instauración de la molécula. Estas tendencias se ven representadas en la tabla 4

Tabla 4. Solubilidad de hidrocarburos en agua.

Hidrocarburo C8		Hidrocarburo C6		Hidrocarburo C6	
De cadena lineal		De cadena lineal		De cadena ciclica	
n-octano	0.66 mg/L	n-hexano	9.5 mg/L	ciclohexano	55 mg/L
1-octeno	2.7 mg/L	1-hexeno	50 mg/L	ciclohexeno	213 mg/L
1-octino	24 mg/L	1-hexino	360 mg/L	benceno	1650 mg/L

(Lettinga & Hulshoff Pol 1991, p.157)

Los hidrocarburos más solubles en agua son aquellos que tienen una alta polaridad y un peso molecular bajo. Una evidencia de esto son los hidrocarburos aromáticos. Entre los hidrocarburos más comunes, el benceno con una solubilidad en agua de 1650 mg/L es el hidrocarburo que con más frecuencia se espera encontrar en forma disuelta en el agua (Lettinga & Hulshoff Pol, 1991).

1.2 MÉTODOS TRADICIONALES PARA LA REMOCIÓN DE ACEITE EN AGUAS RESIDUALES

La forma de separación para la remoción de aceite en agua está supeditada principalmente a la concentración y naturaleza del aceite o sustancia no polar presente en al agua, su distribución de tamaño de gota y su condición (libre, disperso, emulsionado, soluble). Los afluentes de agua residual aceitosa deben tratarse previamente antes de su vertimiento y asegurar afluentes acuosos libres de grasas y otros aditivos. Muchas veces se requiere una combinación de diferentes tratamientos. Se pueden distinguir tres categorías principales de tratamientos (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010):

– *Tratamiento primario:*

consiste en técnicas de separación físicas que depositen partículas como sólidos suspendidos a través de sedimentación. Para aguas aceitosas el primer paso es la remoción de aceite libre

del aceite disperso y emulsionado. Comúnmente este paso se realiza mediante trampas de grasas, asentamiento por gravedad o separación por centrifuga.

– *Tratamiento secundario:*

tiene como objetivo reducir la carga orgánica remanente luego del tratamiento primario. Puede consistir en tratamientos orgánicos seguido por una sedimentación. El tratamiento secundario es usado en aguas aceitosas para el rompimiento de las emulsiones de aceite en agua y para la remoción del aceite disperso. Técnicas comunes son el tratamiento químico, la flotación, la filtración por coalescencia y la filtración por membrana (microfiltración y ultrafiltración).

– *Tratamiento terciario:*

consiste en tratamientos fisicoquímicos para reducir los niveles de compuestos orgánicos e inorgánicos del afluente. Este proceso es usado en agua residual aceitosa para remover el aceite finamente disperso y las fracciones emulsionadas y solubles. Como ejemplo se tienen los tratamientos de evaporación, ósmosis inversa y adsorción con carbón activado.

1.2.1 Tratamiento primario

Es el tratamiento utilizado comúnmente para la remoción del aceite libre (tamaño de gota mayor a 150 μm) en las aguas residuales aceitosas. Su principio de funcionamiento está fundamentado en las diferencias de densidades entre las fases principales, siendo estas aceite y agua. El aceite asciende a la superficie superior y es posteriormente desnatado. El proceso de separación está gobernado fuertemente por parámetros de la ley de Stokes, siendo estos parámetros la viscosidad, el tamaño de gota y la diferencia de densidad entre las fases. La eficiencia del separador está dada por el diseño de este y el tiempo de retención del agua residual aceitosa.

Entre los dispositivos más comunes de tratamiento primario se tienen los separadores API, los platos de coalescencia y dispositivos de centrifugación.

1.2.1.1 Separadores API

Un separador de aceite-agua API es un dispositivo diseñado para separar aceite libre y sólidos suspendidos provenientes de afluentes de agua residual aceitosa tales como refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, plantas químicas, plantas procesadoras de gas natural y otras fuentes generadoras de estos afluentes. El nombre del dispositivo está derivado del hecho que los separadores son diseñados de acuerdo a los estándares publicados por el instituto americano del petróleo (API) (Kaufmann & Leonard, 1968).

– Descripción del diseño y la operación:

El separador API es un dispositivo de separación fundamentado en el principio de la gravedad, su diseño está dado por los principios de la ley de Stokes, los cuales definen la velocidad de ascensión de las partículas de aceite segun en su densidad, tamaño y en las propiedades de la fase acuosa. El diseño del separador está fundamentado en la diferencia entre la gravedad específica del aceite y el agua residual debido a que esta diferencia es menor que la diferencia en gravedad específica entre los sólidos suspendidos y el agua. Teniendo en cuenta este criterio de diseño, la mayoría de los sólidos suspendidos se asientan en el fondo del separador como una capa de sedimento, el aceite asciende a la parte superior del separador y el agua residual continúa por el medio del separador entre la capa de aceite superior y la capa inferior de sedimento. Los criterios de diseño del Instituto Americano del Petróleo incluyen ajustes geométricos del separador, diseño y tamaño de este, siguiendo los lineamientos de los principios de la ley de Stokes. Las especificaciones establecidas en el número 421 de la API requieren una proporción mínima de longitud contra amplitud de 5:1, y una proporción de profundidad contra amplitud de 0.3:0.5 (Schultz, 2005).

En operaciones convencionales del separador API la capa de aceite, la cual puede contener agua arrastrada y sólidos suspendidos adheridos, es continuamente desnatada. La capa removida de aceite puede ser reprocesada para recuperar productos valiosos, o dispuesta como residuo. La capa de sedimento pesado en el fondo del separador es removida mediante un dispositivo de cadena y arrastrado (o alguno similar) y con una bomba de lodo.

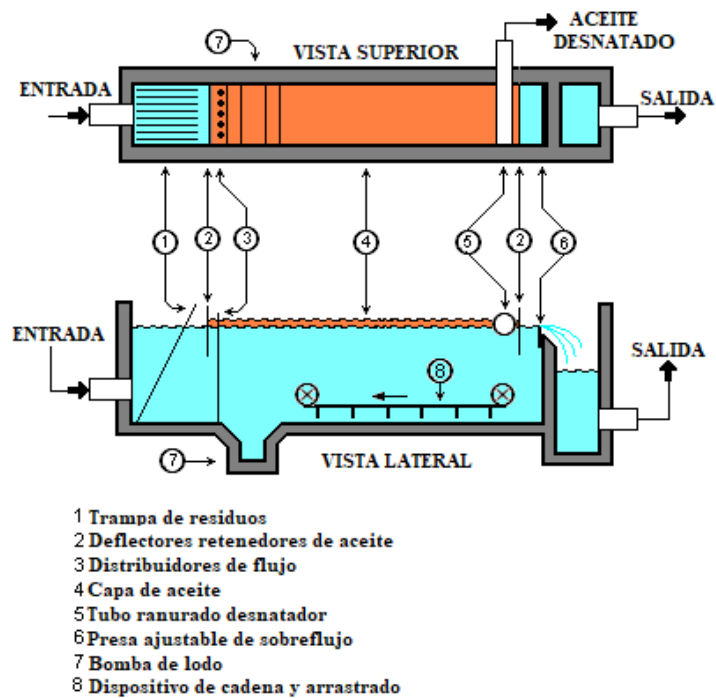


Figura 1. Separador API gravimétrico (Mbeychok 2007)

1.2.1.2 Platos de coalescencia

Hay principalmente dos tipos de platos de coalescencia: los interceptores de placas (PPI) paralelas y los interceptores de placas corrugadas (CPI). Ambos tipos consisten en un juego de placas que están separadas una corta distancia una de otra y están inclinadas en un ángulo de 45° .

Los PPI fueron la primera forma de platos de coalescencia donde una serie de placas fueron instaladas dentro de un separador API. El flujo de agua es conducido entre las placas, obligando de esta manera al aceite presente a subir a lo largo de las placas, promoviendo el fenómeno de la coalescencia. Debido a la gravedad, las gotas grandes de aceite se mueven de forma ascendente desde la parte inferior del dispositivo, pasando por la superficie inclinada de las placas hasta llegar a la zona de colección de aceite, donde este es desnatado y sacado del tanque. Los sedimentos en el agua se mueven de forma descendente llegando al fondo del tanque, donde pueden ser removidos (ver figura 2) (Clbdel-Clal et al., 2003).

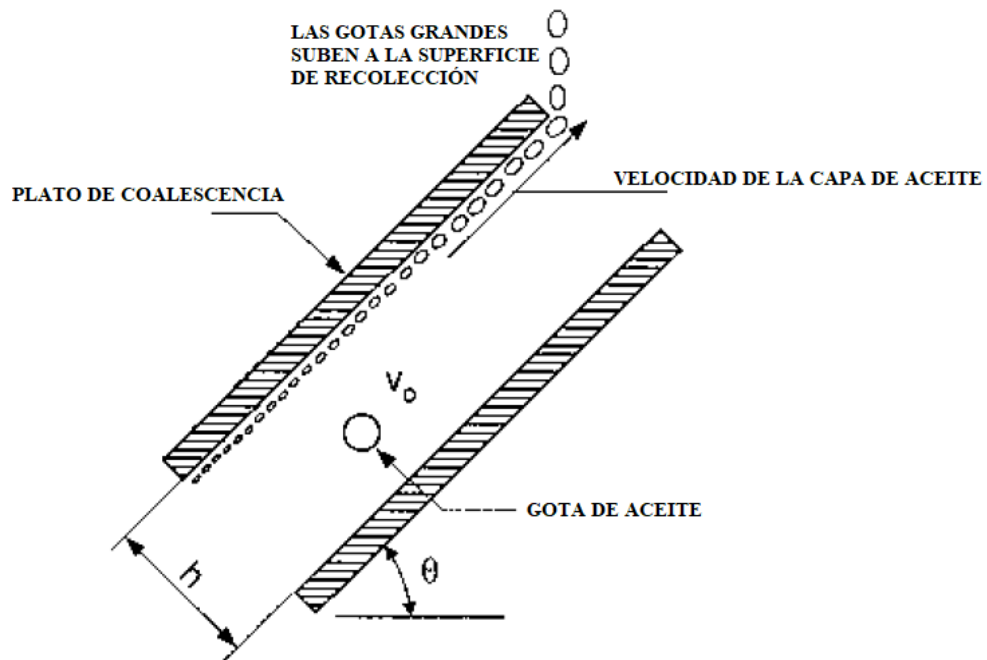


Figura 2. Gotas de aceite entre dos placas consecutivas en un PPI (Clbdel-Clal et al. 2003, p.238)

Los CPI son los platos de coalescencia más comúnmente usados en la industria. Estos son una mejora de los PPI, teniendo una superficie corrugada con el eje de las ondulaciones paralelo a la dirección del flujo de agua. El agua a ser tratada fluye de manera descendente a través de los paquetes de CPI. El aceite asciende contra el flujo de agua y se acumula en las corrugaciones. El aceite acumulado fluye a lo largo del eje de corrugaciones y hacia arriba a la interfaz aceite-agua (ver figura 3).

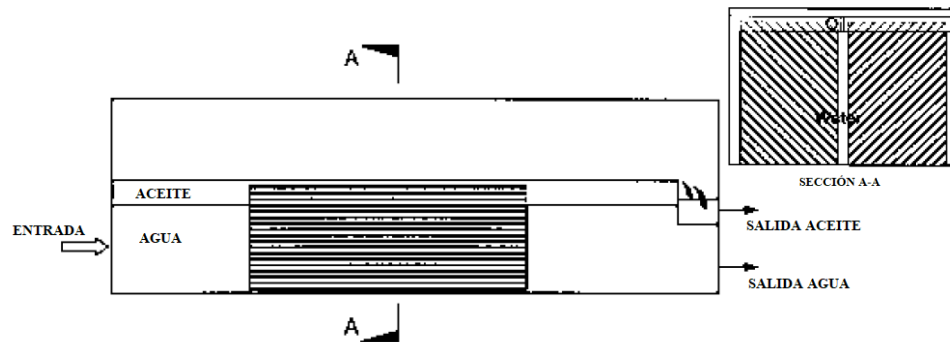


Figura 3. Sistema de platos paralelo (Cibdel-Clal et al. 2003, p.237)

Ambos sistemas (PPI y CPI) son normalmente usados para el tratamiento de agua bajo condiciones atmosféricas. Los 45° de inclinación de las placas pueden presentar problemas cuando la fase acuosa contenga cantidades significativas de sedimentos o arena. Los sólidos tienen tendencia a adherirse en la superficie de las placas en ese ángulo de inclinación, lo que causaría el taponamiento de las placas. Para evitar este problema y permitir el funcionamiento del equipo en condiciones de presión superiores a la atmosférica, se han ideado equipos modificados de placas CPI, conocidos como dispositivos de flujo cruzado (Cibdel-Clal et al., 2003).

1.2.1.3 Centrifugación

La centrifugación es un método muy eficiente comparado con el asentamiento por gravedad debido a que se necesita menos espacio y tiempo para la operación de separación. Debido a esto, este enfoque de tratamiento es bastante viable cuando se tiene zonas de trabajo reducidas. La centrifugación permite tratar grandes cantidades de volumen de agua residual a bajo costo operativo. En las centrifugas, el líquido fluye en un patrón circular debido al movimiento rotatorio del dispositivo: la fase pesada (el agua) es llevada a la región más externa del equipo mientras que la fase ligera (el aceite) es recolectado cerca del núcleo del vórtice y es subsecuentemente removido (McCabe, Warren L, Smith, J., Harriot, 1993).

En cuanto a los tipos de centrifugas, se pueden distinguir entre las centrífugas de trabajo por bache o centrífugas de botellas y las centrifugas continuas. Las primeras son usadas comúnmente en trabajos de laboratorio, en donde las muestras a analizar son dispuestas en recipientes de vidrio semejantes a un tubo y luego de cierto tiempo ocurre la separación de fases en el equipo. Las centrífugas continuas son usadas en plantas piloto y en aplicaciones industriales, entre ellas se tienen:

– Centrifuga Tubular:

La fuerza centrífuga es generada por un cámara rotante a alta velocidad, en donde el agua residual aceitosa entra a través de una ranura ubicada en el fondo. La fuerza centrífuga actúa en el agua residual aceitosa, separando las dos fases de acuerdo con la diferencia entre sus

densidades: la fase ligera (aceite) forma una capa interna y la fase pesada (agua) forma una capa externa. Debido a que el agua residual entra continuamente en la cámara, las dos fases pueden ser descargadas simultáneamente generando así dos afluentes separados. Además de la separación de aceite y agua, la centrífuga también puede usarse cuando hay presencia de sedimentos y lograr la remoción de estos (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

– Centrifuga de discos apilados:

Este tipo de dispositivo es altamente eficiente para la separación líquido-líquido y sólido-sólido. El afluente de agua residual aceitosa es suministrada por la parte superior, cerca al eje de la cámara, luego es acelerada por una veleta de montaje radial, para luego entrar a los discos apilados donde la separación ocurre (Maybury, Mannweiler, Titchener-Hooker, Hoare, & Dunnill, 1998). La cámara rotatoria contiene generalmente cerca de 30 a 50 discos cónicos estrechamente espaciados en la forma de conos truncados. Cada disco tiene varios hoyos espaciados uniformemente para garantizar un paso continuo ascendente de la fase ligera. El aceite sale de los discos y es recolectado en el centro de la centrifuga, mientras que el agua sale por la parte superior de esta como se observa en la figura 4 (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

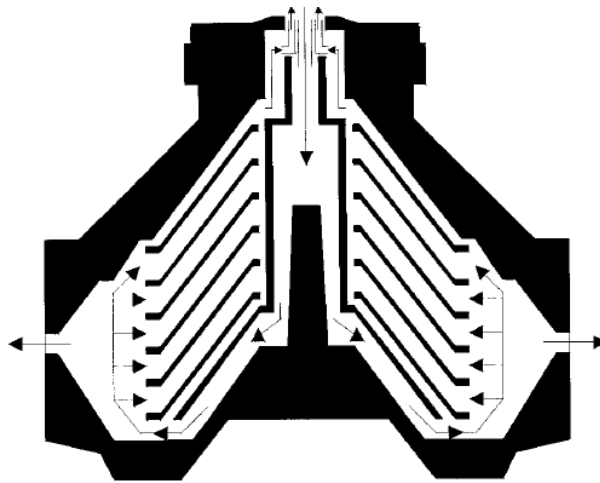


Figura 4. Diagrama de una centrifuga de discos apilados (Maybury et al. 1998, p.2)

1.2.2 Tratamiento secundario

El propósito de este paso de tratamiento es el de romper las emulsiones de petróleo de la fase acuosa y remover el aceite dispersado. Entre estos tratamientos se puede hacer una clasificación a grandes rangos separándolos en tratamientos químicos, físicos y eléctricos. La metodología de tratamiento químico, principalmente coagulación y floculación, es la más usada y esta puede mejorar las técnicas mecánicas de tratamiento. Los tratamientos físicos

incluyen la filtración por membranas. Los métodos con unidades de flotación podrían ser considerados métodos mecánicos, sin embargo, muy a menudo necesitan el uso de químicos. Las técnicas eléctricas son más usadas en tratamiento de emulsiones de agua en petróleo (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

1.2.2.1 Tratamiento químico (coagulación y floculación)

El tratamiento químico puede ser usado para la remoción de aceite en forma suspendida o coloidal. La dosis aplicada de químico en el sistema agua/aceite no genera una separación por sí misma, pero puede llevar a tener un mejor rendimiento en la eficiencia de separación mediante dispositivos mecánicos al generar gotas de aceite de mayor tamaño. Las gotas de aceite dispuestas en un sistema acuoso llevan consigo una carga de superficie, esto hace que las gotas se repelan por cargas electroestáticas cuando se acercan, evitando el fenómeno de coalescencia. El uso de químicos provoca una desestabilización en la fase dispersa mediante la reducción de la carga en la superficie de las gotas de aceite, ayudando en la rotura de la emulsión y promoviendo la coalescencia de las gotas. La adición de coagulantes en el sistema aceite/agua genera principalmente dos efectos importantes: deprimir el ancho efectivo de la doble capa alrededor de las gotas de aceite y la reducción de la carga superficial en las gotas de aceite por adición de cationes. Esto lleva a la reducción del potencial zeta, y los agregados (flocs) comienzan a formarse, formando así una capa de aceite superior que puede ser dispuesta posteriormente (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

1.2.2.2 Unidades de flotación

Las unidades de flotación utilizan un concepto completamente diferente para la remoción de gotas de aceite en agua. En este tipo de equipo, un largo número de pequeñas burbujas de gas son producidas dentro del agua. A la vez que las burbujas de gas ascienden, ellas traen consigo gotas de aceite a la superficie, donde estas se acumulan y son removidas dispuestas de la unidad de tratamiento. Las unidades de flotación están clasificadas en dos tipos en base al método por el cual las burbujas de gas son producidas. Se tienen unidades de gas disuelto y unidades de gas disperso (McCabe, Warren L, Smith, J., Harriot, 1993).

1.2.2.3 Tratamiento con membranas (microfiltración y ultrafiltración)

El tratamiento con membranas ha venido encontrando un número mayor de aplicaciones, sobretodo en el tratamiento de afluentes de agua residual difíciles (Drioli & Romano, 2001)(Nunes & Peinemann, 2001). Una membrana es una estructura que separa dos fases y/o que actúa como una barrera activa o pasiva para el transporte de ciertas especies entre las fases adyacentes a ella. Las membranas pueden ser clasificadas en dos grupos, (instertar referencias) membranas orgánicas: que son hechas de polímeros orgánicos (acetato de celulosa, polisulfona, fluoruro de polivinilideno, entre otras) y las membranas inorgánicas: membranas de vidrio, cerámica, carbón y metales.

La filtración con membrana es más efectiva en la separación de aceite emulsionado y disuelto, por lo cual es más conveniente separar los otros tipos de aceite (libre y disperso) mediante métodos más sencillos, como métodos mecánicos y gravimétricos. En la tabla 5 se listan presiones convencionales de trabajo con diferentes tipos de membrana como también su rango de tamaño de poro (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Tabla 5. Características promedio proceso con membranas

Tipo de membrana	Tamaño de poro promedio (μm)	Presión de trabajo promedio (bar)
Microfiltración (MF)	10-0.1	0.5-1
Ultrafiltración (UF)	0.1-0.01	1-10
Nanofiltración (NF)	0.01-0.001	10-30
Ósmosis inversa (RO)	< 0.001	30-50

(Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010, p.29).

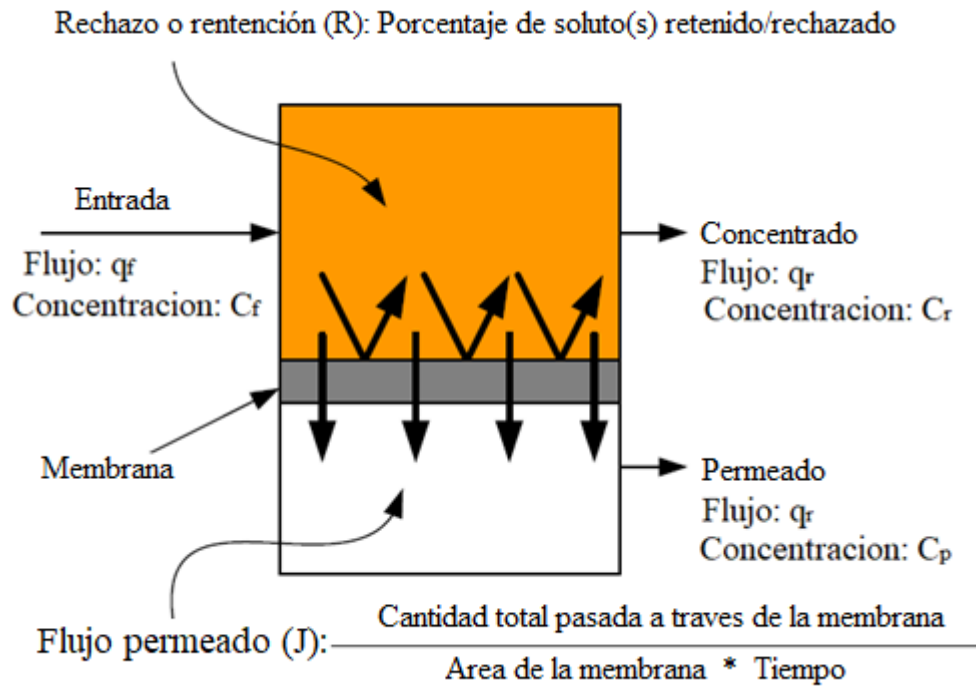


Figura 5. Proceso de filtración por membrana guiado por presión (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010, p.29).

El desarrollo de la manufactura de membranas en los últimos 50 años ha llevado a su aplicación en el procesamiento de emulsiones. El método de separación por membrana más común para el tratamiento de emulsión de aceite en agua es la microfiltración (Hlavacek 1995, Hu & Scott 2007, Hua et al. 2007, Koltuniewicz et al. 1995, Mahdi & Sköld 1991, Nazzal & Wiesner 1996) y la ultrafiltración (Bailey 1977, Belkacem, Hadjiev, & Aurelle 1995, Bhattacharyya et al. 1979, Chakrabarty, Ghoshal, & Purkait 2008, Rezvanpour et al.

2009) mientras que la Nanofiltración (Jönsson & Jönsson 1995, Park & Barnett 2001) no es ampliamente usada. El tratamiento de ósmosis inversa es considerado un tratamiento terciario. El mayor inconveniente al trabajar con procesos de separación con membrana es el decremento en el flujo del permeado con el tiempo, principalmente debido a la polarización de la concentración, la contaminación de la membrana (debido a la adsorción de aceite o surfactante en las paredes de los poros), la formación de una capa de gel en la membrana o el bloqueo total de los poros por gotas de aceite. Entre los procesos de separación por microfiltración y ultrafiltración no existe una demarcación muy clara, debido a que la formación de una capa de gel en la superficie de la membrana de microfiltración modifica la selectividad de esta, ocasionando que esta pueda comportarse como una membrana de ultrafiltración (Cheryan 1998, Mulder 1996). Las membranas de microfiltración proporcionan una mayor tasa de permeado pero tienen un mayor riesgo de intrusión de aceite. Las membranas de ultrafiltración, que tienen un tamaño de poro más pequeño, son seleccionadas muchas veces para asegurar una calidad de permeado óptima (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

El proceso completo de filtración con membrana comprende los módulos de membrana, cámaras de presión, bombas e instrumentos de control. Existen básicamente cuatro tipos de módulos de membrana: de placa y bastidor, en espiral, tubular y de fibra hueca (Cheryan 1998, Mulder 1996, Koros & W.J. 1995).

Un proceso convencional de separación usando membranas de ultrafiltración (ver figura 6) consiste en un tanque de alimentación, una etapa de pretratamiento para remover partículas y aceite libre, un pre-filtro, un tanque de procesamiento, y un módulo de membrana. La unidad de membrana es operada en un modo de reciclado por semilotes. El concentrado que contiene el aceite es reciclado al tanque de proceso mientras que el permeado es extraído continuamente. Agua aceitosa nueva es suministrada al tanque de proceso, asegurando un nivel de fluido constante. El volumen final de concentrado puede ser entre un 3% y un 5% del volumen inicial de agua aceitosa tratado. El sistema es limpiado hasta que el flujo inicial de permeado es restablecido (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

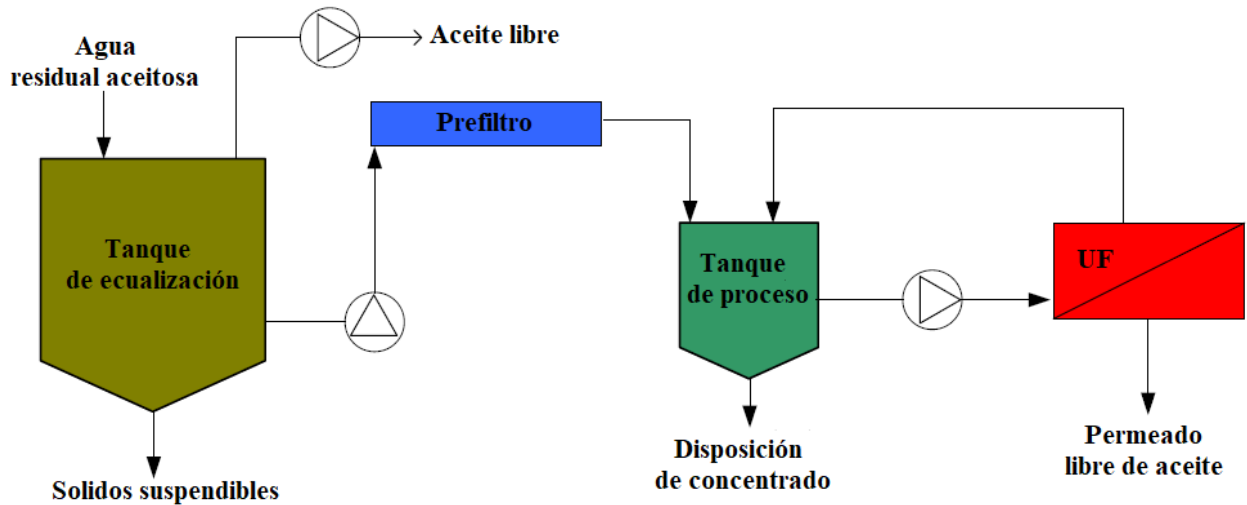


Figura 6. Esquema proceso de ultrafiltración para el tratamiento de agua residual aceitosa (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010, p.31)

Los procesos de microfiltración y ultrafiltración no pueden remover los componentes de aceite disuelto en el agua. Si esto es requerido, se deben optar por otros métodos de tratamiento, tales como la ósmosis inversa. El factor clave que determinan el costo económico de la operación con membrana es sin duda la proporción que puede tratar en un tiempo determinado. La elección del material de la membrana juega un papel fundamental, teniendo en cuenta que las membranas inorgánicas son robustas, pero tienen un costo elevado, mientras que las membranas orgánicas tienen una resistencia baja en ambientes

agresivos, pero son mucho más económicas. El uso de las membranas para el tratamiento de agua aceitosa lleva a costos de energía más económicos comparado con el tratamiento térmico y a una mejor calidad del permeado, sin embargo, estos procesos presentan algunas limitaciones:

- El escalamiento de los procesos de separación con membrana presenta una tendencia lineal cuando se acerca a cierto tamaño, y los costos de inversión para el tratamiento de largos afluentes puede llegar a ser alto. Como una regla del pulgar se tiene que el costo de la instalación del proceso de filtración por membrana puede ser estimado multiplicando por cinco el precio de la membrana a usar.
- La vida útil de la membrana, especialmente de las poliméricas, está en función del taponamiento y la degradación a la que se vean sometida por el uso. Puede que las membranas tengan que ser remplazadas frecuentemente, lo que incrementa los costos operativos (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

1.2.3 Tratamiento terciario

La etapa final de tratamiento, la terciaria, no es necesaria en todos los casos. Esta puede ser requerida para mejorar la calidad del afluente acuoso final, reducir su *COD* (DQO), el contenido de sales orgánicas disueltas y metales, entre otros. Las principales tecnologías para tratamiento terciario son la evaporación, la adsorción con carbón activado, los tratamientos biológicos y la ósmosis inversa (Coca-Prados & Gutiérrez-Cervelló, 2010).

1.3 Humectabilidad

La humectabilidad describe la preferencia de un sólido para estar en contacto con un fluido más que otro. Aunque el término “preferencia” puede parecer extraño cuando se habla de un objeto inanimado, este se aplica para describir el balance de cargas en la superficie y las fuerzas interfaciales. Una gota de un fluido preferentemente humectante desplazará a otro fluido que no lo es, al punto de que este se extenderá sobre toda la superficie. De manera opuesta, si un fluido que no tiene una preferencia en humectabilidad se pone en contacto con una superficie este contraerá, minimizando la zona de contacto entre el fluido y el sólido (Abdallah et al., 2007).

1.3.1 Ángulo de contacto y energía superficial

Las fuerzas adhesivas entre un líquido y un sólido hacen que el líquido se expanda sobre la superficie del sólido. Las fuerzas cohesivas dentro del líquido hacen que la gota se redondee y evite el contacto con la superficie del sólido. El ángulo de contacto (θ) es el ángulo en el cual la interfase líquido/vapor (o líquido/líquido) se forma con la interfase sólido/líquido. El ángulo de contacto está determinado según el resultado del balance entre las fuerzas adhesivas y cohesivas. Si la tendencia de una gota es expandirse de una forma plana sobre la superficie, entonces el ángulo de contacto disminuye. El ángulo de contacto es una medida inversamente proporcional a la humectabilidad (ver figura 7) (Shafrin & Zisman, 1960).

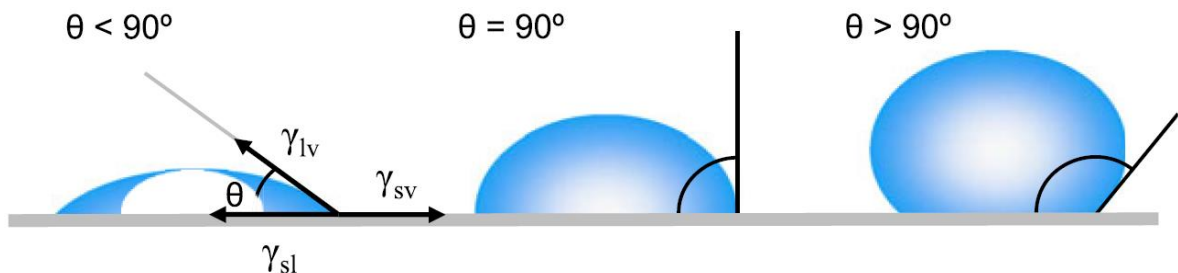


Figura 7. Ángulos de contacto formado por gotas sésiles sobre una superficie sólida homogénea (Bracco & Holst, 2013).

Un ángulo de contacto de menos de 90° (ángulo de contacto pequeños) usualmente indica que la humectabilidad de la superficie es buena, y que el fluido en cuestión se extenderá sobre la superficie del sólido, por otro lado, ángulos de contacto mayores a 90° (ángulos de contacto grandes) generalmente indican que la superficie tiene una humectabilidad desfavorable con respecto al fluido que se esté analizando, por lo cual la tendencia del fluido será la de reducir el área de contacto entre la superficie del sólido y este. Para el agua, una superficie humectante se denomina *hidrofílica*, mientras que una superficie no humectante se llama *hidrofóbica* (Eustathopoulos, Nicholas, & Drevet, 1999).

Tabla 6. Propiedades de distintos tipos de ángulo de contacto

Ángulo de contacto	Grado de humectabilidad (Agua)	Fuerza relativa		Imagen
		Interacciones Sólido/líquido	Interacciones Líquido/líquido(vapor)	
$\Theta = 180^\circ$	Completamente hidrofóbico	Débiles	Fuertes	
$180^\circ > \Theta > 150^\circ$	Superhidrofóbico	Débiles	Fuertes	
$150^\circ > \Theta > 90^\circ$	Hidrofóbico	Débiles	Fuertes	
$90^\circ > \Theta > 5^\circ$	Hidrofílico	Débiles	Débiles	
$5^\circ > \Theta > 0^\circ$	Superhidrofílico	Fuertes	Fuertes	
$\Theta = 0^\circ$	Completamente hidrofílico	Fuertes	Débiles	

(Karapanagiotis, Manoudis, Zurba, & Lampakis, 2014)

El trabajo que debe gastarse para aumentar el tamaño de la superficie de una fase se denomina energía libre de superficie. Como energía por unidad de área, la energía libre de superficie tiene la unidad mJ/m^2 , donde la unidad equivalente mN/m se usa con frecuencia. El símbolo utilizado en la fórmula es σ (sigma en minúscula). El término energía libre de superficie se usa normalmente para superficies sólidas. Cuando se trata de una fase líquida, la referencia es generalmente hecha a la tensión superficial (KRÜSS GmbH, n.d.). Como es difícil diferenciar el trabajo requerido para aumentar el tamaño de la superficie del trabajo de deformación por medición, la energía libre superficial se mide normalmente indirectamente con la ayuda del ángulo de contacto, generalmente con varios líquidos.

Según la ecuación de Young (ecuación 1), existe una relación entre la energía libre superficial σ_s del sólido, el ángulo de contacto θ , la tensión superficial del líquido σ_l y la tensión interfacial σ_{sl} entre líquido y sólido (KRÜSS GmbH, n.d.):

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (1)$$

Existe una cantidad de métodos con los que se puede calcular la energía libre de superficie con la ayuda de datos de ángulo de contacto. Con la mayoría de los modelos, se configura una segunda ecuación que tiene la siguiente forma general para calcular la tensión interfacial (ver figura 8) (Krüss GmbH, n.d.).

$$\sigma_s = \sigma_l + \sigma_s - (\text{interacciones entre fases}) \quad (2)$$

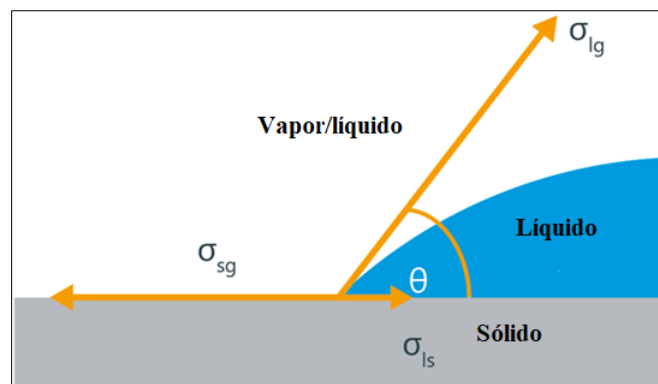


Figura 8.Componentes del ángulo de contacto (KRÜSS GmbH, n.d.)

1.3.2 El rol de la rugosidad como un amplificador

La rugosidad de una superficie tiene una influencia considerable tanto en el ángulo de contacto como en la histéresis. Un aspecto importante a tomar en cuenta es la escala de rugosidad que se esté manejando. Para superficie no muy rugosas (con rugosidad significativamente menores a la longitud de onda de la luz) se puede describir el efecto de la rugosidad de superficie con la ecuación de Wenzel. La ecuación predice que, si una superficie que es molecularmente hidrofóbica es rugosa, esta aparentará ser una superficie aún más hidrofóbica. Si una superficie hidrofílica se vuelve rugosa esta tendrá un comportamiento más hidrofílico. La mayoría de las superficies sólidas tampoco son químicamente homogéneas. En su modelo, Cassie considera una superficie sin rugosidad, pero químicamente heterogénea (MIT, n.d.).

1.3.2.1 Modelo de Wenzel

El modelo de Wenzel, propuesto por Robert N. Wenzel en el año 1936 describe el régimen homogéneo de humectabilidad, representado en la figura 9. Este modelo está definido por la ecuación 3 para el ángulo de contacto de una superficie rugosa (Marmur, 2003):

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (3)$$

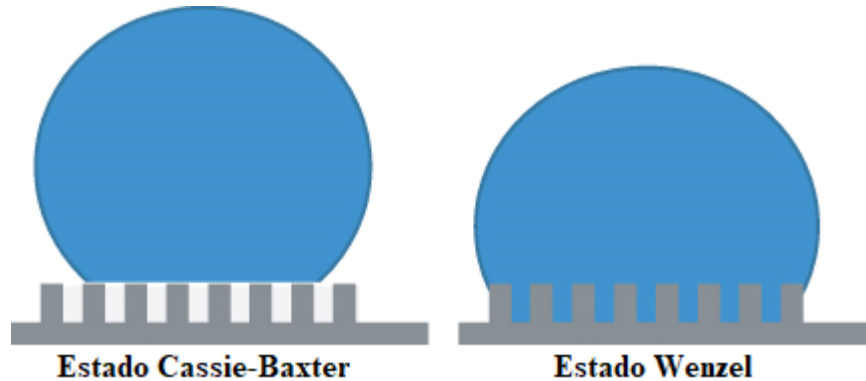


Figura 9. Representación gráfica estados Wenzel y Cassie-Baxter (De Coninck, Dunlop, & Huillet, 2011).

En donde θ^* representa el ángulo de contacto que corresponde al estado de equilibrio del sistema (el estado de mínima energía del sistema). La proporción de rugosidad es una medida de como la rugosidad afecta el comportamiento de una superficie homogénea, está definido como el cociente entre el área verdadera del sólido y su área aparente. θ es el ángulo de contacto definido por la ecuación de Young (ángulo de contacto de una superficie ideal) (Schrader & Loeb, 1992).

1.3.2.2 Modelo de Cassie-Baxter

Cuando se analiza una superficie heterogénea, el modelo de Wenzel se hace insuficiente. Un modelo más complejo es necesario para cuantificar cómo el ángulo aparente de contacto cambia cuando se tiene varios materiales. Una superficie heterogénea, tal como se representa en la figura 16, esta descrita por la ecuación 4 de Cassie-Baxter (Marmur, 2003):

$$\cos \theta^* = r_f f \cos \theta_y + f - 1 \quad (4)$$

Donde r_f es la proporción de rugosidad del área mojada y f es la fracción de superficie de área del sólido humedecida por el líquido. Es importante tener en cuenta que cuando $f=1$ y $r_f=1$ la ecuación de Cassie-Baxter se convierte en la del modelo de Wenzel. Por otro lado, cuando hay muchas superficies heterogéneas en el sólido, cada una de estas se representa con

el sufijo f_i . Una sumatoria de todas las fracciones heterogéneas nos da la superficie total. La ecuación de Cassie-Baxter también se puede escribir de la siguiente manera (ecuación 5) (Whyman, Bormashenko, & Stein, 2008):

$$\gamma \cos \theta^* = \sum_{n=1}^N f_i (\gamma_{i,sv} - \gamma_{i,sl}) \quad (5)$$

En donde γ es la tensión entre el líquido y vapor del Cassie-Baxter, $\gamma_{i,sv}$ es la tensión superficial entre el vapor y la fase sólida para cada componente y $\gamma_{i,sl}$ es la tensión superficial entre la fase líquida y sólida para cada componente (Whyman et al., 2008).

2. ESTADO DEL ARTE MODIFICACIONES DE SUPERFICIE MEDIOS FILTRANTES Y LINEAMIENTOS DEL PROYECTO

Los procesos de separación por membranas se han vuelto una tecnología emergente para el tratamiento de agua residual aceitosa debido a su alta eficiencia en la remoción de aceite y a su proceso operacional relativamente sencillo; debido a esto, hay un gran deseo para que estas tecnologías de tratamiento sean económicamente viables (Padaki M. et al., 2015).

La optimización de los sistemas de filtración por membrana se ha convertido en un tema de gran interés debido al papel que estos desempeñan en las aplicaciones industriales. Por lo tanto, encontrar formas de minimizar o evitar la contaminación de la membrana ha sido un área central para la investigación en la última década. Actualmente, muchos esfuerzos de investigación se centran en la alteración de la superficie de la membrana y la optimización de las condiciones hidrodinámicas de la membrana con el fin de minimizar la contaminación de la membrana y su disminución del flujo.

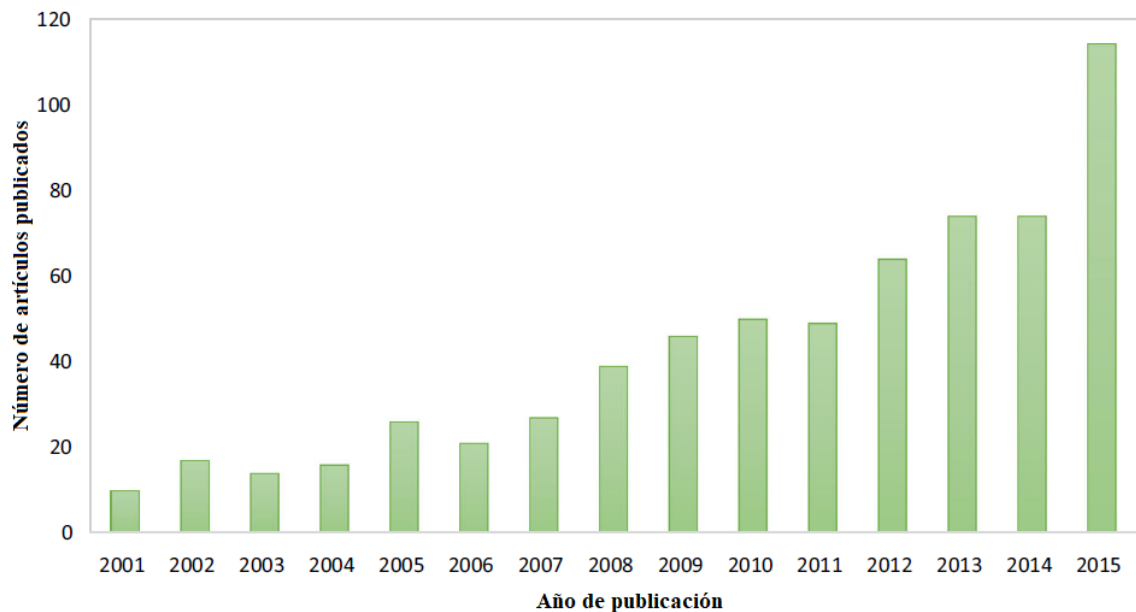


Figura 10. Publicaciones anuales en el tema de tecnologías de membrana usadas en el tratamiento de aguas producidas durante los últimos 15 años (2001-2015) (Zoubeik, Ismail, Salama, & Henni, 2017)

Una buena prueba de estos avances es el notable crecimiento de publicaciones en el área de tecnología de membranas usadas en el tratamiento de aguas producidas de campos petroleros en los últimos años como se muestra en la figura 10 (Zoubeik et al., 2017).

2.1 Modificación de superficie de medios filtrantes

En la actualidad se ha presentado un interés considerable en la modificación de la superficie de las membranas con el objetivo de mejorar el desarrollo de su operación. Mejorar el rendimiento de la separación y las propiedades de anticontaminación es un criterio importante para la funcionalización de las superficies, se ha convertido en un factor clave en la tecnología de la separación usando membranas. La contaminación de las membranas es el problema principal de los procesos de separación por membranas, puede ser reducido hasta cierta medida mediante las técnicas de modificación de superficie (Padaki M. et al., 2015).

La técnica de modificación de la superficie de la membrana comprende la fijación o unión de algunas interacciones adicionales (capacidad de respuesta o propiedades catalíticas) para mejorar el rendimiento de la membrana. La modificación de la superficie puede ser llevada a cabo mediante diferentes técnicas, ya sean físicas o químicas (Padaki M. et al., 2015). La irradiación con haz de iones (Hegde, Isloor, Padaki, Wanichapichart, & Liangdeng, 2011), la irradiación usando plasma (Moghimifar, Raisi, & Aroujalian, 2014) y la deposición por fase de vapor (Mahesh Padaki, Isloor, Nagaraja, Nagaraja, & Pattabi, 2011) son técnicas físicas para la modificación de superficie. Por otro lado, la realización de injertos, el recubrimiento y el tratamiento ácido/base son técnicas químicas (Mahesh Padaki, Isloor, Belavadi, & Prabhu, 2011). El factor más importante en la modificación de la superficie recae en la sinergia entre las propiedades de la membrana base y el nuevo polímero a ser funcionalizado (capa). La modificación de la superficie de una membrana está principalmente enfocada en la minimización de la contaminación de esta mediante la reducción de las interacciones entre la membrana y las moléculas indeseadas y el incremento de la selectividad o incluso la formación de nuevas funciones de separación (Ulbricht, 2006).

2.2 Superficies superhumectables/antihumectables

Las superficies de membrana superhidrofóbicas/superoleofílicas o superhidrofílicas/superoleofóbicas para la separación de aceite y agua es un mecanismo nuevo y efectivo, debido a que las diferentes tensiones de superficie del aceite y el agua interactúan directamente con el comportamiento súper humectante (X.J. & Lei, 2006). La humectabilidad de la superficie de una membrana está en función de su energía libre de superficie y la estructura geométrica de superficie (Wenzel, 1936). Las superficies rugosas con una micro/nanoestructuras jerárquicas han sido creadas con el fin de obtener un comportamiento súper humectante mediante diferentes técnicas (M. Padaki et al., 2015). Varios materiales con características súper humectantes han sido construidos mediante el diseño de estos en combinación con la química de la superficie y la rugosidad, estos han sido utilizados para la separación de aceite y agua.

Algunos de esos materiales son fabricados mediante el recubrimiento de sustancias con propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas en sustratos porosos (M. Padaki et al., 2015). Si las superficies súper humectantes son combinadas con métodos tradicionales de filtración por

membrana, se puede lograr una separación de aceite emulsionado en agua autoalimentada (guiada por gravedad) o de baja presión con una excelente selectividad y alto flujo (Xue et al., 2011)(B.-S. Kim & Harriott, 1987).

2.3 Revisión del estado del arte

Con el fin de tener una mejor perspectiva para el desarrollo de una solución de modificación de superficie de membrana, se realizó una revisión del estado del arte en lo que respecta a procesos de modificación de membranas para la separación de emulsiones de aceite en agua, las cuales presentan un reto en su tratamiento actualmente. La revisión se tomó en cuenta desde el año 2012 hasta inicios del año 2017, esto con el fin de seleccionar solo las publicaciones más recientes y estar al tanto del desarrollo de la tecnología de separación con membranas. Los resultados de la revisión se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Revisión estado del arte 2012- inicios del 2017, separación emulsiones de aceite en agua usando membranas con superficie modificada.

Título del artículo (en español)	Autores	Sustrato utilizado	Proceso de modificación
Membranas higro-sensibles para la separación efectiva de aceite-agua	(Kota, Kwon, Choi, Mabry, & Tuteja, 2012)	Malla de acero inoxidable, tela de poliéster	Proceso químico utilizando compuestos con flúor
Estimación de las etapas de contaminación en la separación de emulsiones de aceite en agua utilizando membranas de UF de PVDF modificadas con nanopartículas de Al_2O_3	(Yi et al., 2013)	PVDF (Polifluoruro de vinilideno)	Método de inversión de fase, incorporación de nanopartículas de Al_2O_3 y TiO_2
Microfiltración de flujo cruzado de emulsiones de aceite en agua utilizando membranas cerámicas de bajo costo	(Vasanth, Pugazhenth, & Uppaluri, 2013)	Membranas cerámicas	Proceso físico, compactación usando presión hidráulica

Continuación tabla 9

Modificación de la superficie de membranas de ultrafiltración de polietersulfona por plasma corona/aire para la separación de emulsiones de aceite/agua	(Sadeghi, Aroujalian, Raisi, Dabir, & Fathizadeh, 2013)	Membrana polietersulfona	Método de inversión de fase, uso de distintos solventes y aditivos
Elaboración de nueva membrana cerámica a partir de cenizas volantes esféricas para microfiltración de suspensión rígida de partículas y emulsión de aceite en agua	(Fang, Qin, Wei, Zhao, & Jiang, 2013)	Membrana cerámica a partir de cenizas volantes	Método Colado de una suspensión (“ <i>Slipcasting</i> ”)
Membranas de polímeros revestidas con minerales con superhidrofilicidad y superoleofobia bajo el agua para una separación efectiva de aceite/agua	(Chen & Xu, 2013)	Membranas MF Polipropileno	Deposición química de nanopartículas de CaCO ₃ e injerto con ácido poliacrílico
Membranas de microfiltración de polipropileno decoradas con sílice con una capa intermedia inspirada en mejillón para la separación de emulsiones de aceite en agua	(Yang et al., 2014)	Membrana MF Polipropileno	Deposición de clorhidrato de dopamina y polietilenimina seguido por una silificación
Aplicación de membranas compuestas de película delgada con tecnología de ósmosis directa para la separación de agua-aceite emulsionada	(Duong & Chung, 2014)	PAN (Poliacrilonitrilo)	Deposición de una capa de poliamida
Membrana no-contaminante inducida por pH para una separación efectiva de emulsiones de aceite en agua	(Y. Zhu, Xie, Li, Xing, & Jin, 2015)	PVDF (Polifluoruro de vinilideno)	Preparación membrana por inversión de fase inducida con no solvente, luego realización de un injerto
Un método escalable hacia membranas de PVDF superoleofóbicas/superhidrofílicas bajo agua para la separación efectiva emulsiones de aceite/agua	(Yuan, Meng, Hao, Wang, & Zhang, 2015)	Membrana de PVDF (Polifluoruro de vinilideno)	Deposición de PETMP (3-mercaptopropionate) en conjunción con dietilenglicol diglicidil éter

Continuación tabla 9

Nueva membrana de ultrafiltración híbrida de polietersulfona preparada con SiO ₂ -g- (PDMAEMA-co-PDMAPS) y su comportamiento antiincrustante en la aplicación de emulsión de aceite en agua	(Yin & Zhou, 2015)	Membrana polietersulfona	Método de inversión de fase inducida con no solvente, agregando aditivos
Revestimientos híbridos inspirados en mejillones que transforman la hidrofobicidad de la membrana en alta hidrofiliidad y superoleofobia bajo agua para la separación de la emulsión de aceite en agua	(Z. Wang, Jiang, Cheng, Lau, & Shao, 2015)	Membrana de PVDF (Poli fluoruro de vinilideno)	Deposición de clorhidrato de dopamina con Tetraetil ortosilicato
Aerogeles celulares superpuestos y superhidrófobos ensamblados con nanofibras para la separación efectiva de emulsiones de aceite / agua	(Si et al., 2015)	Nanofibras de PAN (Poliacrilonitrilo) con SiO ₂	Técnica de electrohilado (<i>electrospinning</i>) usando aditivos
Separación emulsiones aceite-agua utilizando membranas de ultrafiltración basadas en mezclas novedosas de poli (fluoruro de vinilideno) y copolímero anfifílico de tres bloques que contiene grupos funcionales de ácido carboxílico	(Rajasekhar, Trinadh, Veera Babu, Sainath, & Reddy, 2015)	Membrana de PVDF (Poli fluoruro de vinilideno)	Método de inversión de fase, uso de distintos solventes y aditivos
Membranas de nanofiltración resistentes a la contaminación para la separación de emulsión aceite-agua y microcontaminantes del agua	(Muppalla, Jewrajka, & Reddy, 2015)	Membrana de PSF (Polisulfona)	Método de inversión de fase húmedo, uso de distintos solventes y aditivos
Una membrana de ZnO-Co ₃ O ₄ puramente inorgánica superpuesta para la separación eficiente de emulsiones aceite / agua	(Liu et al., 2015)	Malla de cobre	Deposición de micro <i>clusters</i> de ZnO-Co ₃ O ₄
Una nueva membrana de ultrafiltración nanocompuesta por PSF / HAO superhidrófila para una separación eficiente de emulsiones de aceite / agua	(Jamshidi Gohari et al., 2015)	PES (polietersulfona)	Método de inversión de fase, conjugación con nanopartículas de óxido de aluminio hidratado

Continuación tabla 9

Separación de emulsiones de aceite en agua utilizando membranas de fibra electrohilada y modelado del mecanismo de ensuciamiento	(Choong, Lin, & Rutledge, 2015)	PA6(3)T (Poli (trimetil hexametileno tereftalamida))	Técnica de electrohilado (<i>electrospinning</i>) usando aditivos
Membrana de aerogel a base de Quitosano para una separación robusta de emulsiones de aceite en agua	(Chaudhary, Vadodariya, Nataraj, & Meena, 2015)	Mezcla de Quitosano y polisacárido de agarosa	Reacción (enlace cruzado) entre el Quitosano y el polisacárido de agarosa para la formación del aerogel
Separación de aceite/agua usando materiales con superficies superantihumectantes/superhumectantes	(Chu, Feng, & Seeger, 2015)	Malla cobre, acero inoxidable. Diferentes tipos de plástico. Paper reseña	Diferentes tipos de metodologías. Paper reseña
Mejora de la tecnología de membranas en la separación aceite-agua. Una revisión	(M. Padaki et al., 2015)	Paper reseña. Revisión de distintos tipos de materiales	Diferentes tipos de metodologías. Paper reseña
Membrana de microfiltración de fibra hueca compuesta de mullita-titania de bajo costo para una separación altamente eficiente de la emulsión de aceite en agua	(L. Zhu et al., 2016)	Membrana cerámica	Preparación de la membrana mediante técnica de inversión de fase inducida por inmersión. TiO ₂ agregado mediante un método de recubrimiento por inmersión
Recubrimiento en un paso hacia aplicaciones multifuncionales: Mezclas de aceite / agua y emulsiones Separación y adsorción de contaminantes	(Cao, Liu, Zhang, Feng, & Wei, 2016)	Malla de acero inoxidable, esponja de PVA (Acetato de polivinilo), ester de celulosa.	Deposición de dopamina y polietilenopoliamina
Membrana de polipropileno superhidrofílica y superoleofóbica bajo el agua inspirada en taninos para una separación eficaz de emulsiones aceite/agua	(Song et al., 2017)	Membrana de polipropileno	Método de recubrimiento por inmersión de taninos y FeCl ₃

2.4 LINEAMIENTOS DEL PROYECTO

El propósito central del presente proyecto es el de plantear una solución conveniente en términos de costos y factibilidad práctica para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, por lo que el estudiar el estado del arte es de vital importancia. Luego de hacer la revisión a los artículos relacionados con la modificación de superficie para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, el artículo que se encontró más interesante fue el propuesto por Song et al., 2017, debido a varios factores:

- Para la fabricación de la superficie modificada utiliza materiales de bajo costo y fácil consecución (FeCl_3 y ácido tánico).
- El procedimiento utilizado para la modificación de la superficie (recubrimiento por inmersión) es sencillo en términos operativos y no necesita equipos especializados para su implementación.
- El tiempo de reacción es bastante corto, lo cual lo hace atractivo en términos de aplicaciones prácticas.
- Los taninos son compuestos de origen biológico y pueden ser extraídos de diversas formas, entre las cuales se pueden proponer formas beneficiosas para el medio ambiente como el aprovechamiento de residuos de biomasa del sector agrícola (El-Fouly et al., 2012).
- El sustrato utilizado (polipropileno) es un material polimérico de bajo costo.

Con esto, el enfoque del presente proyecto será el de realizar posibles mejoras al desarrollo propuesto por Song et al. Para esto, seguidamente se expondrá el mecanismo de modificación con el fin de determinar la mejor estrategia para el mejoramiento del proceso de modificación de superficie.

2.4.1 Mecanismo de modificación

Los polifenoles derivados de las plantas han atraído bastante interés debido a sus interesantes características, tales como su versatilidad química, capacidad de eliminación de radicales, formación de complejos de iones metálicos y propiedades antimicrobianas (Quideau, Deffieux, Douat-Casassus, & Pouységu, 2011). Estos son fácilmente obtenidos de plantas comunes tales como el té verde, frutas y flores, por otro lado se encuentran comercialmente y tienen bajo costo (Quideau et al., 2011)(Shin et al., 2015). Los derivados de los polifenoles pueden ser ampliamente usados en las aplicaciones de recubrimientos de superficie debido a que sus grupos catecol (1,2 dihidroxifenilo) y/o galol (1,2,3 trihidroxifenilo) se pueden adherir fácilmente a las superficies de los sustratos, formando estructuras de enlace covalente y/o no covalente (Dreyer, Miller, Freeman, Paul, & Bielawski, 2013)(McCloskey et al., 2010)(H. J. Kim et al., 2015).

Song et al., 2017 usaron ácido tánico como ligando orgánico y iones férricos (Fe(III)) (particularmente cloruro férrico (FeCl_3)) como reticulador inorgánico. La quelación de metales es una característica destacada de ácido tánico (denotado como TA), dándole al ácido tánico la capacidad de actuar como un ligando polidentado para la coordinación de iones metálicos (Guo et al., 2014)(Holten-Andersen et al., 2011). La coordinación entre TA y Fe(III) puede formar una película compleja de metal polifenol (TA / Fe(III)) robusta y ultrafina en segundos (figura 12) (Song et al., 2017). El procedimiento esquemático planteado se presenta en la figura 11.

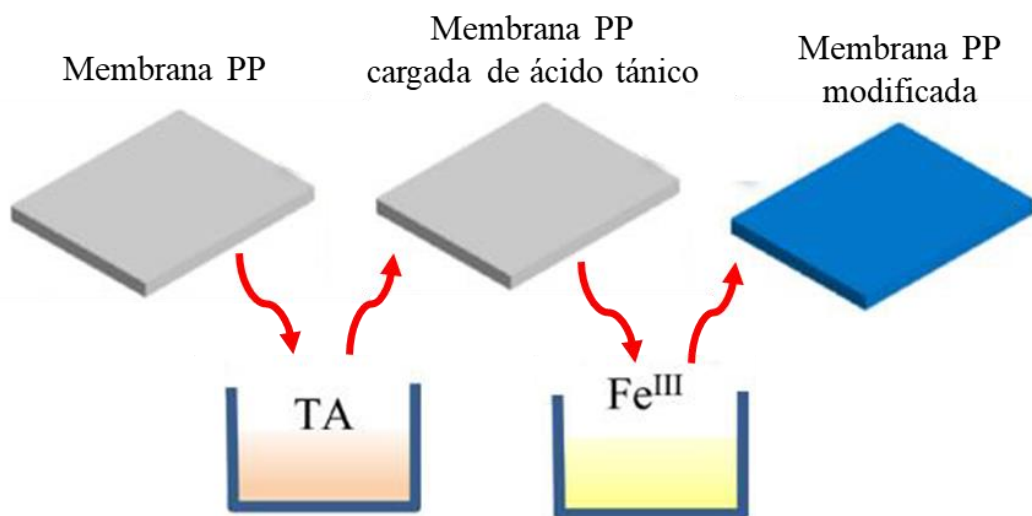


Figura 11. Esquema metodología (Song et al., 2017)

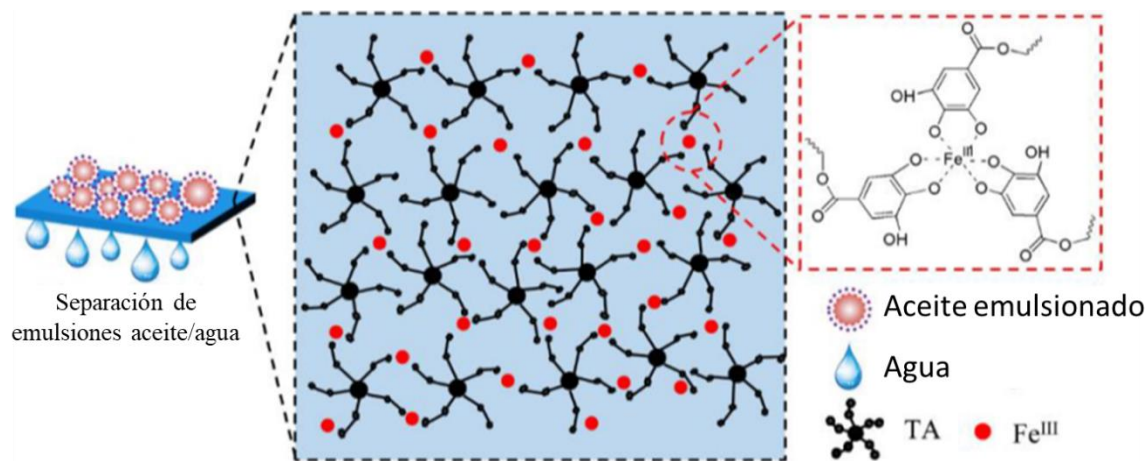


Figura 12. Detalle de la modificación de superficie (Song et al., 2017)

2.4.2 Modificaciones propuestas

Es interesante tener en cuenta que el ácido tánico puede formar complejos con distintos cationes metálicos, tales como Cu(II), Zn(II), Fe(II), Al(III), entre otros. El grado de complejación con cada catión varía significativamente bajo distintas condiciones. Karamac, 2009, encontró que los cationes de Cu(II) tuvieron un mejor desempeño comparándolos con los iones de Fe(II) en el grado de quelación con ácido tánico derivado de nueces. T. Chakrabarty, Pérez-Manríquez, Neelakanda, & Peinemann, 2017, lograron mejorar las características de flujo de una membrana de nanofiltración mediante la modificación de su superficie con ácido tánico y cationes Cu(II). Debido a esto se propone la modificación de la metodología de Song et al., 2017 mediante la incorporación de iones Cu(II) a la modificación de la superficie, esto con el fin de mejorar las características de la membrana.

Otra modificación que se plantea radica en el uso de un material polimérico de menor costo y mayor disponibilidad, siendo este el polietileno.

2.5 Delimitación del proceso experimental

Se hará la experimentación para la obtención de una membrana con características super humectantes apta para el tratamiento de emulsiones de aceite y agua. La metodología para su obtención está basada en la complejación entre el ácido tánico y los iones de Fe(III) y Cu(II). Se evalúo el desempeño en la separación de emulsiones de aceite en agua mediante emulsiones de diferentes tipos. Se comprueban sus características super humectantes mediante la medición del ángulo de contacto de especies polares y no polares.

3. PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA MODIFICADA

3.1 MATERIALES

La membrana microporosa de polietileno de alta densidad (55 g/m², tamaño de poro promedio de 0.5 micrómetros) fueron compradas a Domos Bioenergy. El ácido tánico puro (USP, BP, Ph. Eur.) grado farmacéutico fue comprado a PanReac AppliChem. El cloruro férrico (FeCl₃) al 43% grado industrial se compró a Quimpac S.A. El sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO₄·5H₂O) grado industrial se compró a Más S.A. El etanol al 99.9% grado analítico fue comprado de Merk KGaA. El aceite industrial Meropa[®] 220 (Gravedad API 28,4) fue comprado a Chevron Corporation. El cloroformo al 99.8% se compró a Yequim Ltda. El Nonilfenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno fue comprado a Quimicos y Capsulas Ltda. El agua usada en la experimentación fue destilada usando un sistema de destilación hecho de vidrio de borosilicato 3.3 DURAN[®] marca Schott.

3.2 EQUIPOS UTILIZADOS

Balanza analítica Explorer[®] EX224 marca OHAUS. Estufa de secado E28 marca BINDER. Dispersador industrial Ultra-Turrax[®] referencias T25 marca IKA. Vidriería de laboratorio (matraces de erlenmeyer, matraz kitasato, vasos de precipitados) marca Schott. Bomba de vacío Rocker 600. Teléfono celular marca LG modelo G6. Kit de lentes para celular genérico.

3.3 MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Se tomaron 4 muestras para la experimentación, para lo cual se procedió a realizar un corte a la membrana de polietileno de alta densidad hasta obtener modelos de 5 cm * 5 cm. Para evaluar el cambio en el peso de la membrana conforme se realizaban las modificaciones, se tomó el peso individual a cada una de las muestras antes del tratamiento. Se prepararon las soluciones acuosas a ser utilizadas: solución de sulfato de cobre (II) pentahidratado con una concentración de 2mg/mL, solución de cloruro férrico con una concentración de 2mg/mL y la solución de agente complejante (ácido tánico) con una concentración de 2 mg/mL. Para asegurar una limpieza optima de las muestras, disminuir la carga estatica y asegurar un buen proceso de modificación, estas se sumergieron en 100 mL de etanol (una membrana a la vez) durante un periodo de 10 minutos con agitación manual. Seguidamente las membranas se sumergieron durante 10 minutos bajo agitación manual en la solución complejante, esto con el fin de asegurar que las moléculas de ácido tánico se adhieran a la superficie de la membrana. Luego, se sacaron las membranas cuidadosamente y se introdujeron en la solución de sal de cobre durante 10 minutos bajo agitación manual. Se hizo de esta manera (primero la sal de cobre) debido a los resultados positivos mostrados por T. Chakrabarty, Pérez-Manríquez, Neelakanda, & Peinemann, en los cuales se concluye la mejor

complejación de los iones de cobre con las moléculas de ácido tánico. Al término de los 10 minutos, se enjuagaron las membranas con agua destilada y se pusieron en el horno de secado a 80°C durante 40 minutos. Se procedió a hacer lectura del peso luego de la modificación con cobre para constatar el cambio ocurrido luego de la modificación y a tomar un registro fotográfico para evaluar las características visuales luego del proceso. Seguidamente se sumergieron las membranas en etanol durante 1 minuto bajo agitación manual, luego se sumergieron en 100 mL de solución de ácido tánico por 10 minutos con agitación manual para posteriormente ser sumergidas en 100 mL de la solución de cloruro férrico durante 10 minutos con agitación manual.

Se agregó la complejación con los iones de hierro con el objetivo de mejorar las características de la membrana, esto con la idea de darle mayor rugosidad a la superficie y evaluar las propiedades de los dos complejos de los iones. Después de terminados estos pasos, se enjuagaron las membranas con agua destilada y se pusieron en el horno de secado por 40 minutos a 80°C. Se procedió a hacer lectura del peso final y tomar un registro fotográfico. A continuación, se muestra el diagrama de flujo del proceso de modificación planteado (figura 13) y una representación gráfica del proceso de recubrimiento (figura 14)

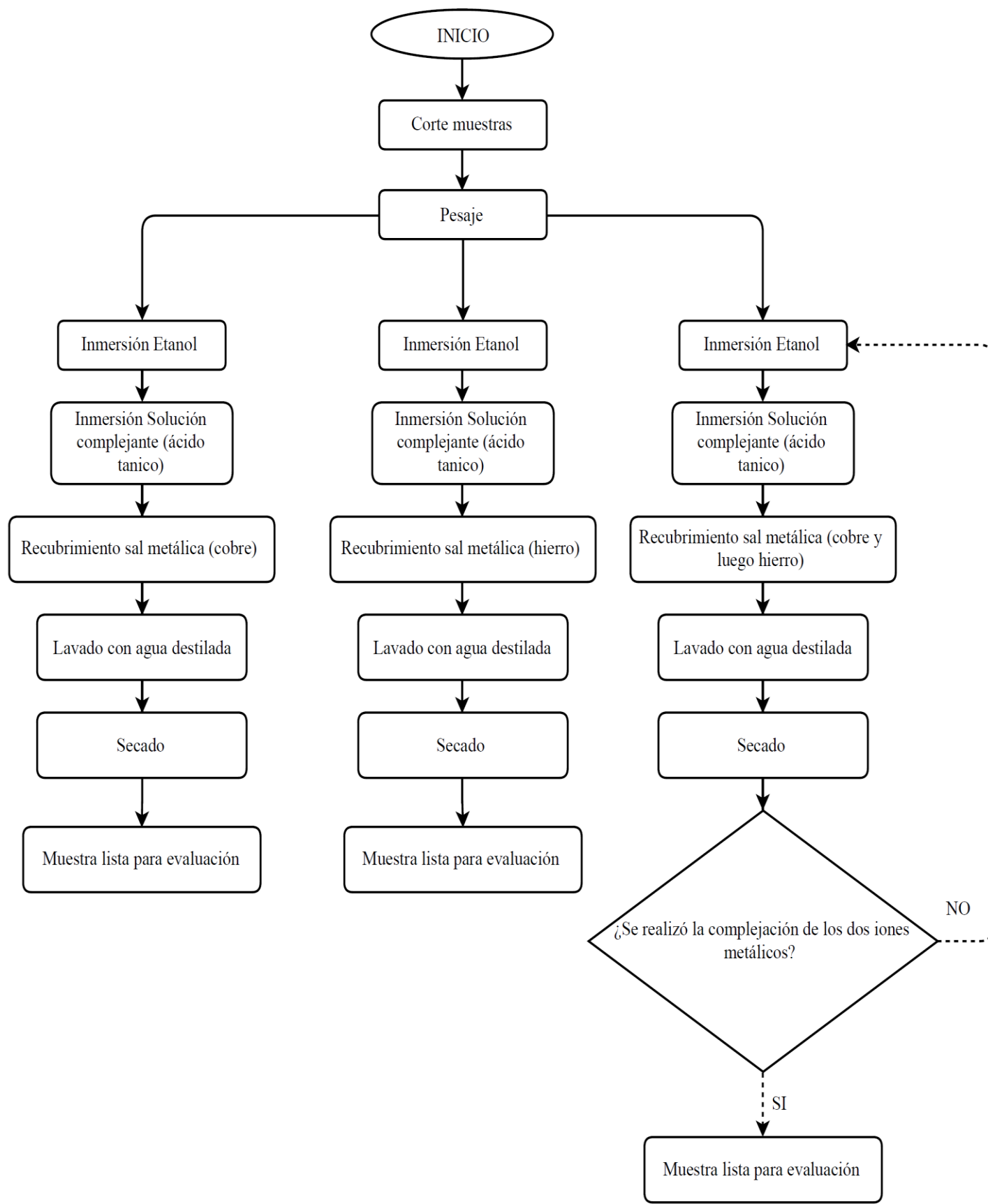


Figura 13. Diagrama de flujo proceso de modificación membrana polietileno

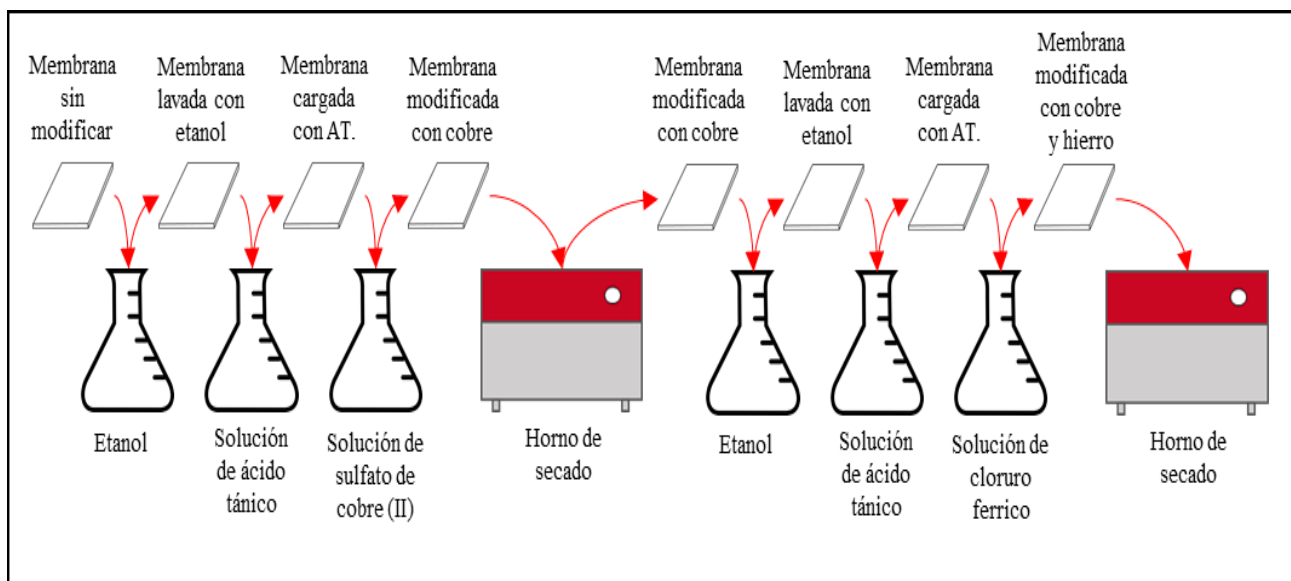


Figura 14. Representación gráfica del proceso de recubrimiento

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD

La medición del ángulo de contacto de la membrana modificada y sin modificar para el agua y el aceite (bajo agua) fue realizada siguiendo los lineamientos propuestos por Spreckelsen, 2015 de la Universidad de Durham, en donde se plantea un método práctico y útil para la medición del ángulo de contacto usando la cámara de un teléfono móvil y un lente amplificador genérico. El programa usado para la medición del ángulo fue ImageJ de los Institutos Nacionales de la Salud (NIH) (E.U.A).

3.5 EVALUACIÓN DE LA SEPARACIÓN DE EMULSIONES DE ACEITE EN AGUA

Las emulsiones de aceite en agua fueron preparadas de la siguiente manera: se preparó una dilución de nonilfenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno (10 mg/mL). Se agregaron a un vaso de precipitado de 495 mL de agua destilada, 5 mL de aceite industrial Meropa[®] 220 y 10 mL de solución de nonilfenol. Se procedió a la homogenización de la emulsión con el dispersador industrial Ultra-Turrax[®] teniendo una velocidad de 8000 min⁻¹ (rpm). La emulsión se dejó almacenada durante 60 días para confirmar su estabilidad. Para la prueba de separación se usó un matraz de kitasato conectado a una bomba de vacío Rocker 600. En el matraz se puso un flanche de PVC en el cual la membrana va montada y encima de este una tubería de policarbonato de 17 cm. En el anexo 1 se muestra una fotografía del montaje de evaluación de la separación. Para hacer un cálculo cuantitativo de la remoción de aceite, se realizaron pruebas de Carbono Orgánico Total (COT) (con un laboratorio externo) a las muestras antes de la filtración y después de esta.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MEMBRANA MODIFICADA

El ácido tánico es un tipo de polifenol soluble en agua que contiene una gran cantidad de grupos funcionales *galloy*. Tres grupos funcionales *galloy* del ácido tánico pueden reaccionar con cada ion Fe(III) para formar un complejo octaédrico estable, para de esta manera permitir a cada molécula de ácido tánico reaccionar con diferentes iones de Fe(III) formando así una capa ultradelgada de metal-polifenol (Song et al., 2017), de la misma manera los iones de cobre también pueden formar complejos con el ácido tánico (Kraal, Jansen, Nierop, & Verstraten, 2006), permitiendo de esta manera el recubrimiento de una capa ultradelgada de complejo cobre-ácido tánico. En las figuras 15 y 16 se muestran las posibles estructuras teóricas de los complejos mencionados anteriormente.

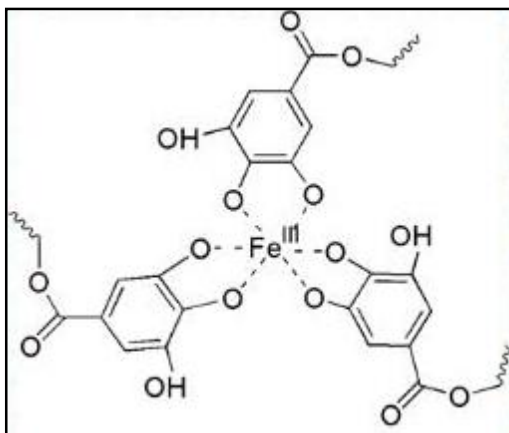


Figura 15. Estructura complejo Fe(III) - ácido tánico (Song et al., 2017)

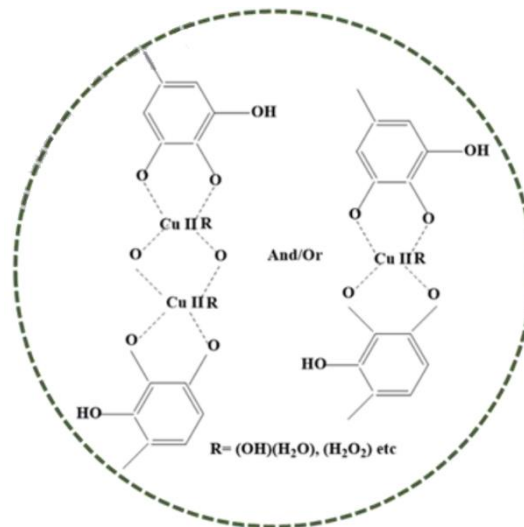


Figura 16. Estructura complejo Cu(II) - ácido tánico (T. Chakrabarty et al., 2017)

La formación de estos complejos se hace evidente conforme se procede en el tratamiento de la membrana. La formación del complejo de cobre y ácido tánico es la primera en presentarse, el reflejo de este es la aparición de un color amarillo pálido en la superficie de la membrana. Este color es bastante leve debido a que la capa formada por el complejo de cobre y ácido tánico es de apenas unos nanómetros (T. Chakrabarty et al., 2017). En la figura 17 se ilustra el registro fotográfico de una membrana antes del tratamiento y luego de este. además de esto, el peso promedio ganado (se modificaron 4 membranas) fue de 0.34%. Los datos de peso se consolidan en la tabla 8.

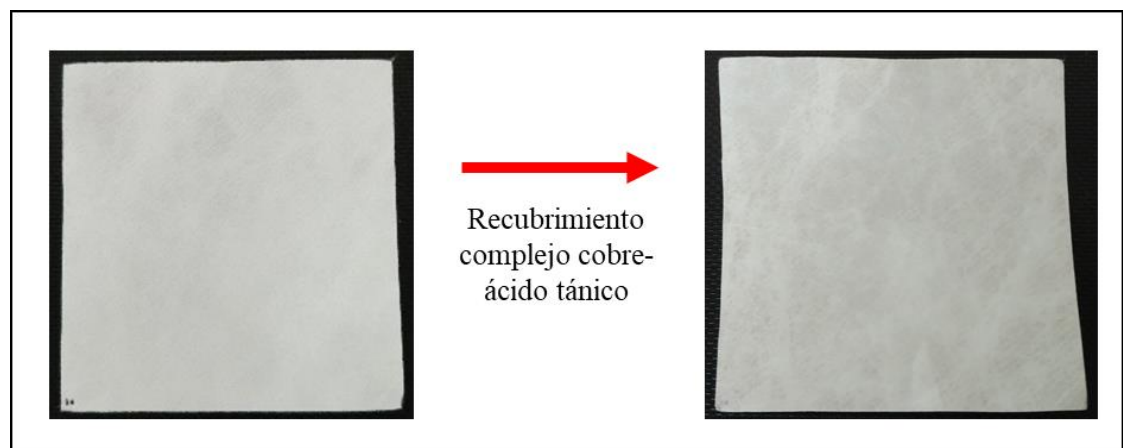


Figura 17. Registro fotográfico recubrimiento complejo cobre – ácido tánico (muestra 2)

Como ejercicio comparativo, se realizó el recubrimiento de solo el ion Fe^{III} con ácido tánico siguiendo la metodología descrita. La membrana resulta evidentemente modificada

mostrando una coloración azul, tal como describieron Song et al., 2017 en su experimentación. La intensidad del color es baja debido a que el recubrimiento es de apenas unos nanómetros de espesor (Song et al., 2017). Los datos de ganancia de peso de esta membrana se muestran en la tabla 8. En la figura 18 se muestra el registro fotográfico de la membrana.

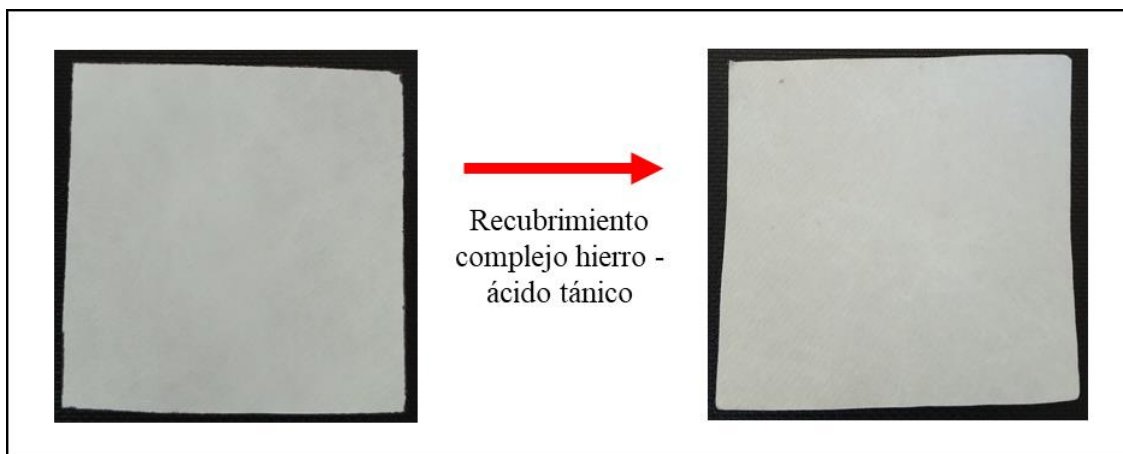


Figura 18. Registro fotográfico recubrimiento complejo hierro – ácido tánico

Prosiguiendo el proceso de recubrimiento, se identifica la formación del complejo entre el hierro y el ácido tánico con una coloración azulada. Comparado con el tratamiento hecho solamente con hierro, la membrana modificada con cobre y hierro presenta un color más fuerte. La ganancia de peso promedio fue de 0.75%, lo que representa un factor de ganancia de peso 2.58 veces más alto que el obtenido solamente con el tratamiento con el ion de Fe(III). El registro fotográfico de este recubrimiento se presenta seguidamente (figura 19).

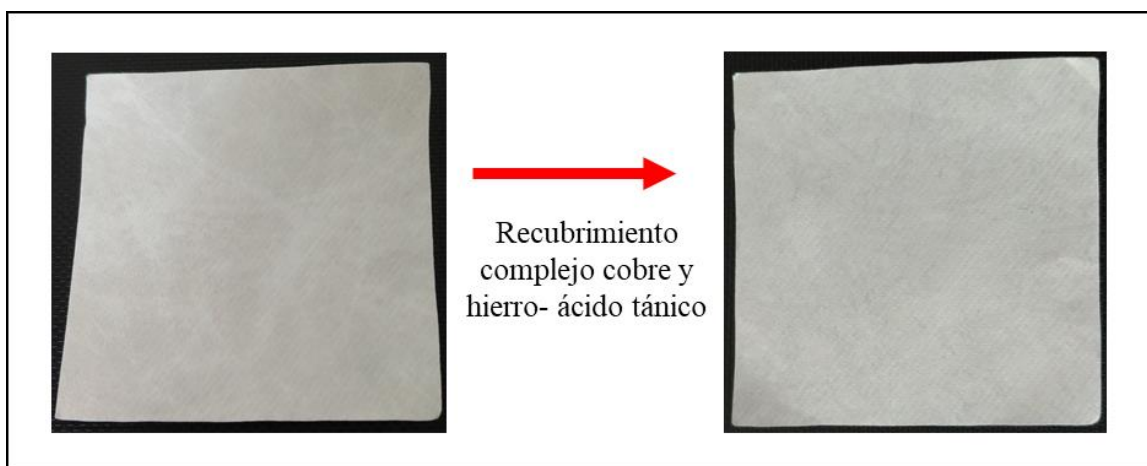


Figura 19. Registro fotográfico recubrimiento complejo hierro y cobre – ácido tánico (muestra 3)

Tabla 8. Cambio en el peso de la membrana luego de los procesos de recubrimiento

Muestra	Peso sin tratamiento	Peso con complejo cobre – ácido tánico	Ganancia porcentual de peso	Peso con complejo cobre y hierro – ácido tánico	Ganancia porcentual de peso
1	0.1461 gr	0.1468 gr	0.48	0.1484 gr	1.57
2	0.1579 gr	0.1586 gr	0.44	0.1588 gr	0.57
3	0.1395 gr	0.1398 gr	0.22	0.1400 gr	0.36
4	0.1358 gr	0.1361 gr	0.22	0.1365 gr	0.52
		Promedio	0.34	Promedio	0.75

Tabla 9. Cambio en el peso de la membrana comparativa luego del proceso de recubrimiento

Muestra	Peso sin tratamiento	Peso con complejo hierro – ácido tánico	Ganancia porcentual de peso
5	0.1388	0.1392	0.29

4.2 HUMECTABILIDAD Y PERMEABILIDAD DEL AGUA

Para la determinación del cambio en la humectabilidad del agua se tomó en cuenta la medición del ángulo de contacto. Se usó el procedimiento descrito por Spreckelsen, 2015 de la Universidad de Durham, el cual consistió en poner la membrana en una superficie plana y cuidadosamente enfocar el objetivo de la cámara del teléfono celular (con un lente amplificador) para tomar una imagen (en blanco y negro) de la forma de la gota en el sustrato y su evolución con respecto al tiempo. El tamaño de gota que se manejo fue de aproximadamente 5 microlitros (μl) esto con el fin de minimizar las perturbaciones tenidas por la fuerza de gravedad. Luego de tomadas las imágenes se pasaron a un computador y se procesaron con el programa ImageJ, usando el plugin de ángulo de contacto en modo de medición manual.

El cambio de humectabilidad se hace evidente. La membrana sin tratar presenta un comportamiento hidrofílico, teniendo un ángulo de contacto promedio de 63° . La gota de agua no tuvo la habilidad de permear la membrana luego de 5 minutos.

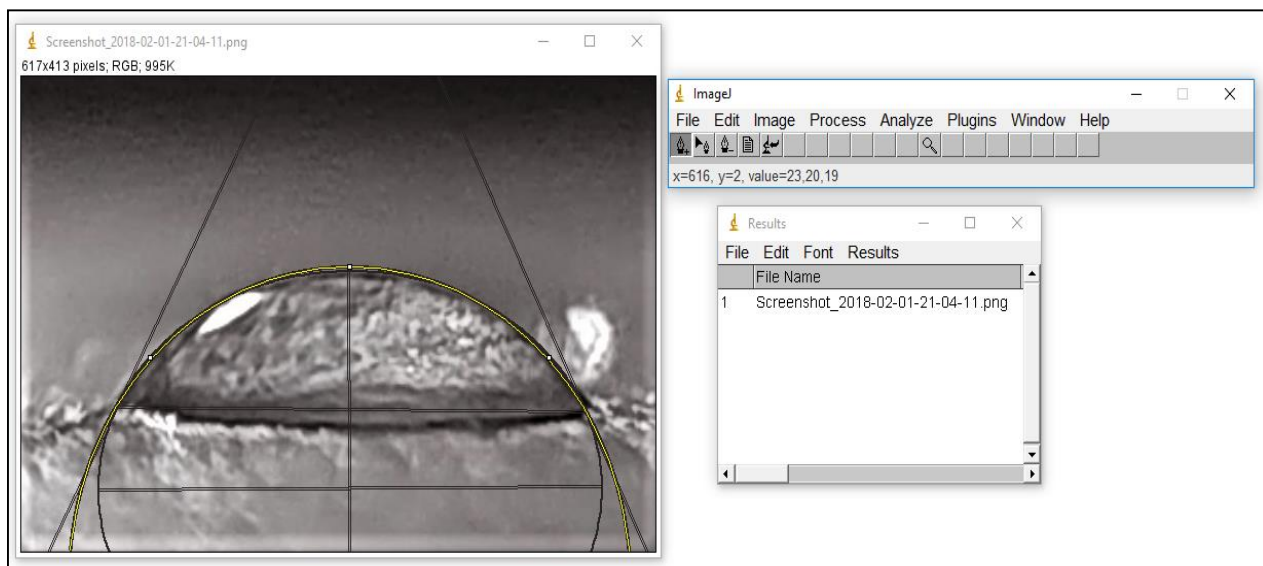


Figura 20. Proceso de medición del ángulo de contacto usando el programa ImageJ

La medición del ángulo de contacto para la membrana tratada se realizó luego de la modificación respectiva con los complejos de hierro y cobre con ácido tánico. Es de anotar que la medición del ángulo de contacto se realizó a los 10 segundos en el trabajo de Song et al., 2017, pero debido a la alta permeabilidad de la membrana modificada presentada en el trabajo actual, la medición del ángulo de contacto en ese intervalo de tiempo se hizo impráctica (a los 10 segundos la gota ya había permeado la membrana). Debido a esto, se decidió tomar un intervalo de tiempo más corto, concretamente 7 segundos.

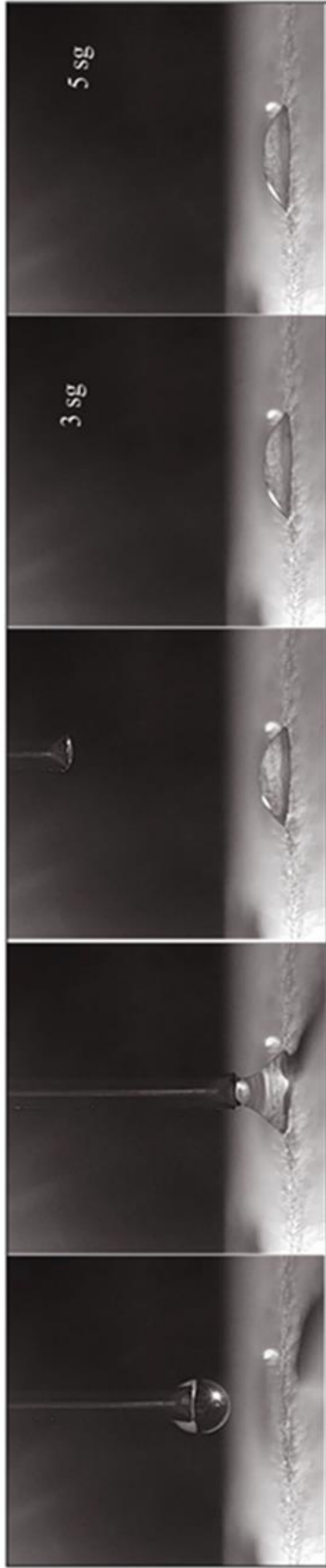


Figura 21. Comportamiento de la humectabilidad del agua de la membrana sin tratamiento

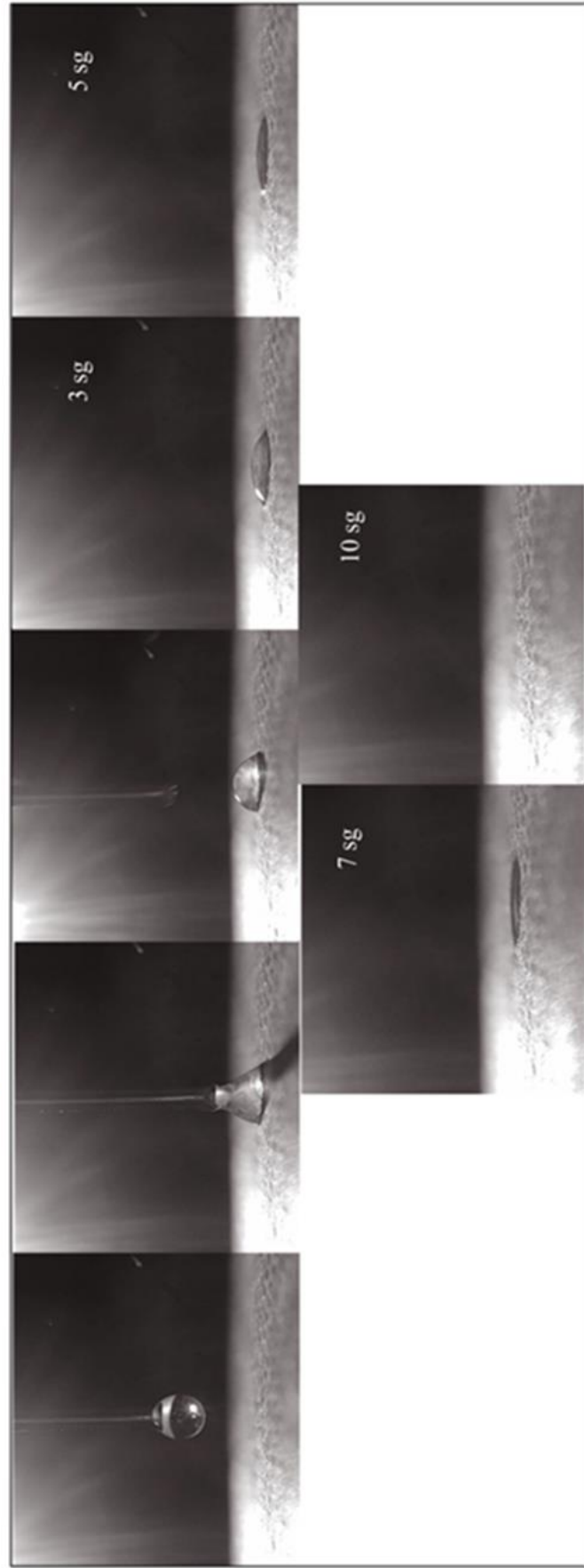


Figura 22. Comportamiento de la humectabilidad del agua de la membrana tratada con complejos de cobre y hierro con ácido tánico

Como se puede observar, el cambio en la humectabilidad es drástico. El ángulo de contacto mostrado en la membrana modificada por la gota de agua a los 7 segundos fue de 0.8° , lo cual corresponde a un comportamiento superhidrofílico.

El comportamiento de la permeabilidad del agua para la membrana sin modificar fue evaluado usando un montaje similar al propuesto para la evaluación de las emulsiones de aceite en agua. Se dejó una columna de agua destilada de 16.5 cm lo cual representaba 100 mL de agua destilada, la prueba se realizó usando solamente la fuerza de gravedad. El comportamiento de la membrana sin modificar fue el esperado, teniendo un flujo de agua de $11.8411 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$, lo cual se explica debido a el comportamiento hidrofílico que tiene la membrana. Por el contrario, la membrana modificada con los complejos de hierro y cobre con ácido tánico presentó un flujo de agua de $284.1864 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$, lo cual representa una mejora del flujo de agua por un factor de 24. Esto se explica debido al cambio en la humectabilidad de la membrana modificada, permitiendo de esta manera el flujo del agua de una manera más eficiente.

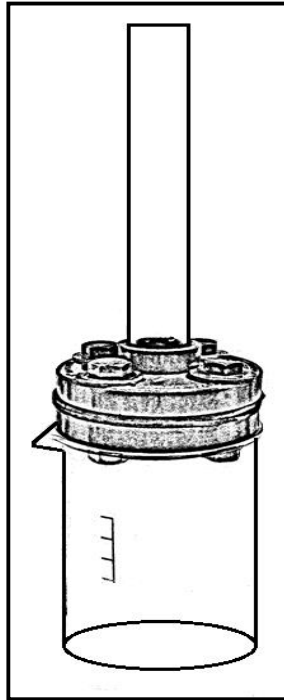


Figura 23. Representación gráfica del montaje utilizado para evaluar la permeabilidad del agua.

4.3 OLEOFOBIA BAJO EL AGUA

Una superficie superhidrofílica concede a una membrana una habilidad notable de superoleofobia en un ambiente acuoso, debido a que una capa de agua fijada en la estructura de la membrana a una escala micro/nanométrica forma la interfase agua/aceite/sólida característica del estado “Cassie-Baxter” (B. Wang, Liang, Guo, & Liu, 2015). Esta propiedad es fundamental para la separación de sustancias no polares del agua, debido a que

es esta interacción entre las tensiones interfaciales la que permite que los fluidos de naturaleza polar pasen por la membrana y los de naturaleza no polar no se adhieran a esta. Para la evaluación de esta propiedad en la membrana modificada se tomó como modelo de líquido no polar el cloroformo, debido a que su densidad es mayor que la del agua y facilita de esta manera la medición del ángulo de contacto entre las fases. El ángulo de contacto del cloroformo con la membrana en ambiente acuoso tuvo un promedio de 137° . A pesar de que la membrana mostró un comportamiento superhidrofílico en el aire, el comportamiento debajo del agua llega hasta oleofóbico (no superoleofóbico). Esto puede deberse a varios factores: 1. las interacciones entre el material y el revestimiento de complejos de hierro y cobre con ácido tánico realizado (se usó un material diferente como sustrato), 2. a la baja permeabilidad presentada por la membrana o 3. a que el recubrimiento realizado no fue lo suficientemente robusto para otorgar la propiedad de superoleofobia a la membrana.



Figura 24. Detalle oleofobia membrana modificada (gota de cloroformo en medio acuoso) ángulo de contacto aprox. 137° .

4.4 Desempeño en la separación de emulsiones de aceite en agua

Debido a las propiedades superhidrofílicas y oleofóbicas de la membrana modificada, esta tiene la habilidad para separar emulsiones de aceite en agua. Para la evaluación del desempeño de esta separación, se preparó una emulsión de aceite industrial (Meropa[®] 220) estabilizada con surfactante (nonilfenol etoxilado) en agua destilada siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El montaje experimental en el que se realizó la evaluación se muestra en la figura 25 (bomba de vacío, matraz kitasato, flanche de PVC con membrana). Para la prueba se definió disponer de las 4 membranas, esto con el objetivo de evitar la presión de intrusión (Lo, Yang, Chang, Hung, & Chen, 2017) que se dio en experimentaciones anteriores con un número más reducido de membranas. La presión negativa que se manejó fue de 20 kPa teniendo un tiempo de prueba de 30 minutos.



Figura 25. Montaje experimental evaluación separación emulsiones de aceite en agua

El flujo presentado por la membrana fue de $217.0877 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, siendo bastante más bajo del reportado por (Song et al., 2017), esto puede deberse a que la membrana no fue superoleofóbica y a los efectos en la porosidad de la membrana trabajada. También hay que tener en cuenta que distintos tipos de emulsión y surfactantes pueden presentar comportamientos de mejor o peor rendimiento en la separación. Luego de pasar por la membrana, el agua emulsionada pasó de tener un color blanco intenso a estar casi transparente. En la figura 26 se indica la muestra antes y después del paso por la membrana



Figura 26. Muestra de agua después y antes de la separación.

Para la cuantificación de la separación se realizaron pruebas de Carbono Orgánico Total a las muestras antes de la separación y luego de esta. Tomando como referencia el Carbono Orgánico Total de la muestra sin filtrar, se tiene una eficiencia de separación del 59%. Los análisis se contrataron a un laboratorio externo (el documento con los resultados se presenta en el anexo 1).

ESCALAMIENTO

Tomando en cuenta el conocimiento adquirido en el desarrollo del proyecto de grado actual y las recomendaciones mencionadas anteriormente, en acuerdo con Quinsa s.a se desarrolló una metodología basada en los trabajos realizados por Vidiella del Blanco, Fischer, & Cabane, Yong et al., C. F. Wang, Huang, & Chen y Fu, Ansari, Zhou, & Berglund. El enfoque principal del desarrollo se fundamentó en la utilización de secciones transversales de madera, aprovechando la porosidad intrínseca de esta y su naturaleza hidrofílica (Vidiella del Blanco et al., 2017). Tomando esto como punto inicial, se ideó una metodología para mejorar las características existentes de las secciones transversales de madera, con el objetivo de observar un comportamiento superoleofóbico bajo el agua y mejorar las características hidrofílicas. Debido al interés comercial derivado de este desarrollo, los detalles puntuales del procedimiento no se precisan de una forma extendida, no obstante, es menester rescatar que el procedimiento estuvo fuertemente influenciado por el trabajo desarrollado por C. F. Wang et al., 2015. Para mostrar la metodología realizada se tomaron secciones transversales de cedro y se les realizó el tratamiento de superficie según la metodología desarrollada. A continuación se muestran los modelos sin tratamiento y con tratamiento (figura 33) y también el comportamiento deseado para las secciones transversales tratadas (figura 34):

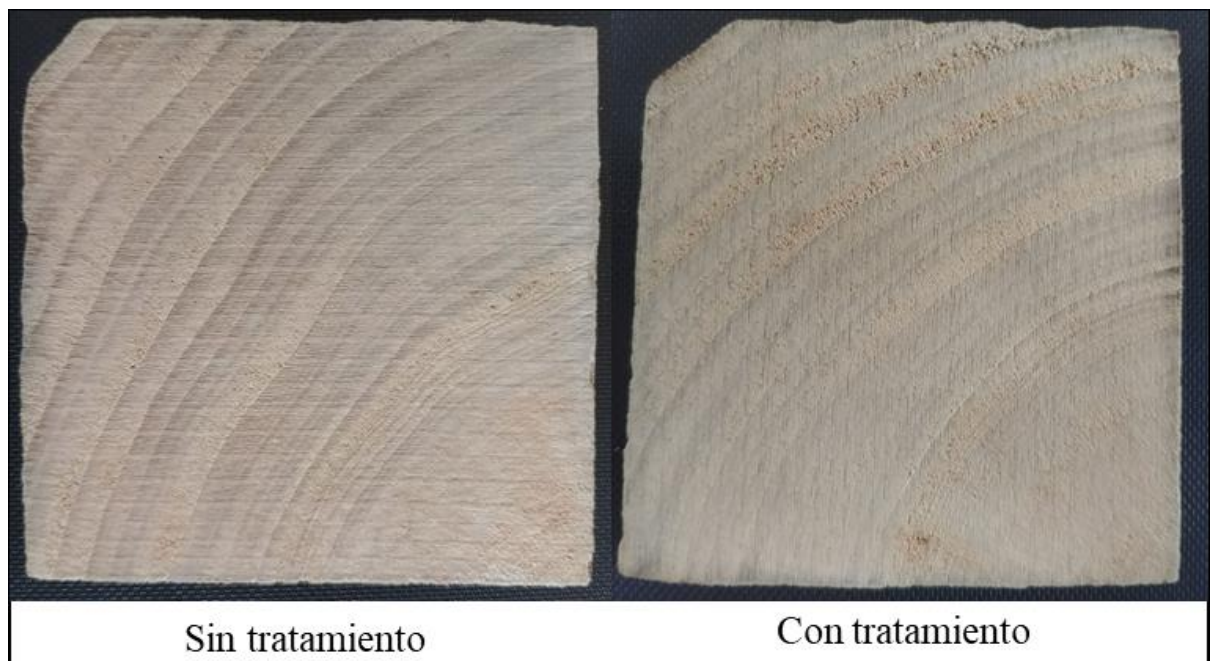


Figura 27. Secciones transversales de cedro sin y con tratamiento

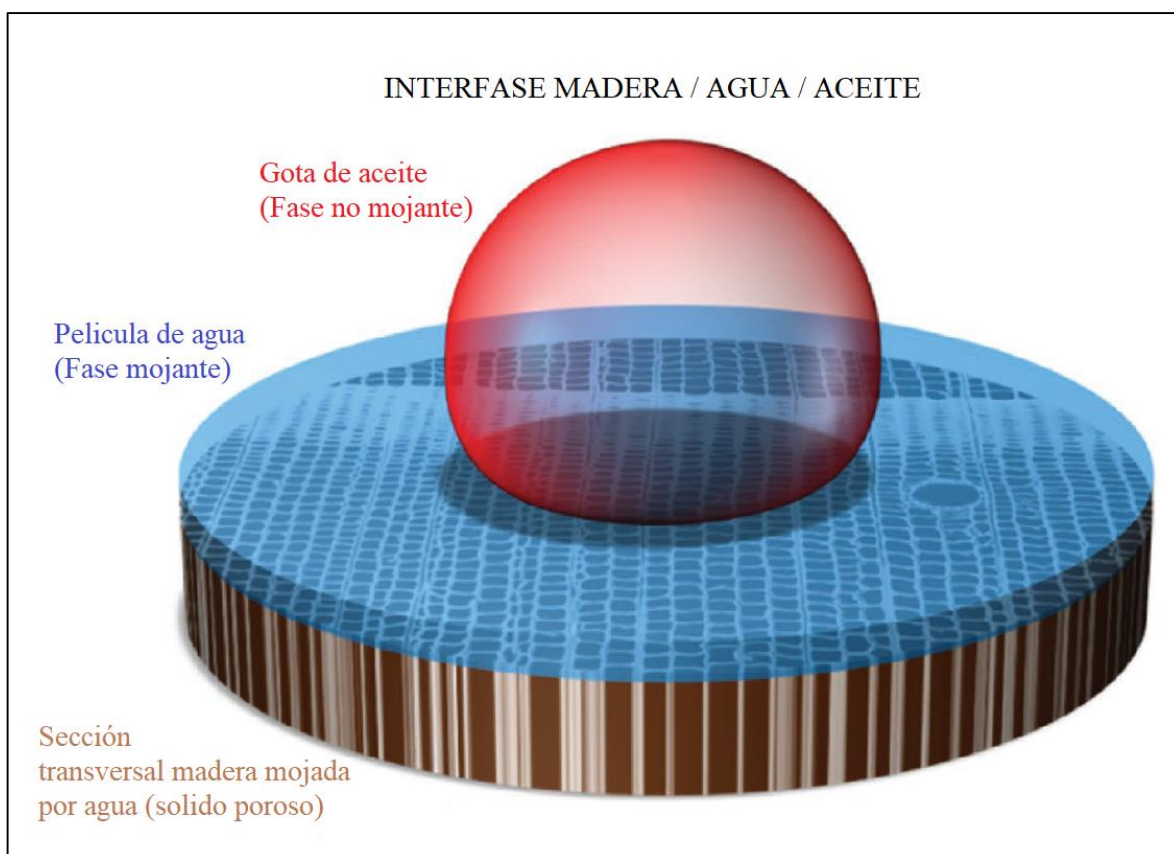


Figura 28. Esquema de la interfase madera/agua/aceite.

Para evaluar la eficacia del tratamiento se recurrió a la medición del ángulo de contacto teniendo como líquido no polar el cloroformo. A continuación se muestra una imagen confirmando el comportamiento superoleofóbico (ángulo de contacto aproximado de 163°) formado con una gota de cloroformo bajo el agua de la sección de madera transversal tratada (figura 35).



Figura 29. Gota de cloroformo sobre sección de cedro tratada (ángulo de contacto aprox 163°)

Además de mostrar un gran ángulo de contacto, el cloroformo presentó baja adherencia a la superficie, rodando de esta con ángulos de inclinación menores a 10° . Todo esto constata el comportamiento superoleofóbico de la superficie de cedro luego de realizado el tratamiento.

Para evaluar el desempeño en la separación de aceite y agua de las secciones de cedro tratadas, se usó el mismo esquema plasmado en la figura 23. Como líquido no polar se usó crudo del campo Tenay (valle superior del Magdalena) con una gravedad API de 37°. Para el procedimiento de separación, se tomaron 50 mL de crudo y se mezclaron con 50 mL de agua destilada. Este proceso se muestra en la figura 36.

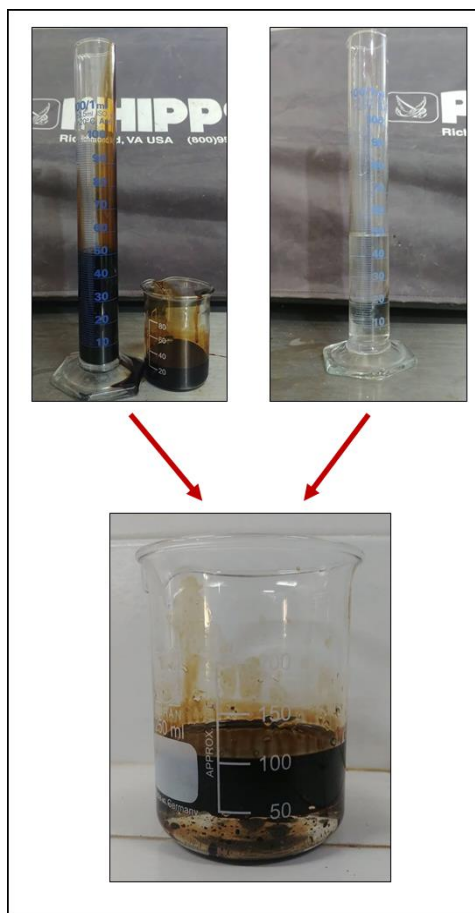


Figura 30. Preparación mezcla de agua y crudo

La sección de cedro se humectó con agua antes de su instalación en el flanche según el esquema de la figura 23. Seguidamente, se tomaron los 100mL de mezcla y se vertieron en el esquema de separación, permitiendo el flujo usando únicamente la acción de la gravedad. Se tomó el tiempo de separación desde que pasó la primera gota de agua hasta que no se observó más flujo de esta. En la figura 37 se muestra el registro fotográfico del proceso de separación y en la figura 38 el líquido filtrado a través de la sección transversal de cedro.

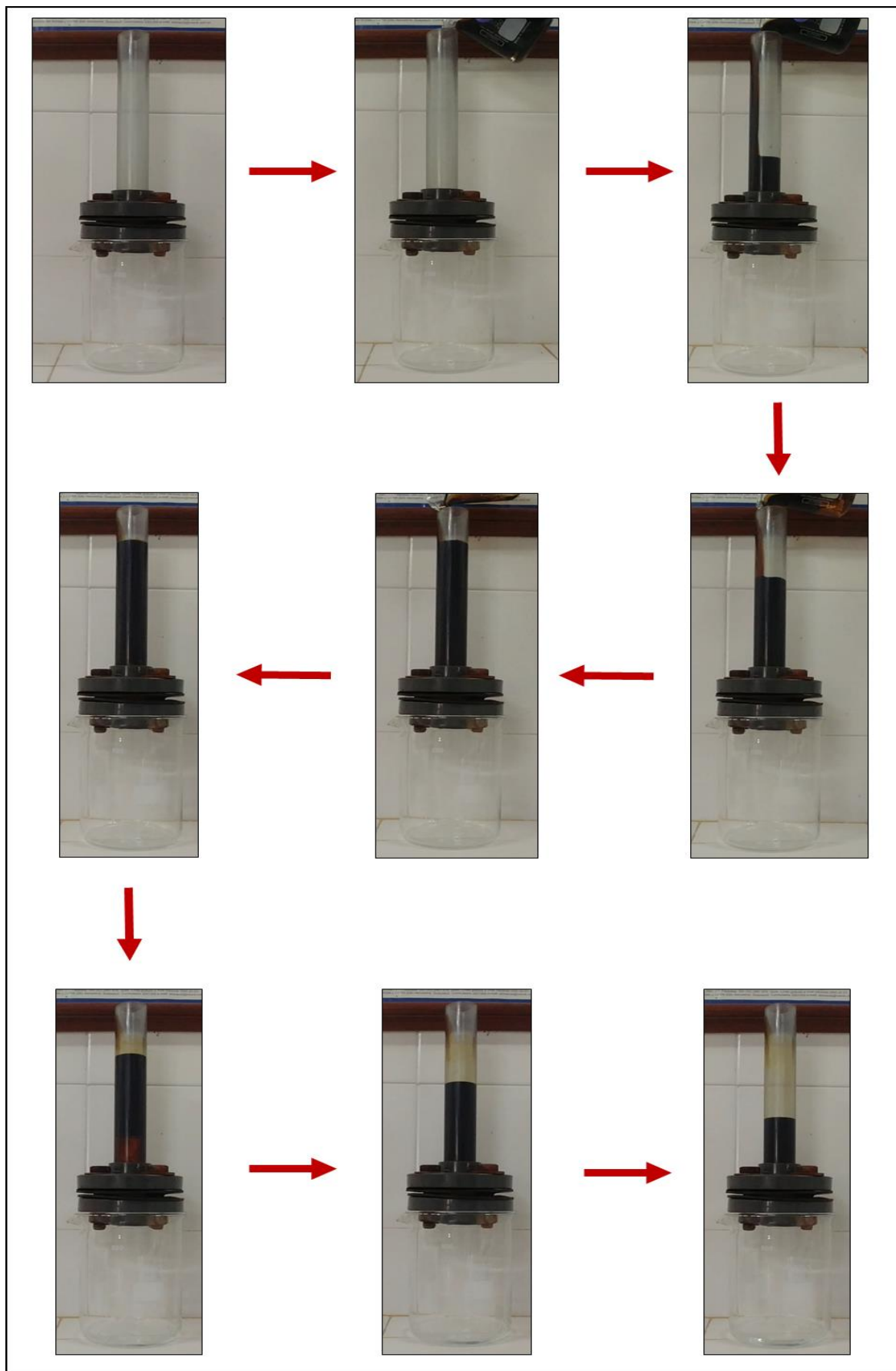


Figura 31. Registro fotográfico proceso de separación.



Figura 32. Registro fotográfico líquido filtrado.

La sección transversal de cedro mostró un flujo de $547.3680 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$. Para tener un valor cuantitativo de la eficiencia de separación, se recurrió a la realización de 2 pruebas de COT tomando una muestra antes del proceso de separación y después de esta. Las pruebas se realizaron en un laboratorio externo, en el anexo 2 se muestran los valores obtenidos. El porcentaje de separación fue del 99.25%. Estos resultados son prometedores pues brindan una solución sustentable, biodegradable y de bajo costo a la separación de mezclas agua/aceite.

CONCLUSIONES

- Se evaluó el desempeño de la membrana con respecto a la permeabilidad del agua presentando un flujo de $284.18 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$ (solo con la acción de la gravedad) y en la separación de emulsiones de aceite en agua, teniendo un flujo de $217.08 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ y una eficiencia del 59%
- Se realizó una revisión del estado del arte en lo concerniente al desarrollo de membranas con características super humectantes para la separación de emulsiones de aceite en agua.
- Se realizó la experimentación correspondiente para la modificación de la membrana de polietileno otorgándole a estas propiedades superhidrofílicas/oleofóbicas expresadas en ángulo de contacto de 0.8° en el aire y oleofóbicas mostrando un ángulo de contacto para el cloroformo en medio acuoso de 137° .
- Se analizó la factibilidad y el posible escalamiento de un medio filtrante con modificaciones de superficie para el tratamiento de aguas residuales aceitosas.

RECOMENDACIONES

- Se debe trabajar más en la mejora de las características humectantes de la membrana hasta su desarrollo en un comportamiento superoleofóbico, esto mejoraría el desempeño en la separación de mezclas y/o emulsiones agua/aceite.
- Considerar medios filtrantes que no tengan problemas con su disposición final si se da el caso, tener en cuenta opciones con características biodegradables y de bajo impacto ambiental.
- Analizar la factibilidad de tratamiento superficial con otros compuestos naturales como el ácido fítico, dopamina, ácido gálico, entre otros; y sus complejos con sales metálicas.
- Realizar la evaluación de la separación de aceite/agua usando más especies orgánicas, tales como otros aceites industriales, diésel, gasolina, crudo, entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abdallah, W., Buckley, J. S., Carnegie Kuala Lumpur, A., John Edwards Bernd Herold Muscat, M., Edmund Fordham Cambridge, O., Arne Graue, E., ... Kennedy, R. (2007). Fundamentals of Wettability. *Oilfield Review*. Retrieved from https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors07/sum07/p44_61.pdf
- Bailey, P. A. (1977). TREATMENT OF WASTE EMULSIFIED OILS BY ULTRAFILTRATION. *Filtration & Separation*.
- Belkacem, M., Hadjiev, D., & Aurelle, Y. (1995). A model for calculating the steady state flux of organic ultrafiltration membranes for the case of cutting oil emulsions. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56(2), 27–32. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02848-5](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02848-5)
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A. B., Grieves, R. B., & Harris, L. R. (1979). Ultrafiltration Characteristics of Oil-Detergent-Water Systems: Membrane Fouling Mechanisms. *Separation Science and Technology*, 14(6), 529–549. <https://doi.org/10.1080/01496397908068474>
- Bracco, G., & Holst, B. (2013). *Surface science techniques*. Springer.
- Cao, Y., Liu, N., Zhang, W., Feng, L., & Wei, Y. (2016). One-Step Coating toward Multifunctional Applications: Oil/Water Mixtures and Emulsions Separation and Contaminants Adsorption. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(5), 3333–3339. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11226>
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 427–437. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.08.007>
- Chakrabarty, T., Pérez-Manríquez, L., Neelakanda, P., & Peinemann, K.-V. (2017). Bioinspired tannic acid-copper complexes as selective coating for nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 184, 188–194. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.04.043>
- Chaudhary, J. P., Vadodariya, N., Nataraj, S. K., & Meena, R. (2015). Chitosan-Based Aerogel Membrane for Robust Oil-in-Water Emulsion Separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(44), 24957–24962. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08705>
- Chen, P. C., & Xu, Z. K. (2013). Mineral-coated polymer membranes with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity for effective oil/water separation. *Scientific Reports*, 3, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep02776>
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Technomic Pub. Co.

- Retrieved from <https://www.crcpress.com/Ultrafiltration-and-Microfiltration-Handbook/Cheryan/p/book/9781566765985>
- Choong, L. T. S., Lin, Y. M., & Rutledge, G. C. (2015). Separation of oil-in-water emulsions using electrospun fiber membranes and modeling of the fouling mechanism. *Journal of Membrane Science*, *486*, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.027>
- Chu, Z., Feng, Y., & Seeger, S. (2015). Oil/water separation with selective superantiwetting/superwetting surface materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, *54*(8), 2328–2338. <https://doi.org/10.1002/anie.201405785>
- Clbdel-Clal, L. K., Eggour, M., Fahim, M. F., Dekker, M., New, I., & Basel, Y. (2003). *PETROLEUM AND GAS FIELD PROCESSING*. Marcel Dekker, Inc. Retrieved from <http://www.dekker.com>
- Coca-Prados, J., & Gutiérrez-Cervelló, G. (2010). *Water Purification and Management NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*.
- De Coninck, J., Dunlop, F., & Huillet, T. (2011). Metastable wetting. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, *2011*(06), P06013. <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2011/06/P06013>
- Dreyer, D. R., Miller, D. J., Freeman, B. D., Paul, D. R., & Bielawski, C. W. (2013). Perspectives on poly(dopamine). *Chemical Science*, *4*(10), 3796. <https://doi.org/10.1039/c3sc51501j>
- Drioli, E., & Romano, M. (2001). Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth. <https://doi.org/10.1021/IE0006209>
- Duong, P. H. H., & Chung, T. S. (2014). Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil-water. *Journal of Membrane Science*, *452*, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.030>
- El-Fouly, M. Z., El-Awamry, Z., Shahin, A. A. M., El-Bialy, H. A., Naeem, E., & El-Saeed, G. E. (2012). Gallic acid formation from gallotannins-rich agricultural wastes using *Aspergillus niger* AUMC 4301 or its tannase enzyme. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, *45*(2), 489–496. Retrieved from <http://www.esnsa-eg.com/download/researchFiles/54.pdf>
- Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., & Drevet, B. (1999). *Wettability at high temperatures*. Pergamon.
- Fang, J., Qin, G., Wei, W., Zhao, X., & Jiang, L. (2013). Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. *Desalination*, *311*, 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.008>
- Fu, Q., Ansari, F., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2018). Wood Nanotechnology for Strong, Mesoporous, and Hydrophobic Biocomposites for Selective Separation of Oil/Water Mixtures. *ACS Nano*, *acsnano.8b00005*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00005>

- Guo, J., Ping, Y., Ejima, H., Alt, K., Meissner, M., Richardson, J. J., ... Caruso, F. (2014). Engineering Multifunctional Capsules through the Assembly of Metal-Phenolic Networks. *Angewandte Chemie*, 126(22), 5652–5657. <https://doi.org/10.1002/ange.201311136>
- Hegde, C., Isloor, A. M., Padaki, M., Wanichapichart, P., & Liangdeng, Y. (2011). Synthesis and desalination performance of Ar⁺-N⁺ irradiated polysulfone based new NF membrane. *Desalination*, 265(1–3), 153–158. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.07.046>
- Hlavacek, M. (1995). Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 102, 1–7. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00192-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00192-2)
- Holten-Andersen, N., Harrington, M. J., Birkedal, H., Lee, B. P., Messersmith, P. B., Lee, K. Y. C., & Waite, J. H. (2011). pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(7), 2651–5. <https://doi.org/10.1073/pnas.1015862108>
- Hu, B., & Scott, K. (2007). Influence of membrane material and corrugation and process conditions on emulsion microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 294(1–2), 30–39. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.02.002>
- Hua, F. L., Tsang, Y. F., Wang, Y. J., Chan, S. Y., Chua, H., & Sin, S. N. (2007). Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 128(2–3), 169–175. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2006.10.017>
- Jamshidi Gohari, R., Korminouri, F., Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Chowdhury, M. N. K., ... Jamshidi Gohari, M. S. (2015). A novel super-hydrophilic PSf/HAO nanocomposite ultrafiltration membrane for efficient separation of oil/water emulsion. *Separation and Purification Technology*, 150, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.031>
- Jönsson, C., & Jönsson, A.-S. (1995). The influence of degreasing agents used at car washes on the performance of ultrafiltration membranes. *Desalination*, 100(1–3), 115–123. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(96\)00013-6](https://doi.org/10.1016/0011-9164(96)00013-6)
- Karamać, M. (2009). Chelation of Cu(II), Zn(II), and Fe(II) by Tannin Constituents of Selected Edible Nuts. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(12), 5485–5497. <https://doi.org/10.3390/ijms10125485>
- Karapanagiotis, I., Manoudis, P. N., Zurba, A., & Lampakis, D. (2014). From Hydrophobic to Superhydrophobic and Superhydrophilic Siloxanes by Thermal Treatment. *Langmuir*, 30(44), 13235–13243. <https://doi.org/10.1021/la503583c>
- Kaufmann, T. G., & Leonard, E. F. (1968). B 173 181, 200, 1968.
- Kim, B.-S., & Harriott, P. (1987). Critical entry pressure for liquids in hydrophobic

- membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90002-6)
- Kim, H. J., Kim, D. G., Yoon, H., Choi, Y. S., Yoon, J., & Lee, J. C. (2015). Polyphenol/Fe^{III} Complex Coated Membranes Having Multifunctional Properties Prepared by a One-Step Fast Assembly. *Advanced Materials Interfaces*, 2(14). <https://doi.org/10.1002/admi.201500298>
- Koltuniewicz, A. B., Field, R. W., & Arnot, T. C. (1995). Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*, 102, 193–207. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00320-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00320-X)
- Koros, & W.J. (1995). Membranes: Learning a lesson from nature. *Chemical Engineering Progress*, 91(10). Retrieved from <https://www.osti.gov/scitech/biblio/131711>
- Kota, A. K., Kwon, G., Choi, W., Mabry, J. M., & Tuteja, A. (2012). Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation. *Nature Communications*, 3, 1025–1028. <https://doi.org/10.1038/ncomms2027>
- Kraal, P., Jansen, B., Nierop, K. G. J., & Verstraten, J. M. (2006). Copper complexation by tannic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 65(11), 2193–2198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.058>
- KRÜSS GmbH. (n.d.). Surface free energy. Retrieved January 18, 2018, from <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/surface-free-energy/>
- Lettinga, G., & Hulshoff Pol, L. W. (1991). *New Developments in Industrial Wastewater Treatment*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3272-5>
- Liu, N., Lin, X., Zhang, W., Cao, Y., Chen, Y., Feng, L., & Wei, Y. (2015). A pure inorganic ZnO-Co₃O₄ overlapped membrane for efficient oil/water emulsions separation. *Scientific Reports*, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep09688>
- Lo, Y.-H., Yang, C.-Y., Chang, H.-K., Hung, W.-C., & Chen, P.-Y. (2017). Bioinspired Diatomite Membrane with Selective Superwettability for Oil/Water Separation. *Scientific Reports*, 7(1), 1426. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01642-2>
- Mahdi, S. M., & Sköld, R. O. (1991). Experimental study of membrane filtration for the recycling of synthetic waterbased metalworking fluids. *Tribology International*, 24(6), 389–395. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(91\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0301-679X(91)90010-7)
- Marmur, A. (2003). Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/LA0344682>
- Maybury, J. P., Mannweiler, K., Titchener-Hooker, N. J., Hoare, M., & Dunnill, P. (1998). The performance of a scaled down industrial disc stack centrifuge with a reduced feed material requirement. *Bioprocess Engineering*, 18(3), 191. <https://doi.org/10.1007/s004490050430>

- Mbeychok. (2007). API_Separator.png (385×420). Retrieved January 16, 2018, from https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9c/API_Separator.png
- McCabe, Warren L, Smith, J., Harriot, P. (1993). Unit operations of chemical engineering. *Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(57\)85034-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(57)85034-9)
- McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., Rowe, B. W., Miller, D. J., Chun, B. J., ... Freeman, B. D. (2010). Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. *Polymer*, *51*(15), 3472–3485. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.008>
- MIT, N.-N. F. D. R. G. (n.d.). Role of roughness as an amplifier. Retrieved January 19, 2018, from <http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/rough.html>
- Moghimifar, V., Raisi, A., & Aroujalian, A. (2014). Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, *461*, 69–80. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2014.02.012>
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>
- Muppalla, R., Jewrajka, S. K., & Reddy, A. V. R. (2015). Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micropollutants from water. *Separation and Purification Technology*, *143*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.031>
- Nazzal, F. F., & Wiesner, M. R. (1996). Microfiltration of Oil-in-Water Emulsions. *Water Environment Research*. Water Environment Federation. <https://doi.org/10.2307/25044829>
- Nunes, S. P., & Peinemann, K.-V. (Eds.). (2001). *Membrane Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/3527600388>
- Padaki, M., Isloor, A. M., Belavadi, G., & Prabhu, K. N. (2011). Preparation, Characterization and Performance Study of Poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) [PIAM] and Polysulfone [PSf] Composite Membranes before and after Alkali Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(11), 6528–6534. <https://doi.org/10.1021/ie102387n>
- Padaki, M., Isloor, A. M., Nagaraja, K. K., Nagaraja, H. S., & Pattabi, M. (2011). Conversion of microfiltration membrane into nanofiltration membrane by vapour phase deposition of aluminium for desalination application. *Desalination*, *274*(1–3), 177–181. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.02.007>
- Padaki, M., Surya Murali, R., Abdullah, M. S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M. A., ... Ismail, A. F. (2015). Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, *357*, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>

- Park, E., & Barnett, S. M. (2001). OIL/WATER SEPARATION USING NANOFILTRATION MEMBRANE TECHNOLOGY. *Separation Science and Technology*, 36(7), 1527–1542. <https://doi.org/10.1081/SS-100103886>
- Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., & Pouységu, L. (2011). Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(3), 586–621. <https://doi.org/10.1002/anie.201000044>
- Rajasekhar, T., Trinadh, M., Veera Babu, P., Sainath, A. V. S., & Reddy, A. V. R. (2015). Oil-water emulsion separation using ultrafiltration membranes based on novel blends of poly(vinylidene fluoride) and amphiphilic tri-block copolymer containing carboxylic acid functional group. *Journal of Membrane Science*, 481, 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.030>
- Rezvanpour, A., Roostaazad, R., Hesampour, M., Nyström, M., & Ghotbi, C. (2009). Effective factors in the treatment of kerosene–water emulsion by using UF membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1216–1224. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.074>
- Sadeghi, I., Aroujalian, A., Raisi, A., Dabir, B., & Fathizadeh, M. (2013). Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 430, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.051>
- Schrader, M. E., & Loeb, G. I. (Eds.). (1992). *Modern Approaches to Wettability*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6>
- Schultz, T. E. (2005). Get the most out of API separators. *Chemical Engineering*, 112(7), 38–42.
- Shafirin, E. G., & Zisman, W. A. (1960). CONSTITUTIVE RELATIONS IN THE WETTING OF LOW ENERGY SURFACES AND THE THEORY OF THE RETRACTION METHOD OF PREPARING MONOLAYERS ¹. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(5), 519–524. <https://doi.org/10.1021/j100834a002>
- Shin, M., Ryu, J. H., Park, J. P., Kim, K., Yang, J. W., & Lee, H. (2015). DNA/Tannic Acid Hybrid Gel Exhibiting Biodegradability, Extensibility, Tissue Adhesiveness, and Hemostatic Ability. *Advanced Functional Materials*, 25(8), 1270–1278. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403992>
- Si, Y., Fu, Q., Wang, X., Zhu, J., Yu, J., Sun, G., & Ding, B. (2015). Superelastic and Superhydrophobic Nano fiber-Assembled Cellular Aerogels for Effective Separation of Oil / Water Emulsions. *ACS Nano*, 9(4), 3791–3799. <https://doi.org/10.1021/nn506633b>
- Song, Y. Z., Kong, X., Yin, X., Zhang, Y., Sun, C. C., Yuan, J. J., ... Zhu, L. P. (2017). Tannin-inspired superhydrophilic and underwater superoleophobic polypropylene membrane for effective oil/water emulsions separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 585–592.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.023>

- Spreckelsen, R. von. (2015). Simple Contact Angle Measurement using a Smartphone (Advanced Instructions). Retrieved December 20, 2017, from <https://www.youtube.com/watch?v=Y9IJcxBDpzU&index=2&list=PL0Y1dQuO1i9qb kPXgkyGnFia7Nxluzn1>
- Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2006.01.084>
- Vasanth, D., Pugazhenth, G., & Uppaluri, R. (2013). Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes. *Desalination*, 320, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.018>
- Vidiella del Blanco, M., Fischer, E. J., & Cabane, E. (2017). Underwater Superoleophobic Wood Cross Sections for Efficient Oil/Water Separation. *Advanced Materials Interfaces*, 4(21), 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.201700584>
- Wang, B., Liang, W., Guo, Z., & Liu, W. (2015). Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 336–61. <https://doi.org/10.1039/c4cs00220b>
- Wang, C. F., Huang, H. C., & Chen, L. T. (2015). Protonated Melamine Sponge for Effective Oil/Water Separation. *Scientific Reports*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep14294>
- Wang, Z., Jiang, X., Cheng, X., Lau, C. H., & Shao, L. (2015). Mussel-inspired hybrid coatings that transform membrane hydrophobicity into high hydrophilicity and underwater superoleophobicity for oil-in-water emulsion separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(18), 9534–9545. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00894>
- Wenzel, R. N. (1936). RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Whyman, G., Bormashenko, E., & Stein, T. (2008). The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters*, 450(4–6), 355–359. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2007.11.033>
- X.J., F., & Lei, J. (2006). Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.200501961>
- Xue, Z., Wang, S., Lin, L., Chen, L., Liu, M., Feng, L., & Jiang, L. (2011). A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(37), 4270–3. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22039595>
- Yang, H. C., Pi, J. K., Liao, K. J., Huang, H., Wu, Q. Y., Huang, X. J., & Xu, Z. K. (2014). Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation. *ACS Applied Materials and*

- Interfaces*, 6(15), 12566–12572. <https://doi.org/10.1021/am502490j>
- Yi, X. S., Yu, S. L., Shi, W. X., Wang, S., Sun, N., Jin, L. M., & Ma, C. (2013). Estimation of fouling stages in separation of oil/water emulsion using nano-particles Al₂O₃/TiO₂ modified PVDF UF membranes. *Desalination*, 319, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.031>
- Yin, J., & Zhou, J. (2015). Novel polyethersulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with SiO₂-g-(PDMAEMA-co-PDMAPS) and its antifouling performances in oil-in-water emulsion application. *Desalination*, 365, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.017>
- Yong, J., Chen, F., Huo, J., Fang, Y., Yang, Q., Bian, H., ... Hou, X. (2018). Green, Biodegradable, Underwater Superoleophobic Wood Sheet for Efficient Oil/Water Separation. *ACS Omega*, 3(2), 1395–1402. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02064>
- Yuan, T., Meng, J., Hao, T., Wang, Z., & Zhang, Y. (2015). A scalable method toward superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes for effective oil/water emulsion separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(27), 14896–14904. <https://doi.org/10.1021/acami.5b03625>
- Zhu, L., Chen, M., Dong, Y., Tang, C. Y., Huang, A., & Li, L. (2016). A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. *Water Research*, 90, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.035>
- Zhu, Y., Xie, W., Li, J., Xing, T., & Jin, J. (2015). PH-Induced non-fouling membrane for effective separation of oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 477, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.026>
- Zoubeik, M., Ismail, M., Salama, A., & Henni, A. (2017). New Developments in Membrane Technologies Used in the Treatment of Produced Water: A Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2690-0>

ANEXOS

ANEXO 1 - Autorización y resultados pruebas COT membrana polietileno



CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCION DE
 ACREDITACION
 No1305 - 05 DE
 JUNIO DE 2014
 NORMA NTC-
 ISO/IEC 17025

Neiva, 15 de febrero de 2018
 CS-116-18

Señores:
QUIMICA INTEGRADA S.A. QUINSA
 Ciudad de Neiva

**ASUNTO: ENTREGA RESULTADOS DE LABORATORIO SEGÚN ORDEN DE
 SERVICIO N. 1088**

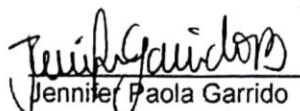
Cordial Saludo:

Por medio de la presente nos permitimos hacer entrega de los resultados pertenecientes a análisis fisicoquímicos de agua, correspondientes al mes de febrero del año 2018; según código de muestra M196.

Dispuestos a resolver cualquier inquietud

Atentamente,

CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA


 Jennifer Paola Garrido
 Directora comercial

**LABORATORIOS DE SUELOS, CONCRETOS, ASFALTOS, ANALISIS CALIDAD DE AGUAS, AIRE. RUIDO
 Y ANALISIS HIDROBIOLÓGICOS**

CARRERA 4 N° 15-44 TEL 8716886 - 8716892 Cel. 3 17 667 29 90 NEIVA - HUILA - COLOMBIA
 WEB: www.construcsuelos.com EMAIL: info@construcsuelos.com - calidad@construcsuelos.com



CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCIÓN DE
 ACREDITACIÓN
 No 1105 - 05 DE
 JUNIO DE 2014
 NORMA NTC-ISO/IEC
 17025

REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO
 AMB-FOR-66

ORDEN DE SERVICIO	4088	ID MUESTRA	M196	FECHA DE MUESTREO	2018-02-07
MUESTRA TOMADA POR	CLIENTE			FECHA DE RECEPCION	2018-02-07
ESTADO DEL INFORME:	PARCIAL	FINAL	X	FECHA DE EMISIÓN	2018-02-14

INFORMACIÓN DEL CLIENTE		INFORMACIÓN DEL MUESTREO	
CLIENTE	QUIMICA INTEGRADA S A QUINSA	TIPO DE MUESTRA	NO ESPECIFICA
NIT	800 078 640-1	PLAN DE MUESTREO	NA
SOLICITADO POR	SILVA CARRERA	PUNTO DE TOMA	EMULSIÓN SIN FILTRAR
DIRECCIÓN	KM 34 VIA NEVA - BOGOTA - AIPE	COORDENADAS	N.R
TELEFONO	(8)8389038	TIPO DE MUESTREO	SIMPLE
CIUDAD	NEVA - HUILA	PROCEDIMIENTO No.	NA

FECHA DE ANALISIS	DESCRIPCIÓN DEL SERVICIO	LMQ	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO	VALORES PERMISIBLES DE LA NORMA QUE APLIQUE
4444 MM DD						
2018-02-10	CARBONO ORGANICO TOTAL	3.5	mg/L	CÁLCULO	339	-

Observaciones:

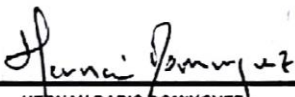

NA: No aplica

NE: No establecido

NR: No registra

LMQ: Límite de cuantificación

Los resultados reportados con asterisco (*) son subcontratados con un laboratorio externo.

 HERNAN DARIO DOMINGUEZ DIRECTOR OPERATIVO	 ALEXANDER VARGAS URBANO QUIMICO ANALISTA
NOTA: ESTE DICTAMEN E INFORME NO PUEDE SER REPRODUCIDO SIN AUTORIZACION DEL LABORATORIO. ESTE RESULTADO ES VALIDO ÚNICA Y EXCLUSIVAMENTE PARA LOS ELEMENTOS ENSAYADOS IDENTIFICADOS	

—FIN DEL REPORTE—



CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCION DE
 ACREDITACION
 No 1304 - 05 DE
 JUNIO DE 2014
 NORMA NTC 100/100
 17025

REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO
 AMB-FOR-68

ORDEN DE SERVICIO	4088	ID MUESTRA	M197	FECHA DE MUESTREO	2018-02-07	
MUESTRA TOMADA POR	CLIENTE			FECHA DE RECEPCION	2018-02-07	
ESTADO DEL INFORME:	PARCIAL		FINAL	X	FECHA DE EMISION	2018-02-14

INFORMACION DEL CLIENTE		INFORMACION DEL MUESTREO	
CLIENTE	QUIMICA INTEGRADA S.A QUINSA	TIPO DE MUESTRA	NO ESPECIFICA
NIT.	800.078.640-1	PLAN DE MUESTREO	N.A
SOLICITADO POR	SILVIA CARRERA	PUNTO DE TOMA	EMULSION FILTRADO
DIRECCION	KM 34 VIA NEIVA - BOGOTA - AIPE	COORDENADAS	N.R
TELEFONO	(8)8389038	TIPO DE MUESTREO	SIMPLE
CIUDAD	NEIVA - HUILA	PROCEDIMIENTO No.	N.A

FECHA DE ANALISIS	DESCRIPCION DEL SERVICIO	LMQ	UNIDADES	METODO	RESULTADO	VALORES PERMISIBLES DE LA NORMA QUE APLIQUE
AAAA MM DD						
2018-02-10	CARBONO ORGANICO TOTAL	3.5	mg/L	CALCULO	139	-

Observaciones:

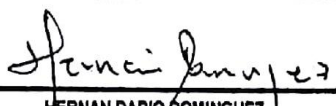

NA: No aplica

NE: No establecido

NR: No registra

LMQ: Límite de cuantificación

Los resultados reportados con asterisco (*) son subcontratados con un laboratorio externo.

 HERNAN DARIO DOMINGUEZ DIRECTOR OPERATIVO	 ALEXANDER VARGAS URBANO QUIMICO ANALISTA
NOTA: ESTE DICTAMEN E INFORME NO PUEDE SER REPRODUCIDO SIN AUTORIZACION DEL LABORATORIO. ESTE RESULTADO ES VALIDO ÚNICA Y EXCLUSIVAMENTE PARA LOS ELEMENTOS ENSAYADOS IDENTIFICADOS	

—FIN DEL REPORTE—

ANEXO 2 - Autorización y resultados pruebas COT membrana escalamiento

CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCION DE
ACREDITACION
No1305 - 05 DE
JUNIO DE 2014
NORMA NTC-
ISO/IEC 17025

Neiva, 3 de mayo de 2018
CS-344-18

Señores:
QUIMICA INTEGRADA S.A QUINSA
Ciudad de Neiva

**ASUNTO: ENTREGA RESULTADOS DE LABORATORIO SEGÚN ORDEN DE
SERVICIO N. 4278**

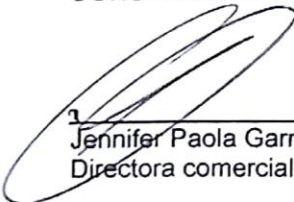
Cordial Saludo:

Por medio de la presente nos permitimos hacer entrega de los resultados pertenecientes a análisis fisicoquímicos de agua, correspondientes al mes de abril del año 2018; según códigos de muestra M497 y M498.

Dispuestos a resolver cualquier inquietud

Atentamente,

CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA



Jennifer Paola Garrido
Directora comercial

**LABORATORIOS DE SUELOS, CONCRETOS, ASFALTOS, ANALISIS CALIDAD DE AGUAS, AIRE. RUIDO
Y ANALISIS HIDROBIOLÓGICOS**

CARRERA 4 N° 15-44 TEL 8716886 - 8716892 Cel. 317 667 29 90 NEIVA - HUILA - COLOMBIA
WEB: www.construcsuelos.com EMAIL: info@construcsuelos.com - calidad@construcsuelos.com



CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCION DE
 ACREDITACION
 No 1705 - 05 DE
 JUNIO DE 2014
 NORMA NTC-ISO/IEC
 17025

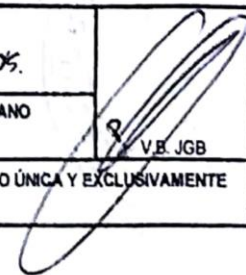
REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO
AMB-FOR-66

ORDEN DE SERVICIO	4278	ID MUESTRA	M497	FECHA DE MUESTREO	2018-04-24
MUESTRA TOMADA POR	CLIENTE			FECHA DE RECEPCION	2018-04-25
ESTADO DEL INFORME:	PARCIAL	FINAL	X	FECHA DE EMISIÓN	2018-05-03

INFORMACIÓN DEL CLIENTE			INFORMACIÓN DEL MUESTREO	
CLIENTE	QUIMICA INTEGRADA S.A QUINSA		TIPO DE MUESTRA	DESCONOCIDA
NIT.	800.078.640-1		PLAN DE MUESTREO	N.A
SOLICITADO POR	CARLOS LOZANO		PUNTO DE TOMA	ANTES DE LA SEPARACIÓN
DIRECCIÓN	KM 34 VIA NEIVA - AIPE- BOGOTA		COORDENADAS	N.R
TELEFONO	(8) 8389038		TIPO DE MUESTREO	SIMPLE
CIUDAD	NEIVA - HUILA		PROCEDIMIENTO No.	N.A

FECHA DE ANÁLISIS	PARÁMETRO	LMQ	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO	VALORES PERMISIBLES SEGÚN LA NORMA QUE APLIQUE
2018-04-26	CARBONO ORGANICO TOTAL (COT)	3,5	mg/L	CALCULO	17522,00	-

NA: No aplica
 NE: No establecido
 NR: No registra
 LR: No registra
 LMQ: Límite de cuantificación
 Los resultados reportados con asterisco (*) son subcontratados con un laboratorio externo.

<i>Hernan Dominguez</i>	<i>Alexander Vargas</i>	
HERNAN DARIO DOMINGUEZ	ALEXANDER VARGAS URBANO	
DIRECTOR OPERATIVO	QUIMICO	
NOTA: ESTE DICTAMEN E INFORME NO PUEDE SER REPRODUCIDO SIN AUTORIZACION DEL LABORATORIO. ESTE RESULTADO ES VALIDO ÚNICA Y EXCLUSIVAMENTE PARA LOS ELEMENTOS ENSAYADOS IDENTIFICADOS		

----FIN DEL REPORTE----



CONSTRUCSUELOS SUMINISTROS LTDA
INGENIERIA - LABORATORIOS - SERVICIOS



RESOLUCION DE
 ACREDITACION
 No 1305 - 05 DE
 JUNIO DE 2014
 NORMA NTC-ISO/IEC
 17025

REPORTE DE ANALISIS DE LABORATORIO
AMB-FOR-66

ORDEN DE SERVICIO	4278	ID MUESTRA	M498	FECHA DE MUESTREO	2018-04-24
MUESTRA TOMADA POR	CLIENTE			FECHA DE RECEPCION	2018-04-25
ESTADO DEL INFORME:	PARCIAL	FINAL	X	FECHA DE EMISIÓN	2018-05-03

INFORMACIÓN DEL CLIENTE		INFORMACIÓN DEL MUESTREO	
CLIENTE	QUIMICA INTEGRADA S.A QUINSA	TIPO DE MUESTRA	DESCONOCIDA
NIT.	800.078.640-1	PLAN DE MUESTREO	N.A
SOLICITADO POR	CARLOS LOZANO	PUNTO DE TOMA	DESPUES DE LA SEPARACIÓN
DIRECCIÓN	KM 34 VIA NEIVA - AIPE- BOGOTA	COORDENADAS	N.R
TELEFONO	(8) 8389038	TIPO DE MUESTREO	SIMPLE
CIUDAD	NEIVA - HUILA	PROCEDIMIENTO No.	N.A

FECHA DE ANÁLISIS	PARÁMETRO	LMQ	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO	VALORES PERMISIBLES SEGÚN LA NORMA QUE APLIQUE
AAAA - MM - DD						
2018-04-26	CARBONO ORGANICO TOTAL (COT)	3,5	mg/L	CALCULO	131,51	-

NA: No aplica
 NE: No establecido
 NR: No registra
 NR: No registra
 LMQ: Límite de cuantificación
 Los resultados reportados con asterisco (*) son subcontratados con un laboratorio externo.

Hernan Dominguez

HERNAN DARIO DOMINGUEZ
 DIRECTOR OPERATIVO

Alexander Vargas

ALEXANDER VARGAS URBANO
 QUIMICO

V.B. JGB

NOTA: ESTE DICTAMEN E INFORME NO PUEDE SER REPRODUCIDO SIN AUTORIZACION DEL LABORATORIO. ESTE RESULTADO ES VALIDO ÚNICA Y EXCLUSIVAMENTE PARA LOS ELEMENTOS ENSAYADOS IDENTIFICADOS

---FIN DEL REPORTE---